

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

Faculté des sciences exactes
Département de chimie
Laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux

THESE de DOCTORAT

Spécialité chimie

Intitulée

Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère

Présentée par : KENANE Abdelbassat

Le 16/12/2020

Devant le jury :

Président	BENTATA Samir	Pr.	Université de M.S. Mascara
Examineur	KHELIL Abdelbasset	Pr.	Université Oran1, Ahmed Ben Bella
Examineur	FERRAHI Mohamed Issam	Pr.	Université Oran1, Ahmed Ben Bella
Examineur	MEGHABAR Rachid	Pr.	Université Oran1, Ahmed Ben Bella
Examineur	REGUIG Bendoukha Abdelkarim	Pr.	Université de M.S. Mascara
Encadreur	YAHIAOUI Ahmed	Pr.	Université de M.S. Mascara
Invité	OANA Rasoga	Dr.CS3	National Institute of Materials Physics Măgurele, Romania

Année Universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur Ahmed YAHIAOUI au sein du Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux (L.C.O.M.M) à l'université Mustapha STAMBOULI de Mascara en collaboration avec l'Institut Nationale de Physique des Matériaux (National Institute of Materials Physics - N.I.M.P) de Bucarest-Roumanie.

Je suis infiniment reconnaissant au Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique d'ALGERIE d'avoir financé mon séjour scientifique dans le cadre du Programme Nationale Exceptionnel (P.N.E).

Monsieur Ahmed YAHIAOUI, Professeur à l'Université Mustapha STAMBOULI de Mascara, est à l'origine de ce travail de recherche. Je veux lui exprimer ma profonde gratitude pour l'encadrement de ce travail de thèse. Je le remercie vivement pour me faire bénéficier de son expérience et ses compétences scientifiques.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Madame HACHEMAOUI Aïcha, Professeur à l'Université Mustapha STAMBOULI de Mascara, directrice de laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux (L.C.O.M.M) d'avoir fourni tout ce qu'il faut pour réaliser cette étude scientifique ainsi que pour ses conseils inestimable.

J'adresse également mes vifs remerciements à Madame Anca Ioana STANCULESCU (Dr.CS1 directrice de recherche au N.I.M.P de Bucarest), Madame Oana RASOGA (Dr.CS3 au N.I.M.P de Bucarest) et Monsieur Aurelian Catalin GALCA (Dr.CS1 directeur de recherche au N.I.M.P de Bucarest) de m'avoir accueilli et de m'avoir aidé à faire des études expérimentales et toutes les analyses et les caractérisations au sein de leur laboratoire.

Je suis infiniment reconnaissant au Professeur BENTATA Samir, Recteur de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider mon jury de thèse en dépit de ses nombreuses occupations.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur REGUIG Bendoukha Abdelkarim, Professeur à l'Université Mustapha STAMBOULI de Mascara, pour avoir accepté d'examiner ce travail ainsi que pour ses conseils inappréciable.

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

- Monsieur KHELIL Abdelbasset, professeur à l'Université Oran1, Ahmed Ben Bella et directeur de Laboratoires de Physique des Couches Minces et des Matériaux pour L'électronique (L.P.C.M.M.E).
- Monsieur FERRAHI Mohamed Issam, professeur à l'Université Oran1, Ahmed Ben Bella.
- Monsieur MEGHABAR Rachid, professeur à l'Université Oran1, Ahmed Ben Bella.

Qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail. Ils trouvent ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur BENKOUIDER Ali Mustapha Professeur à l'Université Mustapha STAMBOULI de Mascara, pour ces conseils précieux.

Enfin, je remercie toute personne qui, de près ou de loin, a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.

DEDICACES

À mes deux ailes dans ma vie, mes chers parents.

À ma famille : ma chère femme Docteur HAMDADA Hadjer et mon cher fils Ismail

Abdelatif.

À mes frères et mes sœurs.

À ma belle-famille

À toute la famille KENANE

À tous mes collègues et mes amis

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette modeste thèse

Table de matière

REMERCIEMENTS	i
DEDICACES	ii
Table de matière	iii
Tableau d'abréviation.....	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
1. Introduction générale	1
Chapitre I.....	5
Rappel Bibliographique	5
1. Introduction et aspects généraux des polymères	5
1.1. Découverte des polymères conducteurs intrinsèques.....	5
1.2. Classification des polymères conducteurs.....	6
2. Synthèse des polymères conducteurs	7
2.1. Structure électronique des polymères conducteurs neutres.....	8
2.2. Dopage des polymères π -conjugués.....	9
2.3. Etude de la polyaniline.....	9
2.3.1. Les dérivés de la polyaniline	12
3. Applications des polymères π -conjugués	13
3.1. Revêtement anticorrosion.....	14
3.2. Diodes électroluminescentes (LED).....	14
3.3. Cellules photovoltaïques	15
4. Généralités sur les argiles.....	16
4.1. Définitions.....	16
4.2. Classification des minéraux argileux	17
4.2.1. Les argiles de type 1/1 (T-O)	17
4.2.2. Les argiles de type 2/1 (T-O-T).....	18
4.3. Propriétés physico-chimique des argiles	20
5. La Montmorillonite	20
5.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	20
5.2. Capacité de gonflement.....	20
5.3. Surface spécifique	21
6. Modification chimique des argiles	21

7. Les nanocomposites	23
7.1. Méthodes de préparation	23
7.2. Le rôle de l'agent compatibilisant	24
7.3. Morphologie des matériaux hybride à matrice polymère.....	24
8. Propriétés des nanocomposites à base d'argile	25
8.1. Propriétés thermiques et la résistance au feu	26
8.2. Propriétés barrières.....	26
9. Conclusion.....	27
Références	28
Chapitre II	35
Matériel et méthodes	35
1. Introduction	35
2. Les réactifs utilisés :	36
3. Traitement de la Montmorillonite	38
4. Description des expériences de synthèse	40
4.1. Synthèse chimique des polymères semi-conducteurs	40
4.2. Synthèse chimique des nanocomposites	42
5. Teste de solubilité	43
6. Techniques de caractérisation	43
6.1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX).....	44
6.1.1. Principe fondamentale.....	44
6.1.2. Instrument d'analyse	45
6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	46
6.2.1. Principe de base de la technique :	46
6.2.2. Appareil d'analyse.....	48
6.3. Diffraction des rayons X (DRX)	49
6.3.1. Théorie de fonctionnement.....	49
6.3.2. Modèle de l'instrument d'analyse	51
6.4. Spectroscopie UV-Vis.....	51
6.4.1. Principe de fonctionnement.....	52
6.4.2. Instrument d'analyse	53
6.5. Le voltamètre cyclique	54
6.5.1. Principe de l'analyse	54
6.5.2. Appareil d'analyse.....	55

6.6. Caractérisation microscopique.....	57
6.6.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
6.6.2. Analyse par microscopie électronique a transmission (MET).....	59
7. Conclusion.....	62
Références.....	63
Chapitre III.....	65
Synthèse et caractérisation des polymères.....	65
1. Introduction.....	65
2. Etude de caractérisation.....	65
2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR).....	66
2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	69
2.3. Analyse voltamètre cyclique.....	71
2.4. Analyse Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
2.5 Teste de solubilité.....	75
3. Conclusion.....	75
Références.....	76
Chapitre IV.....	79
Modification et caractérisations de la montmorillonite.....	79
1. Introduction.....	79
2. Matériau organo-argileux.....	79
3. Traitement de la montmorillonite.....	80
Figure 51: Modification physicochimique de la Mt-brt par des cations Na ⁺ et CTA ⁺ pour obtenir une Mt-Na ⁺ , Mt-CTA ⁺ respectivement. Structure, photo et image optique.....	80
4. Caractérisation des argiles.....	80
4.1. Analyse par la fluorescence des rayons X (FRX).....	80
4.2. Analyse par rayons X a dispersion d'énergie (EDX).....	81
4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR (FTIR-ATR) :.....	82
4.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	87
4.5. Analyse microscopie électronique à balayage (MEB).....	88
4. Conclusion.....	89
Références.....	90
Chapitre V.....	92
Elaboration et caractérisation des nanocomposites.....	92
1. Introduction.....	92

2. Etude de caractérisation	94
2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)	94
2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :	99
2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible	101
2.3. Analyse voltamètre cyclique (CV)	103
2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	106
2.5. Etude par Microscopie électronique a Transmission (MET)	108
2.5 Teste de solubilité.....	112
3. Conclusion.....	112
Références	114
Conclusion générale et perspectives	117
Resumé en arabe	119
Resumé en français	120
Resumé en anglais... ..	121

Tableau d'abréviation

Abréviations	Noms abrégés
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Réflexion Totale Atténuée / Attenuated Total Reflexion
Ag / AgCl	Argent/Chlorure d'argent
ANI	Aniline
Ang	Anglais
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CEC	Capacité d'échange cationique
CV	Cyclique Voltamétrie
CTAB	Cetyltriméthylammonium bromide/ Cetrimonium bromide
CTA ⁺	Cations de Cetrimonium
DEE	Diéthyléther
DMSO	Diméthyle Sulfoxide
DRX/XRD	Diffraction des Rayons X/ X ray Diffraction
E _{pa}	Energie de potentiel anodique
E _{pc}	Energie de potentiel cathodique
E _x	Exemple
FRX/XRF	Fluorescence des rayons X/ X Ray Fluorescence
HCl	Acide chlorhydrique
HClO ₄	Acide perchlorhydrique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital /L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
IRFT-ATR/FTIR-ATR	Infrarouge a Transformée de Fourier en mode ATR/ Fourier Transformation Infrared-ATR
ITO	Indium tinoxide
i _{pa}	Intensité de potentiel anodique
i _{pc}	Intensité de potentiel cathodique
K	Kelvine
LED	Light emitting diodes

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital /L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
M	Molaire
MEB/SEM	Microscopie Electronique à Balayage/ Scanning Electron Microscopy
MET/TEM	Microscopie Electronique a Transmission/ Transmission Electron Microscopy
M1, M2	Monomères 1 et 2
Mt	Montmorillonite
Mt-brt	Montmorillonite-brute
Mt-CTA ⁺	Montmorillonite-CTA ⁺
Mt-Na ⁺	Montmorillonite sodique
NaCl	Chlorure de sodium
NMP	N-Méthyle,2-pyrrolidone
o-ANIS	Ortho-Anisidine
OLED	Organic light emitting diodes
OMt	Montmorillonite organomodifiée
P1, P2, P3	Polymères 1, 2 et 3
PAc	Polyacétylène
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
Poly(o-ANIS)	Poly(o-anisidine)
Poly(o-ANIS-co-ANI)	Poly(o-anisidine-co-aniline)
PPV	Poly(p-phénylène-vinylène)
Redox	Couple oxydant/réducteur
T-O-T	Tétraédrique - octaédrique - tétraédrique
UV-vis	Ultra-Violet-visible
XED/EDX	rayon-X a Energie Dispersive / Energy Dispersive X-ray

Liste des figures

Figure 1: les principaux systèmes des polymères π -conjugués.....	7
Figure 2: Diagramme des orbitales moléculaires (π) du polyacétylène et de ses composés modèles « l'éthylène, le butadiène et l'octatétraène ».....	8
Figure 3: Les principaux états d'oxydation de la polyaniline.....	10
Figure 4: Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques.....	11
Figure 5: les principaux états d'oxydation de la polyaniline.....	12
Figure 6: Dispositifs électroniques ou optoélectroniques à base de polymères conjugués : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques et transistors à effet de champ (de gauche à droite).....	13
Figure 7: Schéma d'une structure diode électroluminescente de type « simple couche ».....	15
Figure 8: Schéma d'une structure diode électroluminescente de type « multicouches ».....	15
Figure 9: Schéma d'une structure de cellule photovoltaïque.....	16
Figure 10: Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la kaolinite).....	18
Figure 11 : Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la Montmorillonite)[63].	19
Figure 12: Mécanisme de modification chimique de la Montmorillonite par tensioactif de type cationique (CTAB).....	22
Figure 13: Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ.....	23
Figure 14: Différentes configurations possibles des matériaux hybrides (Argile/Polymère).	25
Figure 15: Structure et photo de CTAB.....	38
Figure 16: Structures et procédure de traitement sodique de la Mt-brt pour avoir une Mt-Na ⁺ , photos et images optique.....	39
Figure 17: Procédé de modification chimique de la Mt-Na ⁺ par des cations CTA ⁺ pour avoir une Mt-CTA ⁺ . Structure, photo et image optique.....	39
Figure 18: Résumé graphique des étapes de traitement de la montmorillonite.....	40
Figure 19: Structure générale des monomères utilisés, des polymères semi-conducteurs obtenus et résumé graphique des étapes de polymérisation.....	41
Figure 20: Les différentes étapes de synthèse et de filtration des polymères (photos).....	41
Figure 21: Synthèse des nanocomposites par polymérisation in-situ en utilisant la Mt-CTA ⁺ comme dopant. Structure, photo et image optique.....	42
Figure 22: Le procédé de synthèse et de filtration des nanocomposites (résumé graphique et photos).....	43
Figure 23: Processus fondamental de phénomène d'excitation électronique par rayon-x (exemple de l'atome de Brome).....	45
Figure 24: instrument d'analyse FRX.....	46
Figure 25: Schéma de principe de l'analyse par réflexion totale atténuée (ATR).....	48
Figure 26: Appareil FTIR-ATR utilisé.....	49
Figure 27: Diagramme schématique et photo d'un système de diffractomètre de rayon-X [7].	50
Figure 28: appareil de mesure DRX.....	51
Figure 29: schéma récapitulatif d'un échantillon à analyser par UV-vis[9].....	53
Figure 30: Appareil d'analyse ellipsomètre en mode UV-vis.....	54
Figure 31: Voltamogramme générale d'un cycle d'oxydo-réduction.....	55
Figure 32: la cellule électrochimique et les électrodes utilisées.....	56
Figure 33: appareil Voltalab PGZ 100.....	56
Figure 34: principe de l'analyse MEB/EDX (émission d'électron secondaire et d'énergie	57
Figure 35: appareil d'analyse MEB couplé avec l'instrument d'analyse EDX.....	58

Figure 36: principe d'analyse MET.	60
Figure 37: Appareil de caractérisation MET.....	61
Figure 38: Synthèse des polymères semi-conducteurs par polymérisation chimique dans un milieu d'acide chlorhydrique en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant.....	65
Figure 39: Spectre d'absorption infrarouge de PANI dans l'intervalle 3430-2745 cm^{-1} , obtenue en mode ATR.	66
Figure 40: Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de PANI dans l'intervalle	67
Figure 41: Spectre d'absorption FTIR-ATR de Poly (o-ANIS) dans l'intervalle 3430-2745 cm^{-1}	68
Figure 42: Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de Poly (o-ANIS) dans l'intervalle.	68
Figure 43: Spectre d'absorption infrarouge (a) et (b) de la PANI, Poly (o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI) obtenue en mode ATR.	69
Figure 44: Spectre d'absorption UV-vis de (a) PANI, (b) Poly(o-ANIS) et (c) Poly(o-ANIS-co-ANI).	70
Figure 45: schéma récapitulatif des valeurs de l'énergie de gap optique de (a) PANI,	70
Figure 46: Voltamogramme a plusieurs cycles de PANI.....	71
Figure 47: Voltamogramme a plusieurs cycles de Poly(o-ANIS)	72
Figure 48: Voltamogramme a plusieurs cycles de Poly(o-ANIS-co-ANI).....	73
Figure 49: Images MEB de PANI et Poly(o-ANIS).	73
Figure 50: Images MEB de Poly(o-ANIS-co-ANI).	74
Figure 51: Modification physicochimique de la Mt-brt par des cations Na^+ et CTA^+ pour obtenir une Mt- Na^+ , Mt- CTA^+ respectivement. Structure, photo et image optique.....	80
Figure 52: Spectre infrarouge a transformé de fourrier en mode ATR de Mt- CTA^+ et CTAB dans la plage (3733-2670 cm^{-1}).	83
Figure 53: Spectre FTIR-ATR de Mt- CTA^+ et CTAB, tronçon (1500-1442 cm^{-1}).	84
Figure 54: Spectre infrarouge-ATR de Mt-brt, Mt- Na^+ et Mt- CTA^+ dans le tronçon (3733-2670 cm^{-1}).	85
Figure 55: Spectre d'absorption infrarouge de Mt-brt, Mt- Na^+ et Mt- CTA^+ dans l'intervalle (1760-1280 cm^{-1}).	85
Figure 56: Spectre infrarouge a transformé de fourrier de Mt-brt, Mt- Na^+	86
Figure 57: Diffractogrammes DRX de Mt-brt, Mt- Na^+ et Mt- CTA^+	87
Figure 58: images MEB de (a) Mt-brt, (b) Mt- Na^+ et (c) Mt- CTA^+	89
Figure 59: Structure générale de la montmorillonite organomodifiée, les monomères utilisés et les matériaux hybrides obtenus par polymérisation in-situ.	93
Figure 60: Spectres d'absorptions infrarouges de (a, b) PANI, Poly(o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI), (c, d) CTAB et Mt- CTA^+ , (e, f) PANI / Mt- CTA^+ , Poly(o-ANIS) / Mt- CTA^+	95
Figure 61: Spectre d'absorption infrarouge des nanocomposites synthétisés tronçon (3683-3010 cm^{-1}).	96
Figure 62: Spectre d'absorption FTIR-ATR des nanocomposites élaborés dans la plage (3005-2670 cm^{-1}).	97
Figure 63: Spectre FTIR-ATR des matériaux hybrides élaborés dans l'intervalle (1630-1140 cm^{-1}).	98
Figure 64: Spectre d'absorption infrarouge des nanocomposites dans la section (1200-660 cm^{-1}).	99
Figure 65: Spectre de diffraction des rayons X de (a) PANI/Mt- CTA^+ , (b) poly(o-ANIS)/Mt- CTA^+ et (c) poly (o-ANIS-co-ANI)/Mt- CTA^+	100
Figure 66: Spectre d'absorption UV-vis des nanocomposites (a) PANI/Mt- CTA^+ , (b) Poly(o-ANIS)/Mt- CTA^+ , (c) Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt- CTA^+ et des polymères.	102
Figure 67: schéma récapitulatif des valeurs de l'énergie de gap optique de (a) PANI/Mt- CTA^+ , (b) Poly(o-ANIS) /Mt- CTA^+ et (c) Poly(o-ANIS-co-ANI) /Mt- CTA^+	102
Figure 68: Voltamogramme a plusieurs cycles de PANI/Mt- CTA^+	104

Figure 69: Voltamogramme a plusieurs cycles de poly(o-ANIS)/Mt-CTA ⁺	105
Figure 70: Voltamogramme a plusieurs cycles de poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA ⁺	106
Figure 71: Images MEB de (a)Mt-CTA ⁺ , (b)PANI/Mt-CTA ⁺ , (c) Poly(o-ANIS)/Mt-CTA ⁺	107
Figure 72: Images MET de PANI/Mt-CTA ⁺ (A, B et C) et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).	109
Figure 73: Images MET de Poly(o-ANIS)/Mt-CTA ⁺ a différentes résolutions (A, B et C) et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).....	110
Figure 74: Images MET de Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA ⁺ (A,B et C)et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).	111

Liste des tableaux

Tableau 1: Domaines d’application des polymères π -conjugués.....	13
Tableau 2 : les paramètres physicochimiques des monomères.....	36
Tableau 3: Teste de solubilité des polymères semi-conducteurs synthétisés	75
Tableau 4: Composition élémentaire de la montmorillonite brute, sodique et organomodifiée.	81
Tableau 5: Constituants de l'argile déterminés par EDX et exprimés en « % » de poids atomique.....	82
Tableau 6: angles de diffractions et distances interfoliaires $d_{(001)}$ des différents états de la montmorillonite.	88
Tableau 7: l’augmentation des distances interfoliaires d_{001} des différents matériaux hybrides élaborés par rapport à Mt-CTA ⁺	101
Tableau 8: Teste de solubilité des matériaux hybrides synthétisés.....	112

1. Introduction générale

Riche en mutations socioéconomiques et technologiques, la période actuelle laisse entrevoir une véritable explosion des matériaux destinés au monde de l'énergie et en particulier des énergies renouvelables. La recherche et les études portant sur des matériaux de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs fonctions sont avancées. Ainsi, les industries de l'énergie, de l'automobile et l'industrie pharmaceutique recherchent non seulement des matériaux barrières et transparents, mais également des matériaux interactifs (intelligents/actifs).

Vers la fin du 20^{ème} siècle, les polymères conducteurs ont attirés l'attention de la communauté scientifique, ils sont considérés comme des matériaux révolutionnaires grâce à leur légèreté, leurs résistances, leur faible cout de fabrication [1], et leur facilité de transformation. Ils sont réputés par rapport aux autres matériaux par le fait qu'ils ne conduire pas le courant électrique et qu'ils sont utilisés du fait pour isoler les fils électriques ordinaires.

L'électronique organique a été développée grâce aux travaux de recherche menés au cours des années 70 par Alan Heeger, Hideki Shirakawa et Alan MacDiarmid qui ont été récompensés par l'obtention du prix Nobel en chimie en 2000 [2,3]. Ils ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir un conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « un métal synthétique », à la suite des travaux sur le polyacétylène, les recherches portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères électroniquement actifs [4].

Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications, d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre, et d'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport de charge dans les polymères conjugués.

De nombreux polymères conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés émergeant de l'électronique plastique [5]. Parmi ceux-là, la polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de production, de son dopage facile, de son aisée mise en œuvre, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout pour ses propriétés optoélectroniques importantes. De plus, les nouvelles directives environnementales obligent les industriels à mettre en conformité leurs produits en matière de compatibilité écologique. Dans cette optique, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) semblent être des bons candidats pour allier à la fois les propriétés mécaniques des plastiques et les

propriétés électriques des métaux. Ses caractéristiques métalliques ont été mises en évidence par *Lee et al*, [6].

Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides (organiques-inorganiques). Ces matériaux couvrent un éventail allant des matériaux à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique par contre ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence proches des polymères. Les matériaux hybrides sont très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie Verte" et autant plus, ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux fonctionnels [7].

L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites rend ce domaine d'étude dynamique et en perpétuelle évolution, mais il reste encore limité à quelques types de matériaux. Ces matériaux à matrice polymère et à renforts d'argile sont peu coûteux et constitueraient des candidats idéals pour des nano-renforts. En outre, les processus de leur mise en forme sont largement maîtrisés. Ce qui explique leur développement par rapport à leurs "cousins" à matrice céramique ou métallique.

Au cours des différentes études, il est apparu que le contrôle de la structure aux différents échantillons de la macromolécule, était nécessaire pour améliorer leurs propriétés de transport électronique.

Dans cette étude, notre choix est tourné vers l'aniline (ANI) et l'ortho-anisidine (o-ANIS) dont nous avons tenté de synthétiser des nouvelles molécules dopées par un acide et par des argiles modifiées, en vue d'obtenir le meilleur compromis entre la stabilité, la résistivité thermique, la solubilité et la conductivité avec moindre coût.

Ces polymères peuvent être produits par polymérisation cationique, dans laquelle un catalyseur acide tel que les acides de Brønsted sont employés dont leur élimination totale est difficile, dans ce cas l'utilisation de catalyseur écologique tel que la montmorillonite modifiée est imposée. De plus la montmorillonite semble être le porteur de charge idéale pour l'élaboration de nanocomposites aux propriétés sollicitées.

L'objectif de notre travail est de développer de nouveaux matériaux hybrides avec différents rapports molaires de monomères par polymérisation chimique in-situ et d'en étudier les conséquences sur leurs propriétés aussi bien physico-chimiques qu'optoélectroniques.

Le présent travail comporte cinq grands chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre relate une étude bibliographique qui débutera par présentation générale des polymères conducteurs, en s'attachant plus particulièrement sur la polyaniline et ensuite sur les applications technologiques de ce polymère. Dans le même chapitre nous présenterons un rappel bibliographique sur les argiles et les nanocomposites.

Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale, notamment le mode opératoire, matériels et méthodes utilisées aux fins de la synthèse des polymères semi-conducteurs et matériaux hybrides ainsi que les techniques d'analyses employées le long de ce travail.

Le troisième chapitre rassemble la synthèse et la caractérisation des polymères conducteurs à base d'aniline et/ou o-anisidine dans un milieu d'acide chlorhydrique, dont la partie analyse s'attache sur les différentes techniques de caractérisations structurales des polymères qui nous permettrons d'étudier notamment leurs propriétés optiques, électriques et de déterminer leurs différentes performances.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties, dans la première nous aborderons le traitement physicochimique de la montmorillonite, dont la modification chimique était faite par un surfactant d'ammonium quaternaire qui est le Cetrimonium bromide (CTAB). Dans ce cas, la montmorillonite modifiée par le CTAB (Mt-CTA⁺) était utilisée comme un dopant pour obtenir des matériaux hybrides (polymères/Mt-CTA⁺). La deuxième partie est basée sur des caractérisations physicochimiques de la montmorillonite traitée.

Le dernier chapitre est réparti en deux volets, le premier est consacré à la synthèse in-situ des nanocomposites conducteurs : polyaniline, poly (o-anisidine) et poly (o-anisidine-co-aniline) intercalé dans l'espace d'argile modifiée. Dans le deuxième volet nous présentons les résultats d'analyses et les discussions des matériaux hybrides synthétisés.

En conclusion, le bilan de ce travail sera avancé ainsi que quelques perspectives.

Références

- [1] R. Payerne, “Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs,” Thèse de doctorat Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2004.
- [2] A. J. Heeger, “Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 4–5, pp. 247–267, 2001.
- [3] H. Shirakawa, “The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers,” *Reports Prog. Polym. Phys. Japan*, vol. 1, no. 4–5, pp. 281–286, 2001.
- [4] H. Saidi, “Elaboration et Caractérisations de Structures Hybrides à Base de P3HT: Application aux Cellules Photovoltaïques,” Thèse de doctorat Université de MONASTIR, 2017.
- [5] S. R. Forrest, “The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic,” *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [6] K. Lee, S. Cho, H. P. Sung, A. J. Heeger, C. W. Lee, and S. H. Lee, “Metallic transport in polyaniline,” *Nature*, vol. 441, no. 1, pp. 65–68, 2006.
- [7] U. Wienhold and U. Westerwelle, “New routes to sol-gel systems,” *Eur. Coatings J.*, vol. 49, no. 7–8, 2006.

Chapitre I

Rappel Bibliographique

1. Introduction et aspects généraux des polymères

En langage de chimie, les polymères (matières plastiques) sont des éléments constitués de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements covalents répétés d'un même motif qui s'appelle monomère. A la différence des matériaux conducteurs (le métal), les polymères ne peuvent pas conduire le courant électrique, mais peuvent être utilisés comme diélectriques ou isolants. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Parmi les polymères on trouve :

(i) Les thermoplastiques qui ont la propriété de devenir malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en œuvre, (ii) Les thermodurcissables qui ont la propriété de durcir sous l'action de la chaleur ou par l'ajout d'un additif, (iii) Les élastomères qui ont la propriété de se déformer de manière réversible.

1.1. Découverte des polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons à travers la matrice polymère.

Les polymères π -conjugués sont connus depuis longtemps, mais ont été initialement très peu étudiés. Il y avait plusieurs raisons à ce manque d'intérêt. En particulier, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, ce qui empêchait leur étude et application en solution, en raison d'une mise en œuvre problématique.

Néanmoins, la continuité des recherches ont permis d'améliorer les propriétés physicochimiques, la structure et le caractère électronique [1].

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux à base de polymères qui possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymère conducteur ».

Le développement des polymères conjugués a commencé au début des années 70 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3 \text{S/cm}$) pour le polynitrure de soufre

$[(-S=N-) x]$. Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui a proposé rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

En 1974 le chimiste Hideki Shirakawa, de l'Université Metropolitan de Tokyo au Japon, a découvert le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC). Suite à cette expérience est née une étroite collaboration entre Hideki Shirakawa, le chimiste Alan G. MacDiarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats-Unis. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des PCI.

En 1977, ils découvrent que la conductivité des films autosupportés de trans-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes [2,3] et élucident les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Cette découverte majeure marque le début des 'métaux synthétiques' et est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie [4-6].

En 1990, Richard FRIEND met une empreinte importante dans les avancées technologiques des polymères conjugués. Il a réussi à réaliser une diode électroluminescente dans laquelle la couche active semi-conductrice était constituée de poly(*p*-phénylène-vinylène) PPV dans son état neutre [7]. A partir de cette date, les projets de recherche concernant l'utilisation des polymères et d'oligomères conjugués comme matériaux semi-conducteurs dans « les dispositifs électroniques de type organique » ont été renforcés.

Dans les dernières décennies, une vive recherche s'est développée sur les polymères π -conjugués à l'état dopé (conducteur) et à l'état non-dopé (semi-conducteur), surtout pour l'amélioration de leur solubilité, leur mise en œuvre par voie thermique et en solution, leur structure supramoléculaire tout en conservant leurs propriétés de semi-conducteur ou conducteur. Dans leur forme neutre, les polymères conjugués sont des semi-conducteurs qui peuvent être convertis en conducteur par un dopage. En générale, le dopage est de nature redox, cependant dans certains cas, tel que la polyaniline, un dopage de type *p* acido-basique (BRONSTED, LEWIS) est également possible.

1.2. Classification des polymères conducteurs

La majorité des polymères conducteurs appartient à la classe des polymères π -conjugués, ce sont des polymères qui possèdent une structure alternée de liaisons simples et doubles (système π - σ - π) entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes moléculaires.

les polymères conducteurs conjugués peuvent être classifiés en différentes familles (**Figure 1**) comme ; les systèmes polyéniques, les dispositifs aromatiques, les structures hétérocycliques aromatiques et les systèmes mixtes (ex. aromatiques-vinyléniques) *etc...* [8].

On peut indiquer que les structures π -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être étoilées ou en réseaux tridimensionnels [9,10].

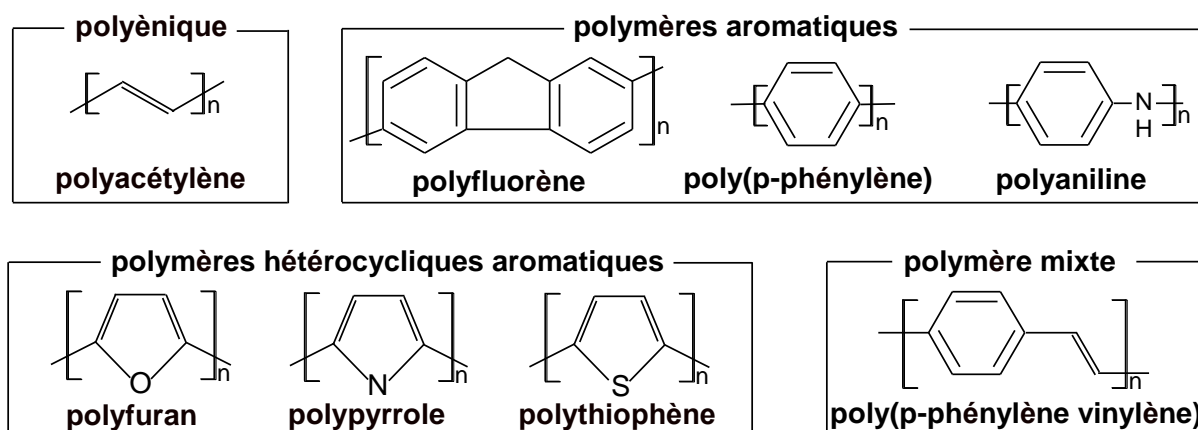


Figure 1: les principaux systèmes des polymères π -conjugués.

Une conséquence importante de cette structure π -conjuguée, qui induit une rigidité significative de la chaîne, est que les polymères π -conjugués non substitués peuvent être modifiés chimiquement par un greffage des groupements fonctionnels solubles ou par la synthèse des copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés électrique.

2. Synthèse des polymères conducteurs

La synthèse des polymères π -conjugués est variée et dépend de la famille de polymère et la nature de monomère. Les polymères conducteurs sont généralement synthétisés à partir de monomères qui convient, les trois principales méthodes de polymérisation sont : polymérisation oxydante [11], polymérisation par addition [12], polycondensation [13].

A leurs tours, les monomères peuvent être aussi synthétisés en utilisant différentes méthodes selon la nature de l'unité centrale et les substituants choisis. Mais aujourd'hui, un grand nombre de monomères et monomères fonctionnalisées (les aromatiques, les hétérocycliques aromatiques et leurs dérivés *etc...*) sont accessibles commercialement et on se limite généralement à des réactions de couplage ou de substitution sur ces produits. Dans la présente thèse, nous allons nous concentrer sur la synthèse des polymères et nanocomposites à base d'aniline et/ou ortho-anisidine, présentée par la suite.

2.1. Structure électronique des polymères conducteurs neutres

Dans les polymères π -conjugués, les interactions entre les orbitaux p des atomes constituant la chaîne polymère mènent à l'apparition des orbitales moléculaires liantes (π) et antiliantes (π^*) caractérisés par des niveaux énergétiques, ces derniers peuvent être présentés sous forme d'une structure en bande.

La différence d'énergie entre le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) et le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) diminue avec l'augmentation du nombre de motif de répétition.

La structure en bandes des polymères conjugués ressemble à celle des semi-conducteurs intrinsèques possédant une bande de valence remplie et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite, appelée « band gap », ou « gap »

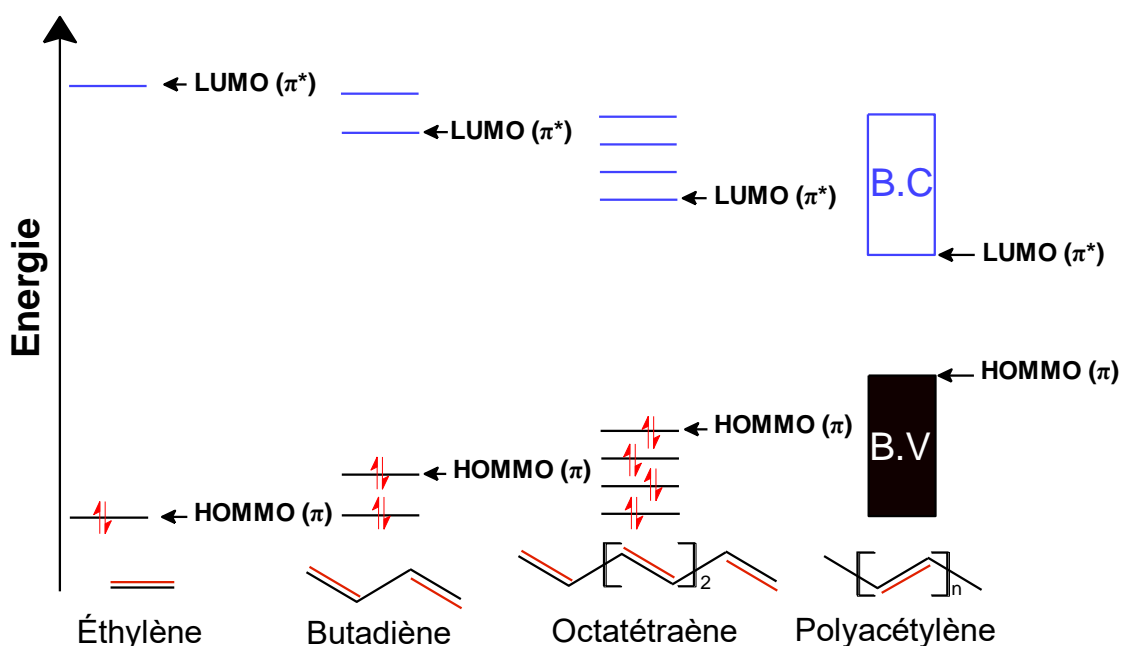


Figure 2: Diagramme des orbitales moléculaires (π) du polyacétylène et de ses composés modèles « l'éthylène, le butadiène et l'octatétraène ».

Les propriétés électroniques du polymère (la valeur du gap, positions de niveaux HOMO et LUMO) peuvent être fortement changer par la modification chimique de la structure du polymère notamment lors du greffage de groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs qui modifient la densité électronique de la structure π -conjuguée. Cependant ce genre de modification sur les polymères π -conjugués n'a pas à ce jour permis d'obtenir un métal synthétique. C'est donc l'ajout de charge qui permet d'obtenir de fortes conductivités.

En conclusion, les propriétés électroniques peuvent être modulées en faisant varier la structure chimique du polymère.

2.2. Dopage des polymères π -conjugués

En chimie des polymères, le dopage en vue de l'obtention des polymères conducteur peut se résumer en réactions d'oxydoréductions et dans certains cas en réactions acido-basiques.

Le dopage *redox* peut alors être de type n (réaction de réduction) ou de type p (réaction d'oxydation) selon les charges introduites négatives ou positives transformant les chaînes en polyanions ou polycations respectivement.

Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement en utilisant un réducteur ou un oxydant convenable accompagné d'un contre-ion, soit électro-chimiquement par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'une solution électrolytique qui assure l'électroneutralité du système.

Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage *redox* des polymères organiques est réversible. Lorsqu'une charge se déplace sur une chaîne polymère (dopage), elle en modifie la structure énergétique qui provoque alors un mouvement des charges et ainsi de suite [14].

2.3. Etude de la polyaniline

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante soit par voie chimique ou électrochimique [15,16], à partir de l'aniline (monomère). Bien qu'un grand nombre d'agents d'oxydations aient été testés, le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) reste toujours le plus utilisé. Selon le degré d'oxydation des atomes d'azote, la PANI existe sous différents états d'oxydation (**Figure 3**), les 3 états principaux formes sont :

- la leucoéméraldine : c'est l'état la plus réduit de la PANI (100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine), elle est sous forme d'un solide blanc qui s'oxyde à l'air.
- l'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine, c'est la forme stable de la PANI.
- la pernigraniline : un solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

La polyaniline est un semi-conducteur sous la forme éméraldine base dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV par Vignolo *et al.* [17], valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées

expérimentalement, de l'ordre de 2,0 eV [18-21].

Sous sa forme émeraude sel, la PANI est un matériau conducteur qui peut être obtenu par dopage *redox* à partir de la forme leucoéméraudine lors de réactions d'oxydation chimiques ou électrochimiques.

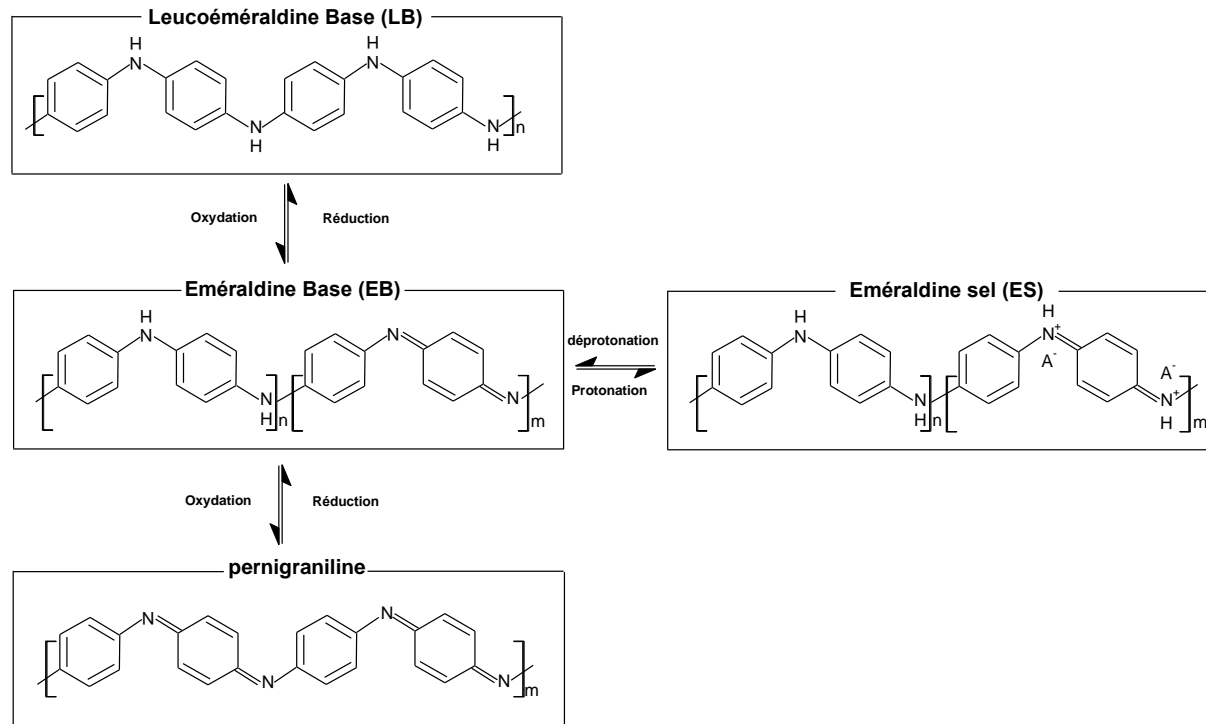


Figure 3: Les principaux états d'oxydation de la polyaniline.

Différemment aux autres polymères aromatiques, la PANI présente la particularité par la présence des atomes d'azote qui permettent l'obtention de la forme émeraude sel, soit par oxydation de la forme leucoéméraudine base (dopage type p) par un acide de Lewis [22-24] ou par une simple protonation de la forme émeraude base par un acide de Brønsted [14]. Dans ce cas, les porteurs de charge peuvent être des polarons ou des bipolarons. Différentes études expérimentales (notamment par spectroscopie RPE qui permet de mettre en évidence les polarons pourvus d'un spin) [25] et théoriques [17] convergent vers le fait qu'à faible taux de dopage, les polarons dominent et que la compétition entre les deux types de porteurs de charge augmente avec le taux de dopage [26]. Cependant même à fort taux de dopage, le transport électronique dans la PANI dopée demeure majoritairement attribué aux polarons, dont la répartition est décrite comme un réseau polaronique avec une délocalisation plus ou moins étendue des porteurs de charges [27-28].

Le dopage protonique conduit à une forte souplesse de PANI car un grand nombre de réactions peut être envisagé à partir du moment où les chaînes polymères présentent plusieurs

sites fonctionnels. Lorsque la PANI a subi un dopage par des acides inorganiques comme H_2SO_4 ou HCl la structure obtenue est infusibles et insolubles dans les solvants usuels.

Afin d'améliorer la solubilité de la PANI dopée elle doit être greffées par des groupements pendants alkyles et alkoxy ou par des réactions de copolymérisation [29], ainsi possible par l'ajout d'un dérivé d'aniline [30]. La solubilité fut en effet améliorée mais les propriétés de transport électronique demeurèrent médiocres [31].

En gardant le squelette σ , le processus de dopage entraîne différents changements dans la structure de PANI notamment le système π -conjugué, dans cette état instable, les chaînes cherchent l'équilibre structurale, elles se réarrangent ainsi en raison de l'insertion des contre-ions, et l'ordre de certaines liaisons diminue, influençant les propriétés vibrationnelles du système qui peuvent être caractérisé par spectroscopie Raman ou infrarouge. Sous l'influence de dopage, les états énergétiques créés peuvent être étudiées par la spectroscopie UV-visible.

On peut également citer le cas des PANI auto-dopées (**Figure 4**), dans ce cas des groupements dopants notamment les acides sulfoniques [32], phosphoniques [33] ou boroniques [34] peuvent être greffées sur les chaînes de polyaniline. La PANI autodopée s'offre une solubilité meilleure avec l'avantage d'être soluble dans l'eau [35], et surtout reste conductrice sur une large gamme de pH. La différence entre la PANI auto-dopée et dopée par un dopant extérieur est que la première série reste dopées jusqu'aux des pH très basiques alors que la deuxième se dédope vers des pH de 4~5.

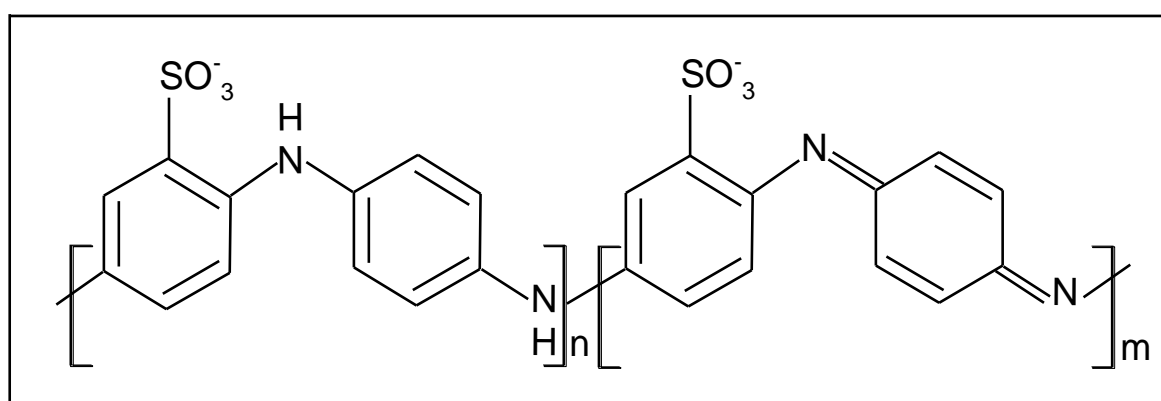


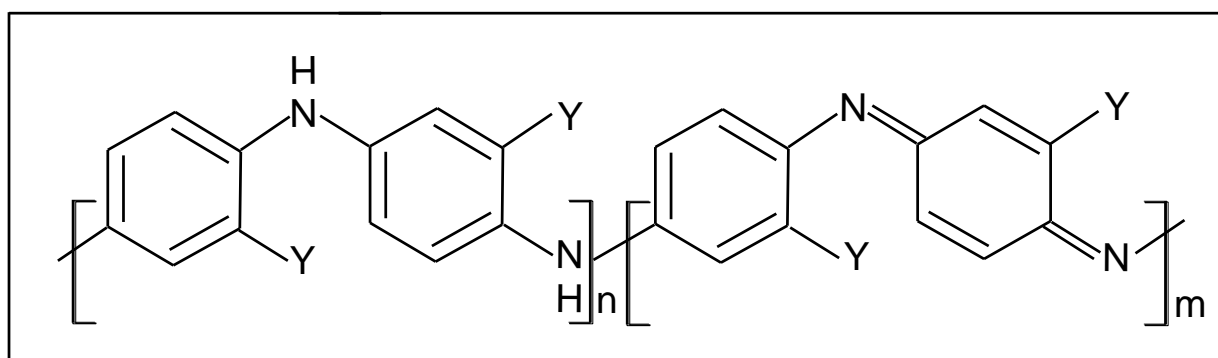
Figure 4: Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques.

Finalement, les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais

également au solvant utilisé, au mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants.

2.3.1. Les dérivés de la polyaniline

Les structures en chaîne des polymères obtenus par polymérisation des dérivés de l'aniline, qui ne diffèrent que par la position du groupe latéral (comme l'ortho-toluidine et la méta-toluidine), semblent être presque identiques indépendamment si la polymérisation est chimique ou électrochimique [36,37]. De petites différences sont causées principalement par le fait que, dans le cas des anilines o-substituées, l'une des positions « ortho » est bloquée, cette situation diminue le pourcentage de couplage « ortho » indésirable qui conduit par conséquent à une structure plus ordonnée avec un rendement de polymérisation important. Les anilines para-substituées ne polymérisent pas [38], car l'étape de propagation est bloquée par le substituant "para" ; dans ce cas la formation d'oligomères est observée.



Y = -CH₃; -CH₂CH₃; -OCH₃; *etc.*

Figure 5: les principaux états d'oxydation de la polyaniline.

Les propriétés des polymères obtenus dépendent principalement du type et de la taille du substituant. Une amélioration de la solubilisation était l'un des principaux objectifs de cette recherche, de sorte que les groupes méthoxy relativement flexibles ont été choisis.

Il est noté que la polymérisation de monomères avec un groupe latéral volumineux améliore la solubilité, mais diminue considérablement le poids moléculaire. Il convient de souligner que les méthodes de synthèses (chimique et électrochimiques) de polyaniline alkylés et alkoxyés substitués sont généralement les mêmes que pour la polyaniline non substitués.

En outre, il a été démontré que le mécanisme de polymérisation de l'aniline et de ses dérivés cycliques est analogue [38,39].

3. Applications des polymères π -conjugués

Les polymères π -conjugués est considéré comme l'ensemble des polymères conducteurs à l'état neutre ou dopé, seul ou mélangé avec d'autre polymères conventionnels, permettent d'accéder à toute propriétés électroniques, de l'isolant au conducteur qu'ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faible coût, combinée à une grande flexibilité.

Les applications des polymères π -conjugués notamment en électronique plastique sont ces dernières années de plus en plus nombreuses [40-42], que ce soit en tant que semi-conducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (**Tableau 1**).

Tableau 1: Domaines d'application des polymères π -conjugués

Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur)	Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères	Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur)
-Matériaux électrostatiques -Adhésifs conducteurs -Blindage électromagnétique -Revêtements antistatiques -Peintures conductrices -Matrices polymères pour catalyse hétérogène	-Électrochromisme -Nerfs, muscles artificiels - Capteurs chimiques, -Biochimiques, thermiques -Batteries rechargeables	-Électronique moléculaire et organique (ex. FET, PV) -Displays électriques (ex. LED) -Membranes d'échange d'ions -Câble haute tension à isolation synthétique

A l'état non-dopé, ils constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques. A ce stade ils peuvent remplacer ces derniers dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques [43], des transistors à effet de champ [44-45], les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [46] notamment pour réaliser des écrans souples [47] (**Figure 6**).

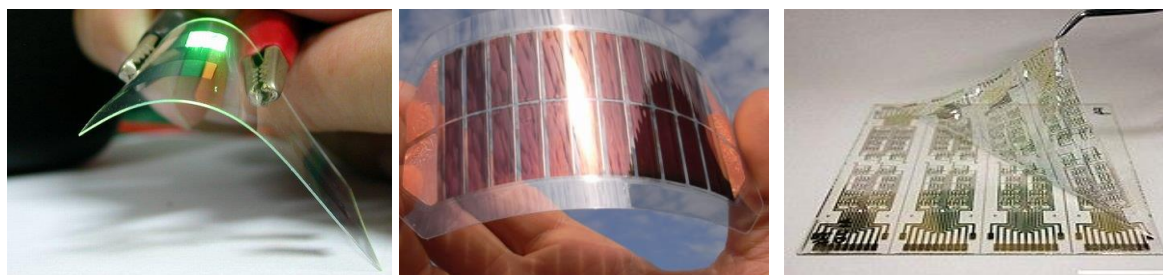


Figure 6: Dispositifs électroniques ou optoélectroniques à base de polymères conjugués : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques et transistors à effet de champ (de gauche à droite).

A l'état dopé, les polymères conjugués peuvent être appliqués en électronique plastique comme constituant des circuits [48] et diverses électrodes (anode transparente dans les OLED et cathode dans les condensateurs électrolytiques) [49,50]. Ainsi, ils entrent dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion [51], ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique [52]. Nous allons présenter quelques applications qui sont potentiellement intéressantes pour les polymères conducteurs et les matériaux hybrides, (sujet de cette thèse). Plus particulièrement, il s'agit des applications dans les revêtements anticorrosifs et en optoélectroniques.

3.1. Revêtement anticorrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui-même réduit. En effet, les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs, pour cela la propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier par un dépôt d'une couche de polymère qui va créer une barrière entre le métal et le milieu extérieur.

L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [51]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI en solution (à l'état Eméraldine Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures (une passivation) et la PANI-EB réduite en Leucoéméraldine Base (LEB). Par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air, la PANI revient alors à son état Eméraldine Base stable en gardant la formation et la stabilité de la couche oxydante [53].

3.2. Diodes électroluminescentes (LED)

Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Certains polymères conjugués ont été utilisés dans l'élaboration des LEDs [54,55] (ex : PPV, poly(thiophène)[56] ou poly(fluorène) [57]) par l'utilisation des capacités électriques des polymères à émettre de la lumière suite à une excitation électrique. Le cas le plus simple d'une diode (diode simple couche), est celle formée par une couche de matériau organique semi-conducteur prise en sandwich par deux électrodes généralement un métal (cathode) et ITO (anode).

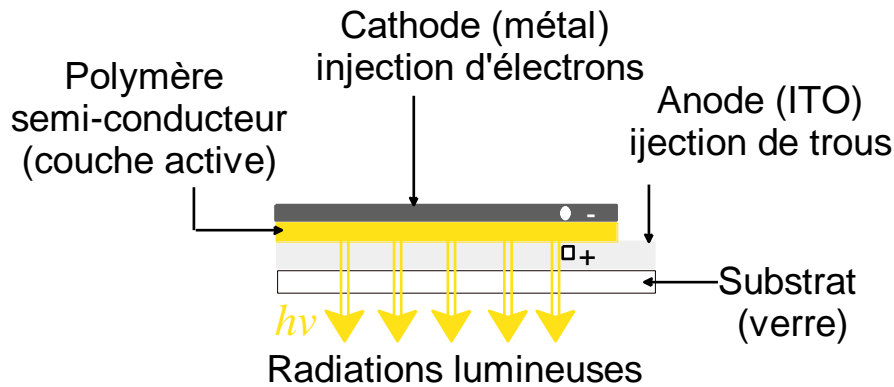


Figure 7: Schéma d'une structure diode électroluminescente de type « simple couche ».

A cause de obstacles énergétiques à franchir pour injecter des charges (ions) et de la faible mobilité des porteurs de charges, des dispositifs à couches multiples ont été développés [58], il y a des couches transporteuses d'électrons et de trous supplémentaires qui séparent la couche émettrice des électrodes et l'Anode.

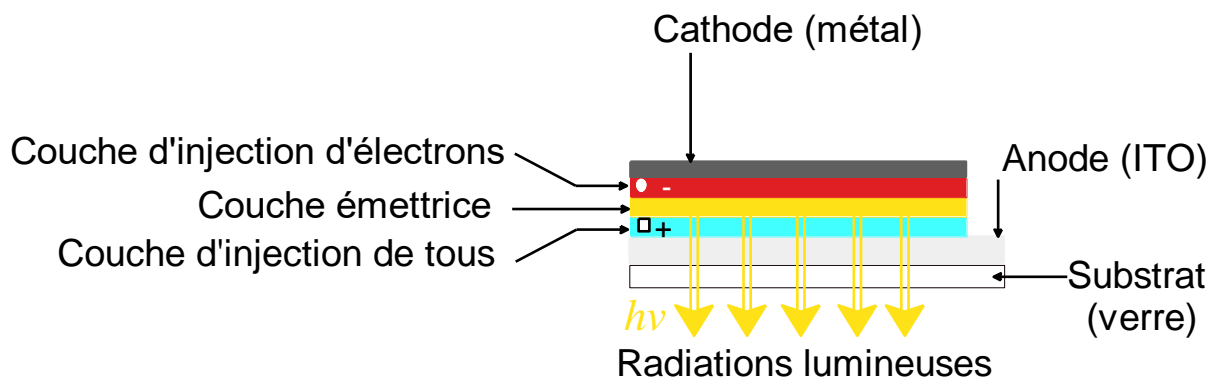


Figure 8: Schéma d'une structure diode électroluminescente de type « multicouches ».

3.3. Cellules photovoltaïques

A l'inverse de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Brièvement on peut décrire les étapes de fonctionnement d'une cellule comme suit :

- La réception et l'absorption des rayonnements.
- La création d'un exciton suivie par sa diffusion et dissociation.
- La séparation des porteurs de charges et le transport aux électrodes.
- Collection des charges dans le circuit extérieur sous forme de courant

Dans le cas des polymères semi-conducteurs, ce phénomène est un peu compliqué car il faut intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères [59]. Les électrons alors peuvent être excités par des photons en passant d'HOMO à LUMO.

Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique (**Figure 2**). Pour assurer le bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque de type organique, il faut que le semi-conducteur utilisé doive posséder un large intervalle d'absorption, afin d'absorber le maximum d'énergie de la lumière solaire, il est aussi nécessaire de limiter la recombinaison des charges photo induites.

Finalement, la mobilité des porteurs de charges est un facteur important pour leur transport rapide vers les électrodes afin d'améliorer les performances électriques des cellules.

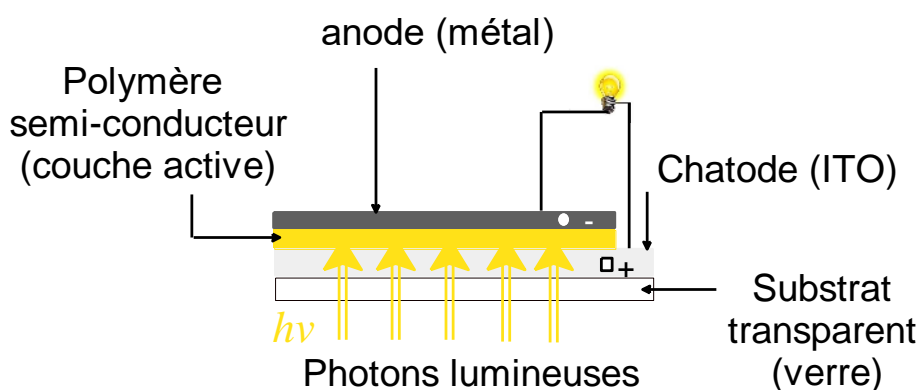


Figure 9: Schéma d'une structure de cellule photovoltaïque.

4. Généralités sur les argiles

4.1. Définitions

Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. En tant que matière première brute provenant d'une roche sédimentaire, l'argile est donc un mélange d'une formation rocheuse granulométrique comprenant des particules minérales et d'impuretés cristallines de composition infiniment diverse, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

Leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout la capacité d'échange cationique dans l'espace interfoliaires, ont justifié l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde.

Les cations forment l'argile « cations compensateurs », sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [60,61].

4.2. Classification des minéraux argileux

La classification des argiles est basée sur des notions structurales de nombre de couches octaédriques dont les sites sont occupés par de l'aluminium notée « O » et tétraédriques dont les sites sont occupés par du silicium notée « T » constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont généralement séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés.

Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des interactions de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche « O » et les atomes d'oxygène de la couche « T » du feuillet adjacent. L'ensemble « feuillet/espace interfoliaire » est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle de différentes argiles minérales.

4.2.1. Les argiles de type 1/1 (T-O)

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique. La distance basale est de l'ordre de 7\AA . Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (**Figure 10**) [61,62]. Dans le cas de la kaolinite, les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène, assure la cohésion entre les unités élémentaires.

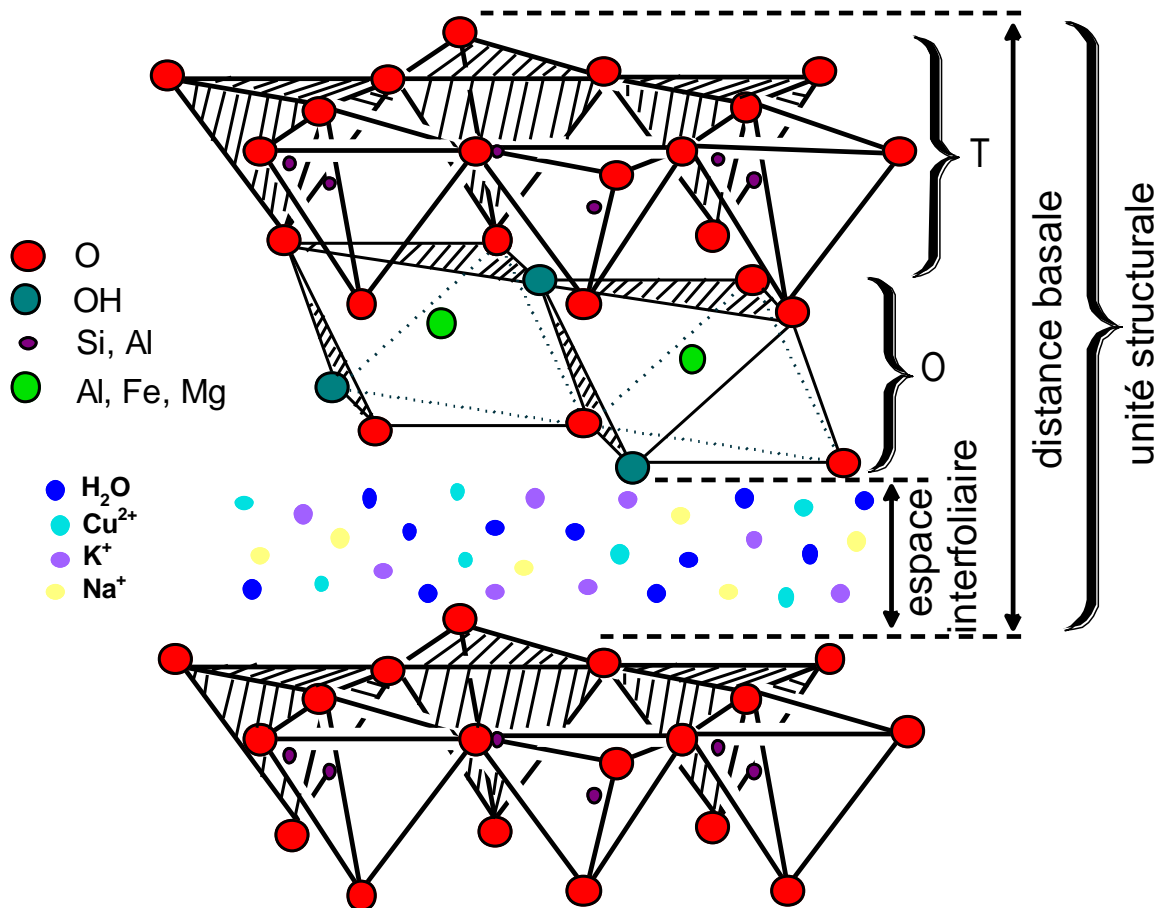


Figure 10: Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la kaolinite).

4.2.2. Les argiles de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des argiles minérales de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques séparés par une couche octaédrique (**Figure 11**).

L'empilement et le décalage des feuillets élémentaires ainsi que la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin fait l'objet de la divergence entre des nombreux minéraux argileux et groupe de minéraux argileux, comme par exemple la substitution partielle de silicium par l'aluminium et l'aluminium par le magnésium dans un réseau cristallin.

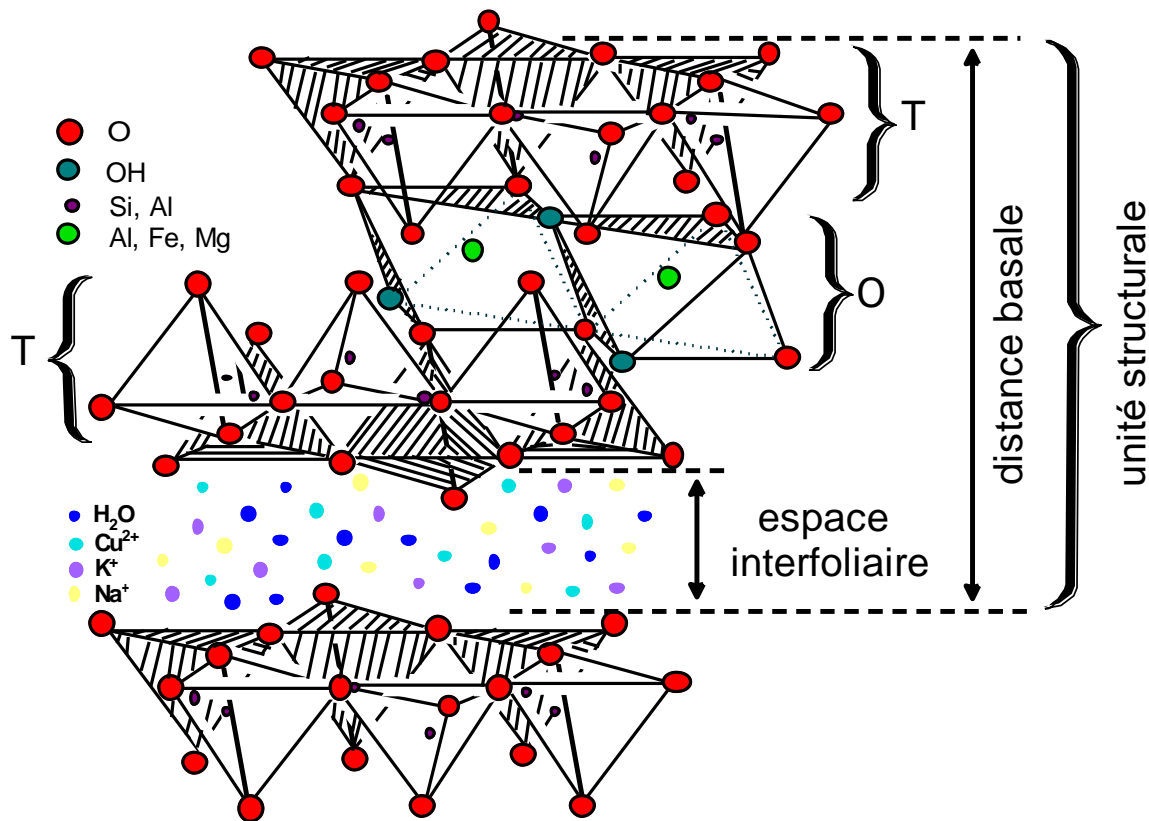


Figure 11 : Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la Montmorillonite)[63].

Les unités élémentaires restent en cohérence les uns aux autres sous l'effet des interactions électrostatiques, des forces de Van der Waals ainsi que de la formation des liaisons hydrogènes. La substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), conduit à la formation de charges non compensées entre les feuillets. L'état des charges du réseau est déséquilibré, alors une neutralité électrique sera nécessaire sous l'intervention des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , *etc...*) [64], dans ce cas la pénétration des molécules H_2O entre les feuillets en les écartant est très facile du fait que les minéraux ayant de faibles charges électriques et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'un faible pont d'attraction entre les feuillets. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles (l'opération d'échange cationique) avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

4.3. Propriétés physico-chimique des argiles

Les minéraux argileux peuvent être classés selon des propriétés suivantes :

- La surface spécifique
- La capacité d'adsorption d'eau
- La charge de leurs surfaces
- La structure microscopique
- La capacité d'échanges ioniques
- Le pouvoir de gonflement dans des milieux aqueux et organiques
- La possibilité de greffage des molécules organique

5. La Montmorillonite

La Montmorillonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

5.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte l'opération de la substitution isomorphe partielle des ions dans la couche octaédrique et tétraédrique des atomes, provoquant un déficit en charge du feuillet qui est équilibré par la présence des cations compensateurs [64]. Les faibles interactions (liaison de Van der Waals) entre les feuillets sont affaiblies encore plus sous la présence des molécules d'eau ce qui permet le mouvement réversible des cations compensateurs qui ont échangé avec des cations des solutions mises en contact avec l'argile par l'opération d'échange cationique.

5.2. Capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus remarquables de la montmorillonite est son pouvoir d'être gonflé dans un milieu aqueux. La structure cristallographique et l'interaction très faible créée entre les feuillets par les ions compensateurs vont entraîner une forte réactivité avec l'eau, l'argile va avoir un caractère hydrophile, ce qui conduit à une importante capacité de gonflement qui est un paramètre clef pour la dispersion d'argile dans les matrices organiques [65]. Il faut distinguer le gonflement interfoliaire du gonflement inter-particulaire, le premier mode est indépendant du type d'argile, puisque l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des feuillets d'argile mais bien entre elles [66]. Contrairement, le gonflement interfoliaire est très dépendant du type d'argile.

5.3. Surface spécifique

La surface spécifique de l'argile minérale est augmentée sous l'effet de la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Contrairement aux argiles de type T-O, la montmorillonite qui à une capacité de gonflement élevé présente une surface spécifique interne importante, fournit par chaque feuillet faisant partie du réseau.

La montmorillonite présente une surface spécifique d'environ 800 m²/g, avec 750 m²/g pour les feuillets internes et 50 m²/g pour les feuillets externes. Les smectites présentent alors une surface spécifique largement supérieure à celles des autres groupes d'argiles, ce qui en fait les candidates idéales pour la réalisation de nanocomposites [67].

6. Modification chimique des argiles

Comme le but est de disperser la montmorillonite (Mt) de caractère hydrophile dans une matrice polymère hydrophobe, il est nécessaire de leur faire subir une modification chimique.

Pour cela, des agents comptabilisant de type tensioactif vont intervenir pour remplacer les cations compensateurs [68]. Leur structure particulière, d'une tête hydrophile et une queue lipophile, fait l'objet de la combinaison entre les deux parties incompatibles (argile/polymère), dont la partie hydrophile se liera facilement à l'argile, tandis que la partie hydrophobe présentera une certaine affinité avec la matrice polymère.

Les agents tensioactifs les plus couramment utilisés pour la modification hydrophobe d'argile sont des sels à base d'ammonium, qui sont des dérivés des ions (NH₄⁺) [69].

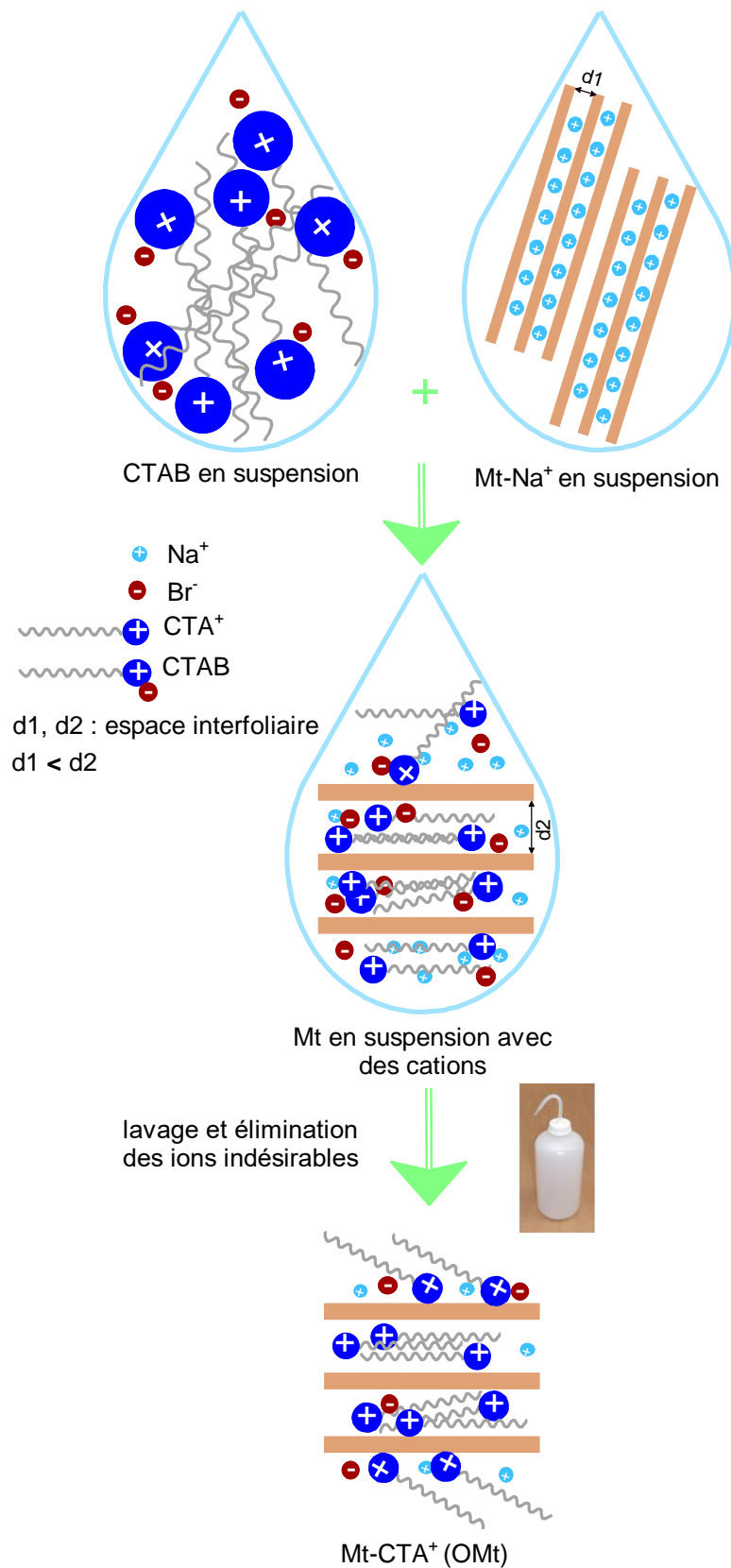


Figure 12: Mécanisme de modification chimique de la Montmorillonite par tensioactif de type cationique (CTAB).

7. Les nanocomposites

Les nanocomposites polymères/argile (matériaux hybrides) sont des systèmes à deux phases, qui consistent en une matrice polymère et des nanocharges dispersées dans la matrice. Les charges inorganiques les plus fréquemment utilisées dans les nanocomposites polymères appartiennent à une famille de phyllosilicates 2:1, qui ont une structure de silicate en feuille. La montmorillonite, l'hectorite et la vermiculite sont parmi les charges les plus couramment utilisées dans les nanocomposites polymère-argile [70].

7.1. Méthodes de préparation

Les matériaux hybrides à matrice polymère renforcé par une argile modifier peuvent être élaborés par différents méthodes comme par exemple : la voie solvant (polymérisation en solution) [71], Polymérisation in-situ [72], mélange à l'état fondu [73].

La préparation d'un nanocomposite nécessite une bonne dispersion du silicate stratifié dans la matrice polymère à l'échelle nanométrique. Dans la présente étude, le matériau hybride est synthétisé par la polymérisation in-situ. Cette méthode consiste tout d'abord à mélanger une suspension d'argile modifiée avec le monomère en solution (**Figure13**). Ensuite, il s'agit d'agiter le mélange jusqu'à la dispersion des molécules de monomère dans l'espace interfoliaire, par la suite une étape d'amorçage est nécessaire pour une réaction de polymérisation à l'intérieur de l'argile modifier.

Cette méthode a été utilisée par *Usuki et al.* (1992) dans une étude sur la dispersion d'argile lamellaire dans la solution de l' ϵ -caprolactame, cette étude a été effectuée au centre de recherche de Toyota [67].

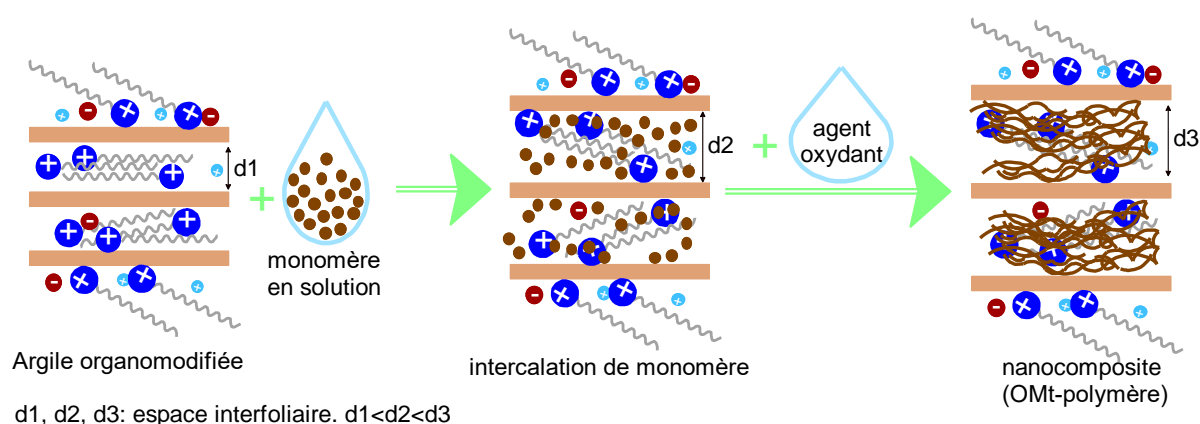


Figure 13: Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ.

7.2. Le rôle de l'agent compatibilisant

Comme expliqué précédemment, les argiles lamellaires, avant d'être utilisées dans l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère, subissent un traitement cationique (H^+ , Na^+ , Cu^{2+} etc...) par voie chimique qui permet de leur conférer un caractère organophile. Cela permet non seulement d'élargir l'espace interfoliaire, mais également de faciliter la dispersion des unités structurales d'argile dans la matrice polymère. Dans les matrices polaires, ce traitement suffit, comme par exemple dans l'élaboration des nanocomposites à base de nylon par la montmorillonite sodique [74].

Toutefois, dans les composés apolaires ou à faible polarité, comme par exemple le propylène, le pyrrole ou l'aniline, le simple traitement de surface des argiles ne suffit pas, il ne permet d'obtenir qu'une structure partiellement intercalée. Pour cela un traitement chimique « revêtement » par un surfactant « tensioactif » comme ceux à base de sels d'ammoniums, aide à améliorer la compatibilité et donc à fournir une forte interaction interfaciale entre l'argile et les chaînes de polymère, contribuant ainsi à un bon renforcement et donc à de bonnes propriétés physicochimiques. Dans ce cadre, des recherches ont été effectuées dans l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère par une argile organomodifiée [75-77].

7.3. Morphologie des matériaux hybride à matrice polymère

Une fois la synthèse est cessée, les feuillets d'argile peuvent prendre plusieurs configurations au sein de la matrice polymère. L'objectif étant l'obtention d'une structure (Mt/polymère) la plus compatible possible, pour cela, des interactions polymère/surfactant/charge est nécessaire. Une structure « exfolier » de matériau hybride est produite, lorsque le procédé permet de séparer de manière individuelle chaque feuillet d'argile, du fait de la taille (diamètre) des agrégats de polymères qui se forme dans l'espace interfoliaire (**Figure 14 a**). C'est avec cette structure que l'on obtient un renfort maximal d'argile, du fait de la forte interaction entre le polymère et feuillets d'argile.

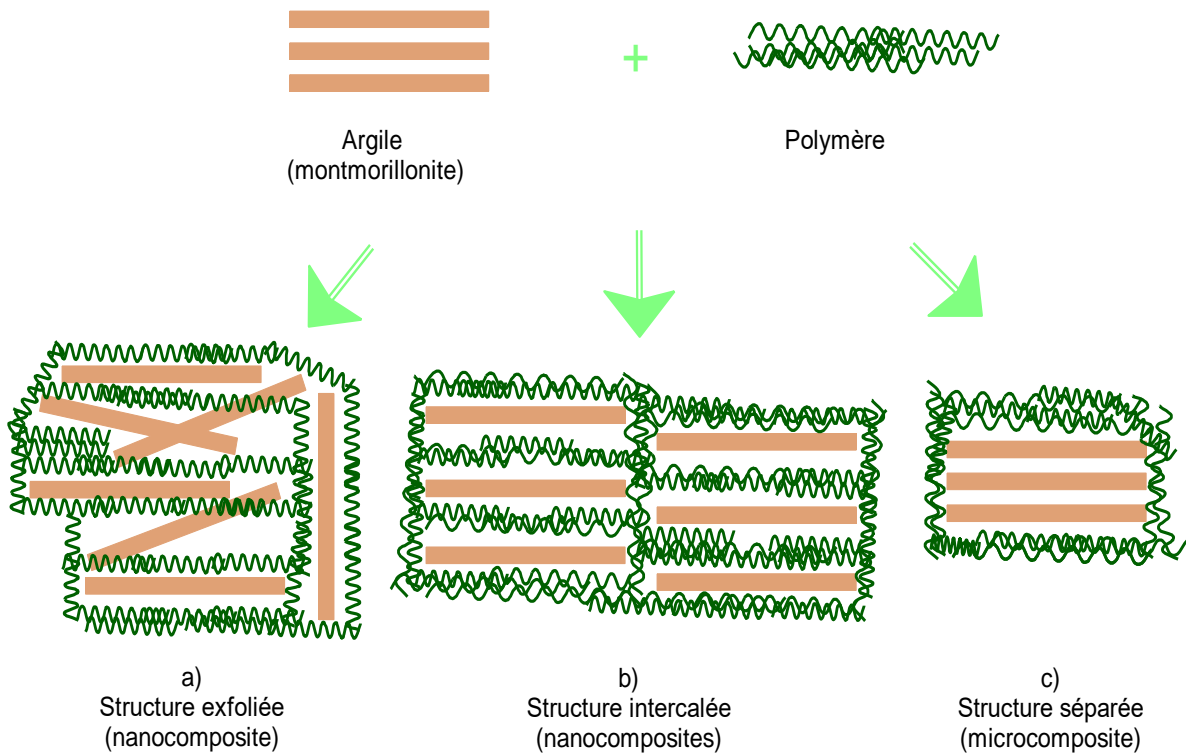


Figure 14: Différentes configurations possibles des matériaux hybrides (Argile/Polymère).

Au contraire, lorsque le procédé de mélange ne permet pas au monomère ou polymère de pénétrer à l'intérieur de l'argile, on obtient un matériau à phases séparées, avec une structure dite « microcomposite » et un renfort limité, du fait de la faible surface de contact argile/polymère créée (**Figure 14 c**).

Une structure « intercalée » dite aussi structure nanocomposite, lorsqu'une ou plusieurs chaînes polymères parviennent à pénétrer entre les feuillets d'argile et à augmenter les distances interfoliaires sans détruire le réseau lamellaire de l'argile (**Figure 14 b**).

En fin, ces configurations sont théoriques et, en réalité, on obtiendra un mélange de ces trois états surtout dans les procédés non contrôlés. Ces différentes structures vont nécessiter une caractérisation multi-échelle de l'état de dispersion, en combinant différentes techniques d'analyses qui seront présentées dans la présente étude.

8. Propriétés des nanocomposites à base d'argile

L'incorporation des nano-charges d'argile dans une matrice polymère conduit à l'amélioration de certaines propriétés par rapport aux matrices polymères pures, notamment les propriétés thermiques et de résistance au feu, ainsi que les propriétés barrières, ce qui a permis leur mise en œuvre via des applications potentielles dans différents domaines.

8.1. Propriétés thermiques et la résistance au feu

Le comportement thermique d'un échantillon, polymérisé in-situ en présence de montmorillonite est comparé à celui d'une matrice polymère pur par analyse thermogravimétrique (ATG). *Chengcheng. Yu et al* ont étudié l'effet de la montmorillonite sur les propriétés thermiques de polystyrène, cette étude montre que le polystyrène renforcé par la montmorillonite organomodifiée (OMt) présente une température de dégradation de 33° C supérieur par rapport à celle de la matrice polymère pur [78]. *Yuhai. Wang et al* utilisent la OMt comme agent retardateur de combustion de poly (butylène succinate) [79].

Ces améliorations seraient dues à la mobilité thermique réduite des chaînes polymères lorsqu'elles se trouvent dans l'espace interfoliaire de l'argile. Ces résultats sont toutefois à prendre avec précaution parce que les différences états de dégradation peuvent provenir de multiples facteurs, notamment de la vitesse de chauffe, de l'atmosphère sous laquelle est effectuée la mesure, mais également de la morphologie de l'échantillon, c'est pour quoi, une analyse à température constante est nécessaire pour compléter ces résultats.

8.2. Propriétés barrières

Ces dernières années, un certain nombre de nouvelles technologies de pointe ont été émergé pour améliorer les propriétés barrières des films polymères. L'un d'eux est le nanocomposite à matrice polymère. Ces nouveaux matériaux contiennent des quantités relativement faibles (généralement environ de 5% en poids) de renfort lamellaire de taille nanométrique. Par exemple dans le secteur alimentaire, la propriété barrière à la vapeur d'eau fournie par les films nanocomposites est un facteur clé pour déterminer leurs performances [70]. *Risse et al* ont étudié les propriétés barrières d'un nanocomposite à base de « poly(acide lactique)/poly(butadiène succinate)/OMt » sur la perméabilité de la vapeur d'eau et l'O₂, ils ont trouvés qu'une quantité de 7% en poids d'OMt peuvent réduit jusqu'au 40% et 50% de la perméabilité d'O₂ et de la vapeur d'eau respectivement [80].

9. Conclusion

En guise de feuille de route de la problématique des matériaux hybrides élaborés par polymérisation in-situ, ce premier chapitre consiste à énoncer des généralités sur la chimie des matériaux, principalement les polymères π -conjugués, les argiles lamellaires et l'état de combinaison entre la matrice polymère et le renfort nano-charge (OMt).

Des méthodes d'élaboration, des propriétés physicochimiques ainsi que des applications sont aussi présentées dans le contexte ci-dessus. Les réactions chimiques mises en jeu impliquent trois mécanismes clés ; l'hydrolyse, l'intercalation et l'oxydation chimique. Ces réactions dépendent de plusieurs facteurs (la concentration, le pH, la taille moléculaire, la nature du précurseur et l'aspect cristallographique des nano-charges utilisés, *etc...*). Toutefois, il est nécessaire d'en maîtriser les différents paramètres : vitesse de rotation, temps et température de réaction. Il est en effet très difficile de prédire la structure du matériau composite à cause des fortes interactions entre chaque lamelle d'argile, mais lorsque ce procédé est maîtrisé, de très bonnes propriétés en résultent du fait de la combinaison entre les propriétés physicochimiques de la matrice polymère et la forte surface spécifique de matériau argileux.

Références

- [1] J. Cornil and J. -L Brédas, "Nature of the optical transitions in charged oligothiophenes," *Adv. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 295–297, 1995.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [3] M. Audenaert, G. Gusman, and R. Deltour, "Electrical conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 12, pp. 7380–7382, 1977.
- [4] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 4–5, pp. 247–267, 2001.
- [5] A. G. Mac Diarmid, "'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)," *Chem. Int. Ed*, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001.
- [6] H. Shirakawa, "The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers," *Reports Prog. Polym. Phys. Japan*, vol. 1, no. 4–5, pp. 281–286, 2001.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, pp. 539–541, 1990.
- [8] C. Querner, "Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures π -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI," Thèse de doctorat Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2005.
- [9] B. Pépin-Donat, A. Viallat, E. Rebourt, and J. Bras, "New class of conducting polymers: fully conjugated gels of poly(octylthiophene)," *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1506–1509, 1999.
- [10] J. Bras, S. Guillerez, and B. Pépin-Donat, "Preparation of conjugated gels of regioregular HT sexi(3-n-octylthiophene) and related star molecules," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 2372–2384, 2000.
- [11] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, and M. Nechtschein, "The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 24, no. 3, pp. 193–201, 1988.
- [12] H. Behniafar, A. Alinia, and M. Yazdi, "Aniline/Ag⁺ to Polyaniline/Ag Nanocomposite in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate and Phenylene Diamine," *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 2, pp. 253–256, 2015.
- [13] T. Yamamoto, "Synthesis of π -conjugated polymers by organometallic

- polycondensation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 5, pp. 431–455, 2010.
- [14] S. MARTINS, “TETRA- ET POLY(ANILINE) DOPEES PAR DES ACIDES N-ALCANESULFONIQUES: STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES,” Thèse de doctorat Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2007.
- [15] P. Rannou, “Poly (aniline): synthèse, mise en oeuvre et vieillissement,” Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 1998.
- [16] R. Payerne, “Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs,” Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2004.
- [17] P. Vignolo, R. Farchioni, and G. Grosso, “Tight-binding effective Hamiltonians for the electronic states of polyaniline chains,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 223, no. 3, pp. 853–866, 2001.
- [18] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, “Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films,” *Synth. Met.*, vol. 32, no. 3, pp. 263–281, 1989.
- [19] R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, and H. J. Ye, “Spectroscopy and defect states in polyaniline,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 8, pp. 5202–5213, 1990.
- [20] Y. Cao, “Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms,” *Synth. Met.*, vol. 35, no. 3, pp. 319–332, 1990.
- [21] M. Scully and M. C. Petty, “OPTICAL PROPERTIES OF POLYANILINE THIN FILMS,” *Synth. Met.*, vol. 57, pp. 183–187, 1993.
- [22] I. Kulszewicz-Bajer, A. Proń, J. Abramowicz, C. Jeandey, J. L. Oddou, and J. W. Sobczak, “Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 552–556, 1999.
- [23] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, A. Bedel, J. L. Oddou, C. Jeandey, and A. Pron, “Lewis acid doped polyaniline. Part II: Spectroscopic studies of emeraldine base and emeraldine hydrochloride complexation with FeCl₃,” *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 744–749, 2000.
- [24] O. P. Dimitriev, “Doping of polyaniline by transition metal salts: Effect of metal cation on the film morphology,” *Synthetic Metals*, vol. 142, no. 1–3, pp. 299–303, 2004.
- [25] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, F. Genoud, and J. P. Travers, “New insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques,” *Synth. Met.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 193–196, 2005.

- [26] M. E. Jozefowicz *et al.*, “Multiple lattice phases and polaron-lattice spinless-defect competition in polyaniline,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 17, pp. 12958–12961, 1989.
- [27] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, and L. Forro, “Hopping in disordered conducting polymers,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 8, pp. 5196–5203, 1994.
- [28] R. Farchioni, P. Vignolo, and G. Grosso, “Transport properties of emeraldine salts: the nature of the metallic state,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 23, pp. 15705–15713, 1999.
- [29] J. Stejskal *et al.*, “Polyaniline Cryogels Supported with Poly(vinyl alcohol): Soft and Conducting,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 3, pp. 972–978, 2017.
- [30] M. Neetika, J. Rajni, P. K. Singh, B. Bhattacharya, V. Singh, and S. K. Tomar, “Synthesis and properties of polyaniline, poly(o -anisidine), and poly[aniline-co-(o -anisidine)] using potassium iodate oxidizing agent,” *High Perform. Polym.*, vol. 29, no. 3, pp. 266–271, 2017.
- [31] S. B. Kondawar, M. J. Hedau, V. A. Tabhane, S. P. Dongre, U. B. Mahatme, and R. A. Mondal, “Final Reading STUDIES ON CHEMICALLY SYNTHESIZED DOPED POLY(O-ANISIDINE) AND COPOLY{ANILINE-(O-ANISIDINE)},” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 20, no. 23, pp. 1461–1470, 2006.
- [32] J. Yue and A. J. Epstein, “Synthesis of Self-Doped Conducting Polyaniline,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 7, pp. 2800–2801, 1990.
- [33] T. Amaya, Y. Abe, Y. Inada, and T. Hirao, “Synthesis of self-doped conducting polyaniline bearing phosphonic acid,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 29, pp. 3976–3978, 2014.
- [34] N. Plesu, A. Kellenberger, I. Taranu, B. O. Taranu, and I. Popa, “Impedimetric detection of dopamine on poly(3-aminophenylboronic acid) modified skeleton nickel electrodes,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 5, pp. 772–778, 2013.
- [35] W. Yin and E. Ruckenstein, “Water-soluble self-doped conducting polyaniline copolymer,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 4, pp. 1129–1131, 2000.
- [36] M. Leclerc, J. Guay, and L. H. Dao, “Synthesis and Characterization of Poly(alkylanilines),” *Macromolecules*, vol. 22, no. 2, pp. 649–653, 1989.
- [37] Y. Wei, J. Tian, A. G. MacDiarmid, J. G. Masters, A. L. Smith, and D. Li, “Preparation and conductivities of fullerene-doped polyanilines,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 6, no. 7, pp. 603–604, 1993.
- [38] M. Leclerc, J. Guay, and L. H. Dao, “Synthesis and properties of electrochromic polymers from toluidines,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 251, no. 1, pp. 21–29, 1988.

- [39] L. R. Sharma, A. K. Manchanda, G. Singh, and R. S. Verma, "Cyclic voltammetry of aromatic amines in aqueous and non-aqueous media," *Electrochim. Acta*, vol. 27, no. 2, pp. 223–233, 1982.
- [40] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehbi, and A. Zeinert, "Synthesis and characterization of poly(pyrrole- co -2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solar cells applications," *Polym. Polym. Compos.*, 2019.
- [41] J. Huang, "Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers," *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 15–27, 2006.
- [42] K. Kawata, S. N. Gan, D. T. C. Ang, K. P. Sambasevam, S. W. Phang, and N. Kuramoto, "Preparation of polyaniline/TiO₂ nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application," *Polym. Compos.*, vol. 34, no. 11, pp. 1884–1891, Nov. 2013.
- [43] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, and I. A. Hussein, "Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 550–561, 2016.
- [44] M. Ashizawa, Y. Zheng, H. Tran, and Z. Bao, "Intrinsically stretchable conjugated polymer semiconductors in field effect transistors," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 100, p. 101181, 2019.
- [45] Peter J. Diemer, Angela F. Harper, Muhammad R. Niazi, Anthony J. Petty II, John E. Anthony, Aram Amassian, and Oana D. Jurchescu, "Laser-Printed Organic Thin-Film Transistors," vol. 1700167, pp. 1–9, 2017.
- [46] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, and S.-T. Wu, "Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives," *Light Sci. Appl.*, vol. 7, no. 3, pp. 17168–17168, 2018.
- [47] S. Choi *et al.*, "Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [48] H. Sirringhaus and T. Shimoda, "Inkjet Printing of Functional Materials," *MRS Bull.*, vol. 28, no. 11, pp. 802–806, 2003.
- [49] B. Zhang, Z. Xie, Y. Wang, and Y. Cheng, "Synthesis and Electroluminescence of a Conjugated Polymer with Thermally Activated Delayed Fluorescence," *Macromolecules*, vol. 49, no. 11, pp. 4373–4377, 2016.
- [50] F. Estrany, E. Armelin, and D. David, "Towards sustainable solid-state supercapacitors: electroactive conducting polymers combined with biohydrogels," *J.*

- Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 5, pp. 1792–1805, 2016.
- [51] Adhikari, Arindam Karpoomath, Rajshekhar Radha, S Singh, Shammi Kumar Mutthukannan, R Bharate, Gahininath Vijayan, M, “Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline,” *High Perform. Polym.*, vol. 30, no. 2, pp. 181–191, 2018.
- [52] W. He, J. Li, J. Tian, H. Jing, and Y. Li, “Characteristics and Properties of Wood / Polyaniline Electromagnetic Shielding Composites Synthesized via In Situ Polymerization,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 2, pp. 537–543, 2018.
- [53] P. M. Raotole, P. Koinkar, B. Joshi, and S. R. Patil, “Corrosion protective poly(aniline-co-o-anisidine) coatings on mild steel,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 757–766, 2015.
- [54] Soyeong Ahn, Min-Ho Park, Su-Hun Jeong, Young-Hoon Kim, Jinwoo Park, Sungjin Kim, Hobeom Kim, Himchan Cho, Christoph Wolf, Mingyuan Pei, Hoichang Yang, and Tae-Woo Lee, “Fine Control of Perovskite Crystallization and Reducing Luminescence Quenching Using Self-Doped Polyaniline Hole Injection Layer for Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 1–10, 2019.
- [55] K. P. Bhuvana, R. Joseph Bensingh, M. Abdul Kader, and S. K. Nayak, “Polymer light emitting diodes: Materials, technology and device,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 17, pp. 1784–1800, 2018.
- [56] I. Farjamtalab and R. Sabbaghi-Nadooshan, “Current density of anodes, recombination rate and luminance in MEH-PPV, MDMO-PPV, and P3HT polymers in polymer light-emitting diodes,” *Polym. Sci. - Ser. A*, vol. 58, no. 5, pp. 726–731, 2016.
- [57] S. P. Mucur, C. Kök, H. Bilgili, B. Canımurbey, and S. Koyuncu, “Conventional and inverted organic light emitting diodes based on bright green emissive polyfluorene derivatives,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 151, pp. 101–107, 2018.
- [58] F. Mariano, AP caricato, G accorsi., “White multi-layered polymer light emitting diode through matrix assisted pulsed laser evaporation,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 32, pp. 7667–7674, 2016.
- [59] N. Sedighi-Darjani, A. R. Modarresi-Alam, M. Noroozifar, and M. S. Hadavi, “Single-layer solar cell based on nanostructure of polyaniline on fluorine-doped tin oxide: a simple, low-cost and efficient FTO | n-PANI | Al cell,” *J. Iran Chem. Soc.*, vol. 15, no. 4, pp. 967–980, Apr. 2018.
- [60] O. BOURAS, “Proprietes Adsorbantes D’Argiles Pontees Organophiles : Synthèse Et

- Caracterisation,” Université de Limoges, 2003.
- [61] M. A. ZENASNI, “Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue),” Université de Lorraine, 2015.
- [62] Y. Deng, G. N. White, and J. B. Dixon, “Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, no. 2, pp. 379–393, 2002.
- [63] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, and J. R. Zhang, “Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, pp. 48–66, 2019.
- [64] J. L. Suter, P. V. Coveney, H. C. Greenwell, and M. A. Thyveetil, “Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: Emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 23, pp. 8248–8259, 2007.
- [65] R. Kouser, A. Vashist, M. Zafaryab, M. A. Rizvi, and S. Ahmad, “Na-Montmorillonite-Dispersed Sustainable Polymer Nanocomposite Hydrogel Films for Anticancer Drug Delivery,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 15809–15820, 2018.
- [66] Y. Yang, T. Chen, H. Li, H. Yi, and S. Song, “Can carboxymethyl cellulose molecules bind swelling montmorillonite layers in Water?,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 553, pp. 515–519, 2018.
- [67] G. Normand, “Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire - Etude de la relation procédé-structure,” Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016.
- [68] C. A. P. A. A. dos Santosa, M.F. Viantea, D.J. Pochapskia, A.J. Downsb, “Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 355, pp. 136–144, 2018.
- [69] N. M. Mahmoodi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, and M. Azimi, “Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 4, 2019.
- [70] B. Tan and N. L. Thomas, “A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites,” *J. Memb. Sci.*, vol. 514, pp. 595–612, 2016.
- [71] P. Bober, J. Stejskal, M. Špírková, M. Trchová, M. Varga, and J. Prokeš, “Conducting polyaniline-montmorillonite composites,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 23–24, pp. 2596–2604, 2010.
- [72] S. Sinha Ray and M. Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: A review

- from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003.
- [73] M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul, and P. Dubois, “Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 6, pp. 1497–1506, 2002.
- [74] N. Follain, B. Alexandre, C. Chappey, L. Colasse, P. Médéric, and S. Marais, “Barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposites: Effect of clay structure and mixing conditions,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 136, pp. 18–28, 2016.
- [75] M. Mravčáková, M. Omastová, K. Olejníková, B. Pukánszky, and M. M. Chehimi, “The preparation and properties of sodium and organomodified-montmorillonite/polypyrrole composites: A comparative study,” *Synth. Met.*, vol. 157, no. 8–9, pp. 347–357, 2007.
- [76] Y. Xi, R. L. Frost, H. He, T. Klopogge, and T. Bostrom, “Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant,” *Langmuir*, vol. 21, no. 19, pp. 8675–8680, 2005.
- [77] L. P. C. Júnior, D. B. R. do. S. Silva, M. F. de Aguiar, C. P. de Melo, and K. G. B. Alves, “Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning,” *J. Mol. Liq.*, vol. 275, pp. 452–462, 2019.
- [78] C. Yu, Y. Ke, X. Hu, Y. Zhao, Q. Deng, and S. Lu, “Effect of bifunctional montmorillonite on the thermal and tribological properties of polystyrene/montmorillonite nanocomposites,” *Polymers*, vol. 11, no. 5, 2019.
- [79] Wang Yuhai, Zhang Song, Wu Xiaoman, Lu Chaoliang, Cai Yuqu, Ma Lijun, Shi Guang, Yang Liting, “Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 128, no. 3, pp. 1417–1427, 2017.
- [80] S. Risse, L. Tighzert, F. Berzin, and B. Vergnes, “Microstructure, rheological behavior, and properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/organoclay nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 12, pp. 1–8, 2014

Chapitre II

Matériel et méthodes

1. Introduction

Le but de la présente thèse consiste à développer des systèmes hybrides (inorganiques/organiques) à base d'argile et de polymères π -conjugués, en gardant les propriétés électriques des polymères et en les fusionnant avec le caractère nanométrique d'argile. Ceci nécessite dans un premier temps la synthèse individuelle d'une série des polymères qui vont être comparés par la suite avec une série des nanocomposites à base de mêmes polymères synthétisés.

Dans l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère, le renfort argileux employé est une argile de type montmorillonite organomodifiée dont la liaison entre les deux unités « organique/inorganique » est un point crucial. Elle se fait par l'intermédiaire d'un surfactant (tensioactif) qui est le cetyltriméthylammonium bromide (CTAB).

Plusieurs variations en termes de nature chimique, de taille ou de structure sont envisageables pour chacune des deux familles des matériaux. Les monomères utilisés sont l'aniline et l'aniline ortho-substitué par un groupement méthoxy, qui permettent des interactions électrostatiques, ainsi que pour améliorer les propriétés physicochimiques dans le système conjugué.

Dans ce chapitre, l'objectif principal est de présenter les techniques d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. Nous allons tout d'abord décrire la collection des réactifs employés au cours des différentes étapes de ce travail ainsi que leur origine. Ensuite, les modes opératoires de purification d'argile et de synthèse des polymères semi-conducteurs que nous avons suivis sont présentés, y compris le protocole d'élaboration des matériaux hybrides.

Dans cette partie, Nous présenterons aussi les techniques de caractérisation qui nous permettent d'analyser l'état physicochimique des argiles modifiées et les polymères semi-conducteurs synthétisés, ces méthodes d'analyse expérimentales utilisées nous ont permis aussi d'étudier l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrix polymère dans le cas de la préparation des matériaux hybrides.

2. Les réactifs utilisés :

- **Aniline** (Sigma-Aldrich)

Un liquide d'aspect huileux non coloré, d'odeur désagréable, et facilement inflammable, l'aniline est un composé organique aromatique de formule chimique C_6H_7N . L'aniline est connue également sous les noms de aminobenzène; phénylamine ou benzèneamine. Il peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge. Il présente les caractéristiques montrées dans le tableau 1.

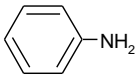
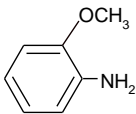
- **Ortho-Anisidine** (Sigma-Aldrich)

Un liquide incolore, d'odeur désagréable, l'ortho-anisidine est un composé organique aromatique de formule brute C_7H_9NO , il est connue également sous les noms o-Anisidine; o-Aminoanisole; o-Méthoxyaniline; 1-Amino-2-méthoxybenzene; 2-Aminoanisole; 2-Méthoxy-1-aminobenzene; 2-Méthoxyaniline; 2-Methoxybenzenamine; 2-Anisidine; o-Méthoxyphénylamine; o-Anisylamine ; 2-Méthoxy-phenylamine; o-Aminophenol méthyl éther ou 2-Aminomethoxybenzene, il peut prendre une couleur jaune dû à l'oxydation de l'air, il expose les propriétés affichées dans le **Tableau 2**.

- **Dopant :**

- L'acide chlorhydrique (37%) acheté auprès de Sigma-Aldrich est utilisé comme dopant dans la synthèse des polymères semi-conducteur.
- La Montmorillonite (Mt), argile de Maghnia-Tlemcen, nommée « Maghnite » est fourni par la société ENOF, cette argile est utilisée comme dopant dans l'élaboration des nanocomposites.

Tableau 2 : les paramètres physicochimiques des monomères.

nom	formule	M. molaire g/mol	T. fusion °C (K)	T. ébullition °C (K)	Solubilité dans l'eau	Densité g/ml
Aniline	C_6H_7N 	93.1265	-6.3 °C (266.8 K)	184.13 °C (457.28 K)	3.6 g/100 ml at 20 °C	1.0297
o-Anisidine	C_7H_9NO 	123.1525	6.2 °C (279.3 K)	224 °C (497 K)	1.5 g/100 ml	1.0923

- **Solvants :**

Les solvants utilisés pour effectuer les tests de solubilités sont achetés auprès de Sigma-Aldrich :

- Acétone
- Diméthyle Sulfoxyde
- N-méthyl pyrrolidone
- Chloroforme
- Toluène
- Diéthyléther

- **L'eau distillée :** un système de distillation de type « ElgaLab Water Purelab Ultra » est utilisé pour la préparation de l'eau distillé.

- **Oxydant :** le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) est utilisé comme oxydant dans la synthèse des polymères et nanocomposites.

- **Chlorure de sodium (NaCl) :** une poudre cristalline de couleur blanche est utilisée pour la modification sodique de la montmorillonite.

- **Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB) :**

Nommé aussi Cetrimonium bromide, Hexadecyltriméthylammonium Bromide *etc...*, le CTAB est un solide blanc cristallin fourni par Sigma Aldrich, de formule brute (C₁₉H₄₂BrN), 98% en poids dont la masse molaire M= 364,45 g/mole. Le surfactant d'ammonium quaternaire « CTAB » a une structure formée d'une partie organophile nommée « queue » et une tête hydrophile (Figure 15), cela lui permet de se former des micelles et micelles inversées selon l'environnement (le CTAB forme des micelles dans les solutions aqueuses a ~303k). Dans cette étude, ce type d'agent de surface a été utilisé dans la modification chimique de l'argile afin de rendre cette dernière organophile.

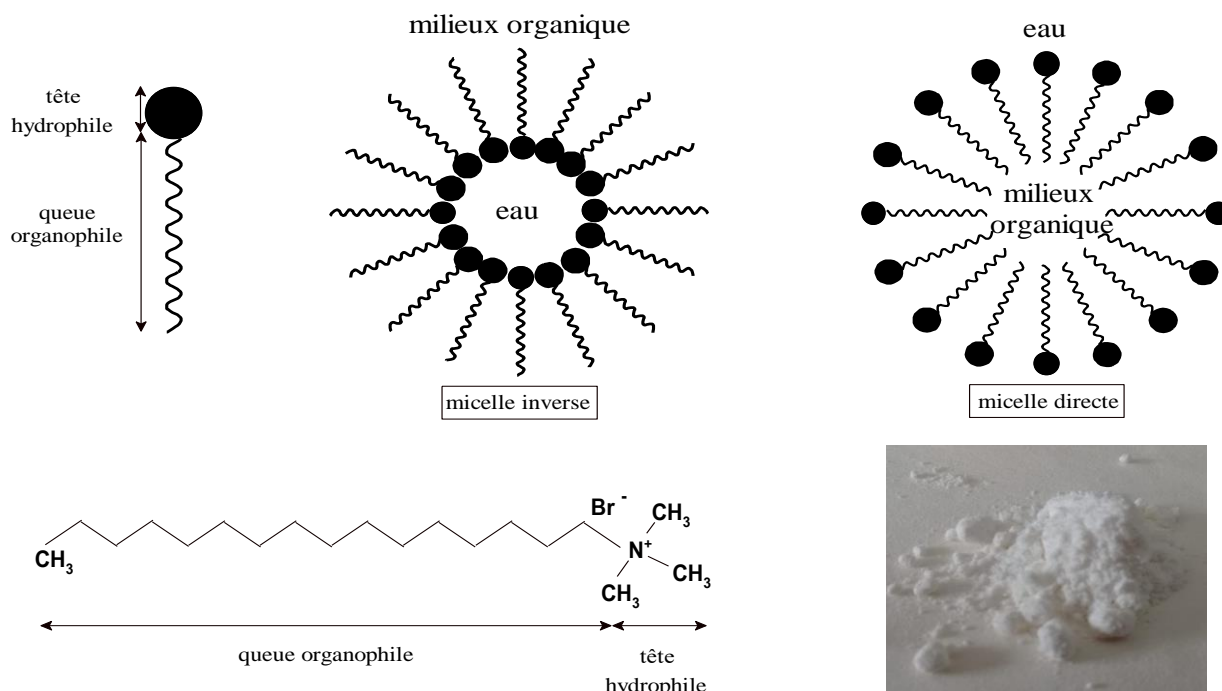


Figure 15: Structure et photo de CTAB.

3. Traitement de la Montmorillonite

Dans le but d'obtenir une argile organomodifiée et d'élargir leur espace interfoliaire, l'opération de traitement est passée par trois étapes, premièrement 10g de Maghnite brut était broyée à l'aide d'un mortier en céramique afin de produire une poudre de diamètre < 2 nm, la deuxième étape consiste à verser la quantité broyée dans une solution de NaCl (1M), le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 h à la température de la salle. Le but de cette opération est l'échange cationique entre les ions compensateurs et les ions Na⁺ en vue de l'obtention d'une forme homogène de montmorillonite sodique (Mt-Na⁺).

Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à neutralisation, ensuite séché dans l'étuve à environ 378 k. Dans la troisième étape (l'organomodification de l'argile), une quantité (2 g) de CTAB a été dissoute dans 200 ml d'eau distillée dans un système d'agitation magnétique pendant 24 h, une suspension de CTAB était donc obtenue. Cette dernière a été ajoutée à 10 g de Mt-Na⁺ « préparée précédemment », le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 72 h à la température de la salle, après cette opération, le produit obtenu a été filtré, lavé avec du l'eau distillé puis séché dans l'étuve. Un schéma récapitulatif de la procédure de traitement chimique est présenté dans la **Figure 16** et **Figure 17**.

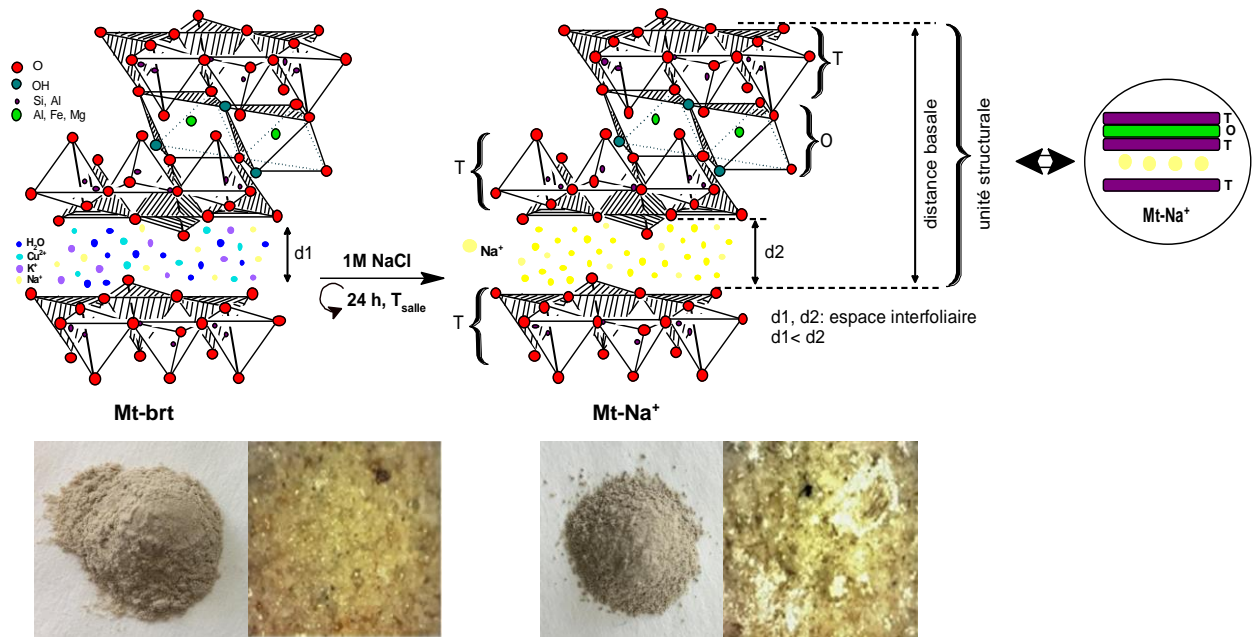


Figure 16: Structures et procédure de traitement sodique de la Mt-brt pour avoir une Mt-Na⁺, photos et images optique.

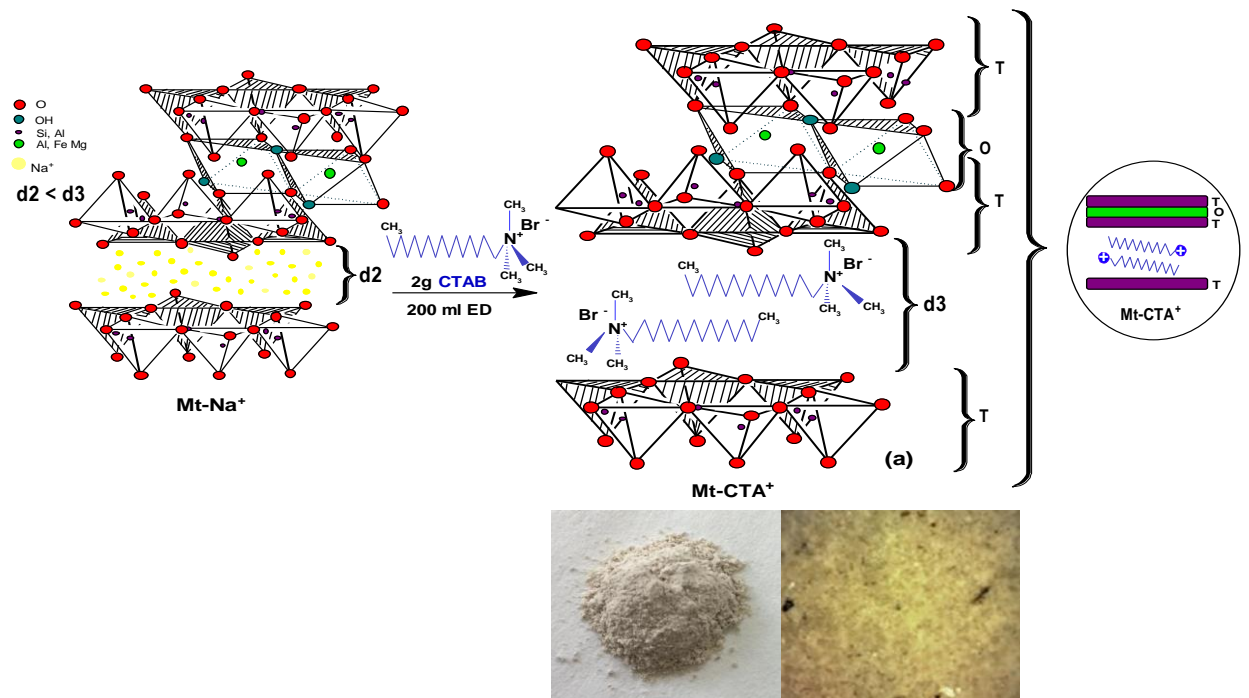


Figure 17: Procédé de modification chimique de la Mt-Na⁺ par des cations CTA⁺ pour avoir une Mt-CTA⁺. Structure, photo et image optique.

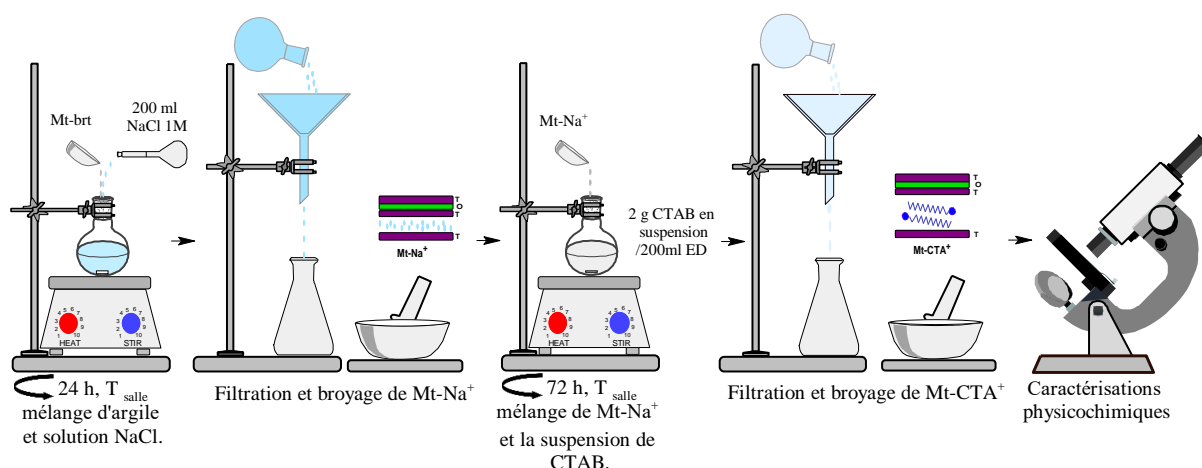


Figure 18: Résumé graphique des étapes de traitement de la montmorillonite.

4. Description des expériences de synthèse

4.1. Synthèse chimique des polymères semi-conducteurs

Plusieurs étapes ont été suivies afin d'obtenir le polymère désiré. Pour cela deux solutions (A) et (B) ont été préparées. Premièrement, la solution (A) de 0.022 M de chaque monomère (aniline et/ou o-anisidine) a été préparée dans 100 ml d'acide chlorhydrique 1M, le mélange était mis sous agitation pendant 1h dans un ballon de 250 ml à la température de la salle. Ensuite, 100 ml d'une solution (B) d'agent oxydant $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ avec un rapport équimolaire à la solution monomère était ajoutée goutte à goutte à la solution (A) en utilisant une ampoule à brome. La réaction de polymérisation était commencée, le mélange (solutions A et B) était maintenu sous agitation magnétique pendant 24 h à froid (273~278 K) pour favoriser la formation de polymère et défavoriser les réactions secondaires (formation des dimères et trimères). On peut noter que dans le cas de copolymère, un rapport de 50%/50% d'aniline/o-anisidine était utilisé. Le produit obtenu à une couleur noire verdâtre était filtré à l'aide d'un entonnoir verre fritté (por4), lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les monomères non réagis ainsi que d'autres substances résiduelles, ensuite il a été séché dans une étuve sous vide est mis à l'abri d'humidité pour passer à une série d'analyses et de caractérisations. La figure représente la structure générale des monomères utilisés et les polymères obtenus. Un résumé graphique des étapes de polymérisation est aussi présenté dans la même figure.

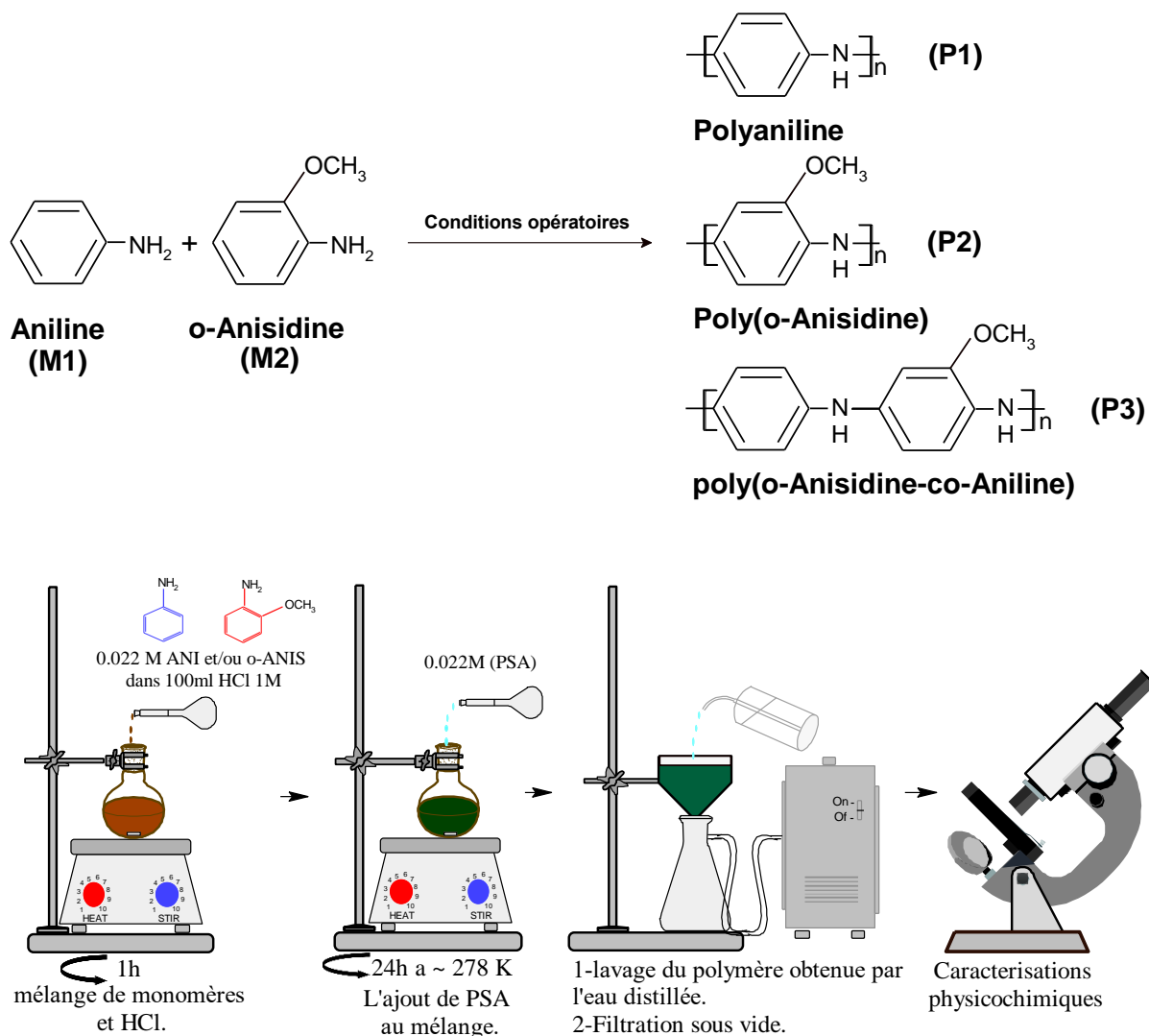


Figure 19: Structure générale des monomères utilisés, des polymères semi-conducteurs obtenus et résumé graphique des étapes de polymérisation.



Figure 20: Les différentes étapes de synthèse et de filtration des polymères (photos).

4.2. Synthèse chimique des nanocomposites

Pour l'élaboration des nanocomposites, les étapes suivantes ont été utilisées : i) pour un bon gonflement de l'argile, 100 ml d'eau déionisée étaient ajoutés à 0.5 g de Mt-CTA⁺. Le mélange a été agité pendant 1h à la température de la salle. ii) 0.022 M d'aniline et/ou o-anisidine était ajouté. L'ensemble a été laissé sous agitation magnétique pendant 6 h jusqu'à ce que les monomères soient entièrement insérés dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite organomodifiée. iii) par la suite, la polymérisation in-situ a été initiée lorsque 100 ml d'agent oxydant « persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈ – 0.022 M) était ajouté goutte à goutte, le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique pendant 24 h à froid (273~278 k). Le précipité obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée pour éliminer les substances indésirables, ensuite il a été séché dans une étuve sous vide pendant 24 h à 323 k puis mis à labri d'humidité pour passer à une série de caractérisations physicochimiques. Dans les **Figure 21** et **Figure 22**, les étapes de synthèses ont été résumées et présentées.

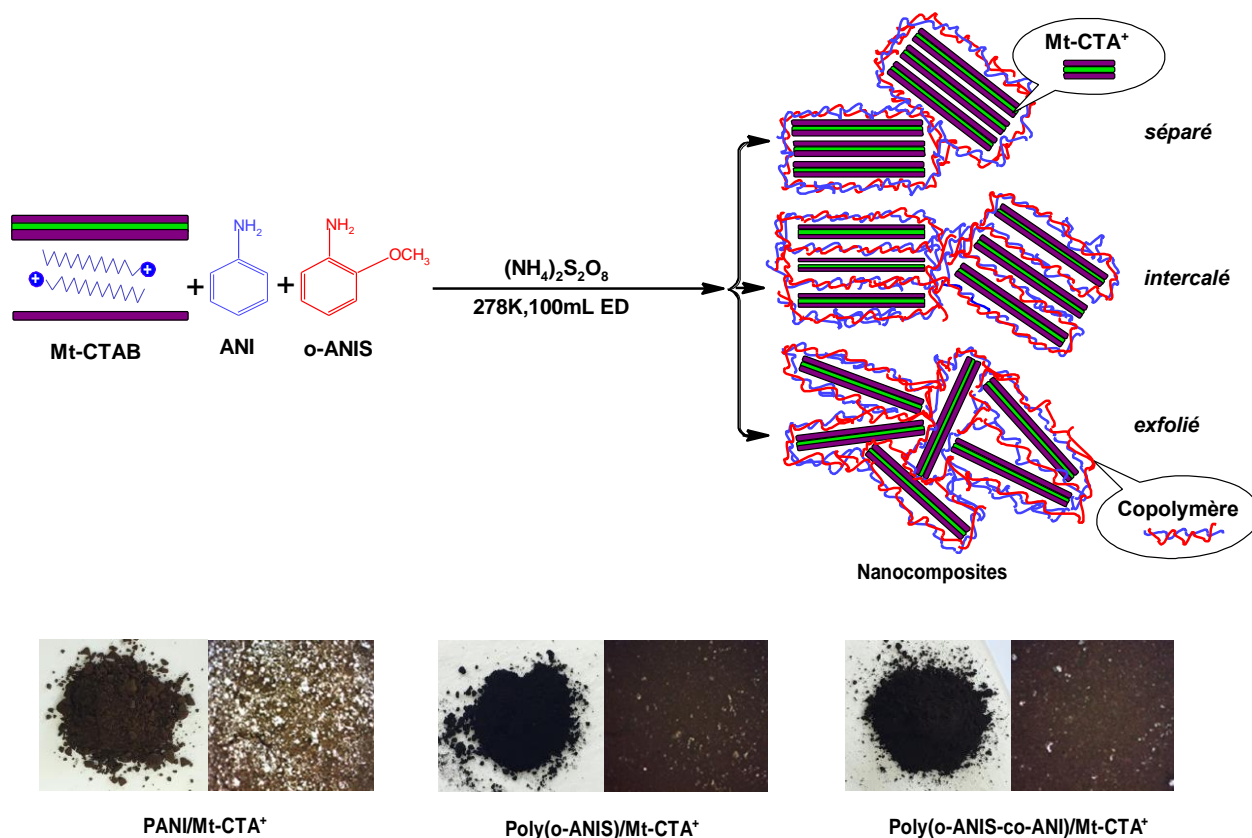


Figure 21: Synthèse des nanocomposites par polymérisation in-situ en utilisant la Mt-CTA⁺ comme dopant. Structure, photo et image optique.

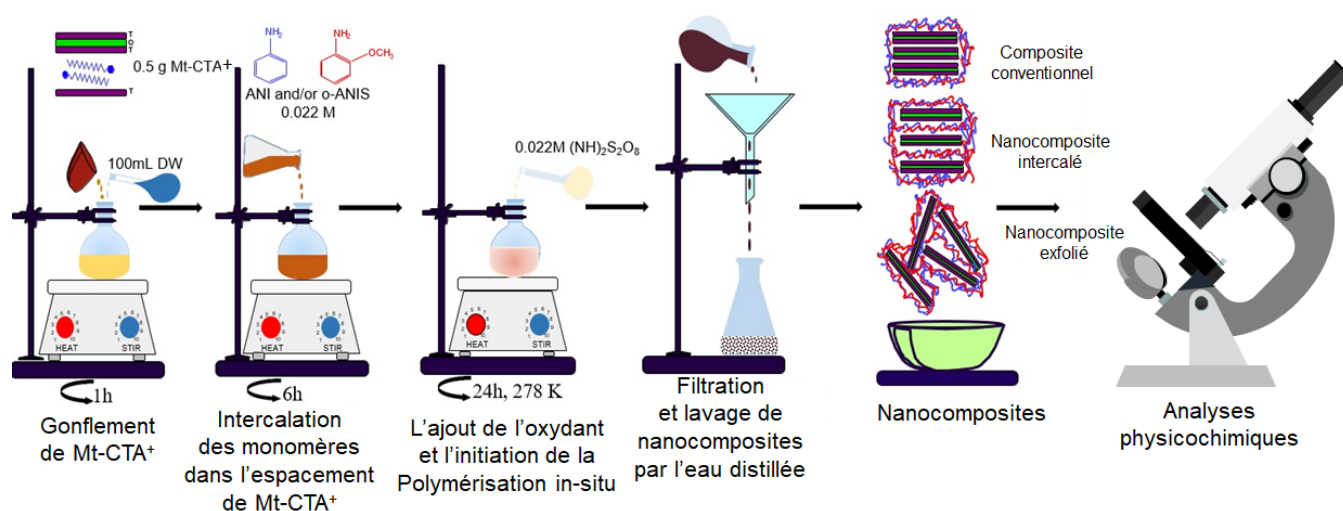


Figure 22: Le procédé de synthèse et de filtration des nanocomposites (résumé graphique et photos).

5. Test de solubilité

La capacité d'une substance d'être dissoute dans un solvant dépend de plusieurs paramètres physicochimiques et surtout la polarité de solvant et la température du milieu. La solubilité des polymères et des nanocomposites a été testée par la dissolution de 7.5 mg de chaque échantillon dans 1 ml de solvant à la température de la salle. L'observation a été prise après 24 h de temps.

6. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, nous décrivons les techniques de caractérisations (FRX, FTIR-ATR, UV-vis, DRX et CV) et d'observations (MEB, EDX et MET) mises en œuvre au cours de ce travail ainsi que les instruments associés. Il ne s'agit pas, ici, de décrire dans le détail chaque technique mais d'en donner les grandes lignes ayant servi à l'obtention et l'interprétation des résultats.

Les techniques énumérées ont permis d'analyser la morphologie, les propriétés physico-chimiques ainsi que le pouvoir électrique des polymères aussi bien que des matériaux hybrides.

6.1. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

Un spectromètre à fluorescence X (FRX) est un instrument à rayons X utilisé pour les analyses chimiques de routine, relativement non destructives, des roches, des minéraux, des sédiments et des fluides en fractions importantes. Il fonctionne sur des principes spectroscopiques dispersifs en longueur d'onde.

La relative facilité et le faible coût de la préparation des échantillons, ainsi que la stabilité et la facilité d'utilisation des spectromètres à rayons X en font l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse des éléments majeurs et traces dans matériaux géologiques [1].

6.1.1. Principe fondamentale

La méthode FRX repose sur des principes fondamentaux communs à plusieurs autres méthodes instrumentales impliquant des interactions entre les faisceaux d'électrons et les rayons X avec l'échantillon d'analyse (les atomes constituant). Lorsque les matériaux sont excités par un rayonnement de haute énergie et de courte longueur d'onde (par exemple rayons X), ils peuvent devenir ionisés. Si l'énergie du rayonnement est suffisante pour déloger un électron interne serré, l'atome devient instable et un électron externe remplace l'électron interne manquant.

Lorsque cela se produit, l'énergie est libérée en raison de la diminution de l'énergie de liaison de l'orbitale électronique interne par rapport à une externe. Le rayonnement émis a une énergie inférieure à celle des rayons X incidents primaires et est appelé rayonnement fluorescent (Parce que l'énergie du photon émis est caractéristique d'une transition entre des orbitales d'électrons spécifiques dans un élément particulier), les rayons X fluorescents résultants peuvent être utilisés pour traduire les abondances d'éléments qui sont présents dans l'échantillon [1].

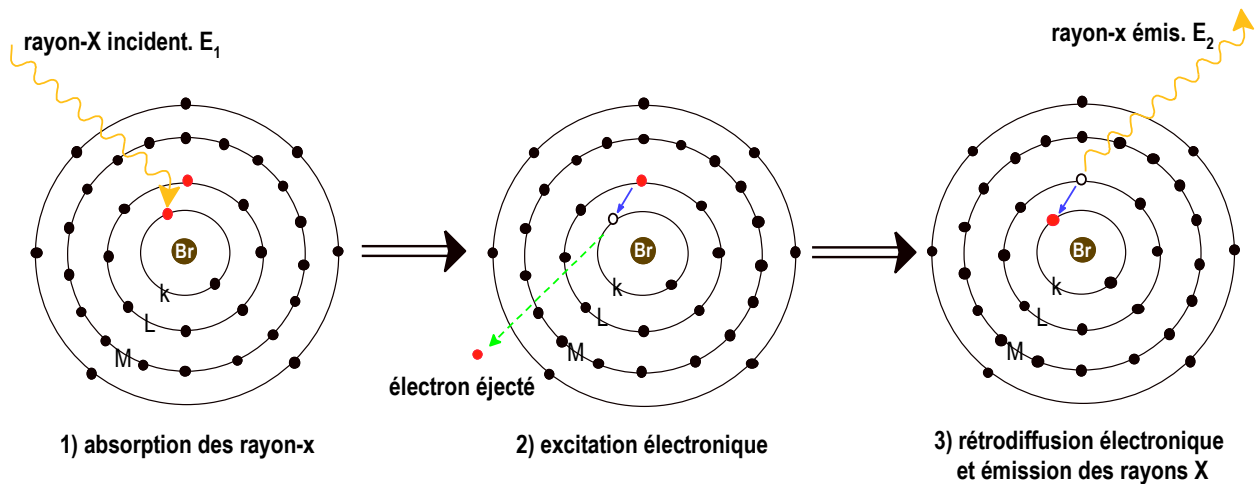


Figure 23: Processus fondamental de phénomène d'excitation électronique par rayon-x (exemple de l'atome de Brome)

6.1.2. Instrument d'analyse

Un spectromètre Bruker AXS GmbH WDXRF S8-Tiger (**Figure 24**), équipé d'un tube à rayons X et anode 45Rh (4 kW, 60 kV et 50 mA), a été utilisé pour évaluer la composition chimique des argiles brute et modifiées. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère He et les résultats obtenus ont été traités à l'aide du logiciel SPECTRAplus.



Figure 24: instrument d'analyse FRX

6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une méthodologie analytique utilisée dans l'industrie, les unités de recherches scientifiques et les laboratoires universitaires pour analyser et comprendre la structure des molécules individuelles (les liaisons chimiques et les groupements fonctionnels des molécules) et la composition des mélanges moléculaires.

Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques [2,3].

6.2.1. Principe de base de la technique :

La spectroscopie FTIR utilise une énergie modulée dans le moyen infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) pour interroger un échantillon. La lumière infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques liées aux énergies internes de liaison vibrationnelle des groupements fonctionnels présents dans la molécule. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie

lumineuse est absorbée est en fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Un motif caractéristique de bandes est formé, qui est le spectre vibratoire de la molécule [2,4].

La position et l'intensité de ces bandes spectrales fournissent une empreinte digitale de la structure moléculaire, faisant de la spectroscopie FTIR une technique hautement adaptable et utile.

Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et ce, quel que soit leur état physique ou de surface, on distingue :

Le montage de réflexion totale atténuée (Ang : Attenuated Total Reflexion- ATR)

Ce montage est propre à l'étude des couches déposées sur un substrat non-transparent à l'infrarouge et pour les films polymères. Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffusée. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion.

Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels. Pour les besoins de cette étude nous allons nous contenter de rappeler le principe de base de l'ATR qui est schématisé sur la **Figure 25**.

Il consiste à faire subir au faisceau IR plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (typiquement 25x10x2mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant, *etc...*) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR incident d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur.

En réalité le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement. La profondeur de pénétration (profondeur pour laquelle l'amplitude du champ électrique subit une atténuation de $1/e$: e est la base du logarithme Népérien) est de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact

direct avec le cristal et l'onde peut donc être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie IR est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 , l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance R (pourcentage de réflexion) est $R=I_R/I_0$. En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (**Figure 25**). Les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques μm . La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface.

Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

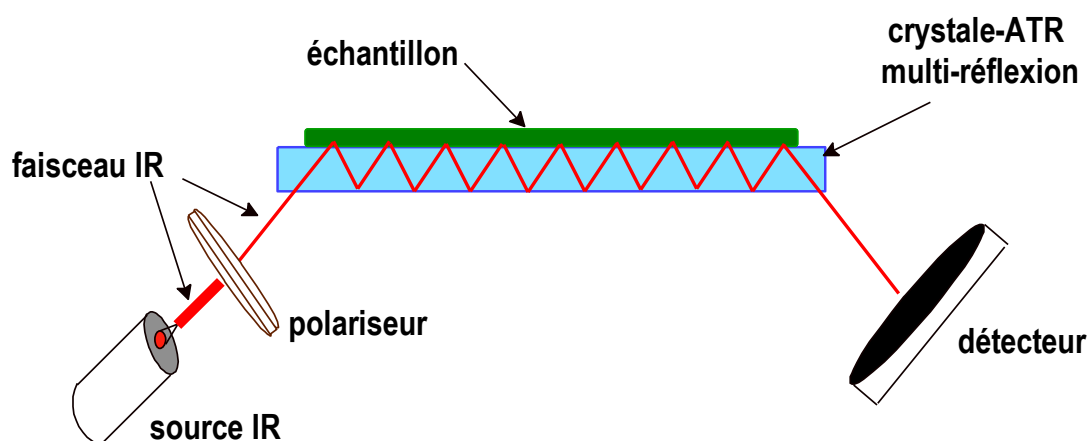


Figure 25: Schéma de principe de l'analyse par réflexion totale atténuée (ATR).

6.2.2. Appareil d'analyse

Les mesures ont été réalisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier mode de réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) modèle Perkin Elmer Spectrum BX II équipé d'une tête Pike-MIRacle ATR avec une plaque de diamant cristal-ZnSe dans la plage spectrale de 500 à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ de nombres d'ondes, avec une résolution de 4 cm^{-1} (**Figure 26**).



Figure 26: Appareil FTIR-ATR utilisé

6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

En recherche sur les matériaux, les chercheurs tant dans les laboratoires industriels que scientifiques ont de nombreuses questions analytiques liées à la constitution cristalline des échantillons de matériaux. La diffraction des rayons X (ang : XRD) est la seule technique de laboratoire qui révèle des informations aussi bien qualitatives que quantitatives, telles que la composition chimique, la structure cristalline, la taille des cristallites, l'orientation préférée et l'épaisseur de la couche pour développer de nouveaux matériaux ou pour améliorer leurs propriétés. Les innovations en diffraction des rayons X suivent de près la nouveauté des recherches sur les matériaux fonctionnels, comme les technologies des nanocomposites, des semi-conducteurs ou les investigations pharmaceutiques [5].

6.3.1. Théorie de fonctionnement

La micro-diffraction des rayons X (micro-DRX) est une technique non destructive très efficace pour l'analyse en phase directe d'échantillons de moins de 1 mm contenant des constituants cristallins [6]. La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtré pour produire un rayonnement monochromatique qui se concentre et dirigé vers l'échantillon (**Figure 27**). L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

Où :

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

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

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

θ : Angle de diffraction (°)

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin. Ces rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. En scannant l'échantillon à travers une plage d'angles 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. La conversion des pics de diffraction en espacements d permet l'identification du composé car chaque composé a un ensemble d'espacements d uniques. En règle générale, cela est obtenu en comparant les espacements d avec les modèles de référence standard. Les diffractomètres à rayons X se composent de trois éléments de base: un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X [7].

Les rayons X sont générés dans un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant les électrons vers une cible en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec des électrons. Lorsque les électrons ont suffisamment d'énergie pour déloger les électrons de la coque interne du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits.

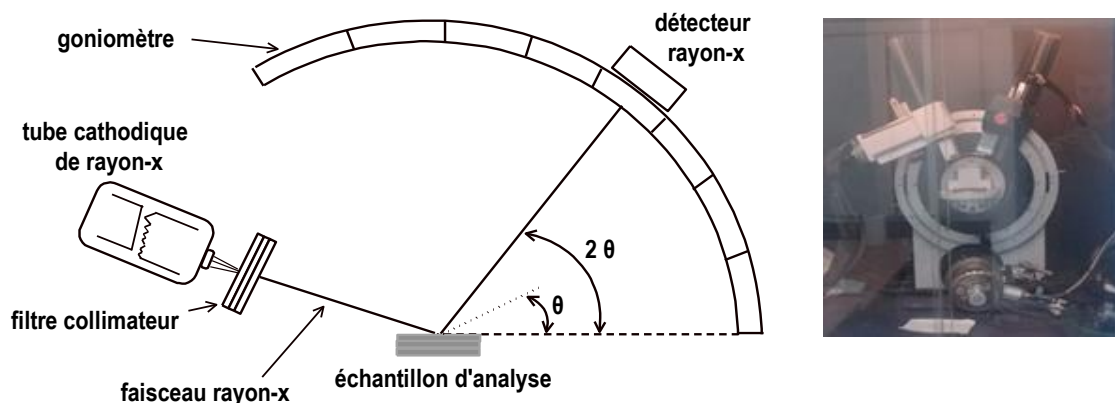


Figure 27: Diagramme schématisé et photo d'un système de diffractomètre de rayons-X [7].

6.3.2. Modèle de l'instrument d'analyse

Les mesures DRX des poudres nanocomposites ont été effectuées à l'aide d'un Bruker CCD-Apex (**Figure 28**) avec un générateur de rayons X (rayonnement $\text{CuK}\alpha$ et filtre Ni) fonctionnant à un courant de 40 kV et d'intensité de 40 mA.



Figure 28: appareil de mesure DRX.

6.4. Spectroscopie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-vis est avant tout une technique analytique quantitative qui peut quantifier la quantité d'analyte « espèces chimiques » en fonction de la quantité de rayonnements absorbés (ultraviolets 180–390 nm ou visibles 390–780 nm) [8]. Dans des conditions expérimentales contrôlées, la quantité de rayonnement absorbée est directement liée à la concentration de l'analyte en solution, et cette relation est connue sous le nom de *Loi de Beer-Lambert* [9].

6.4.1. Principe de fonctionnement

L'instrumentation de base se compose d'une source de rayonnement, d'un dispositif de sélection de longueur d'onde, d'un compartiment d'échantillonnage, d'un détecteur et d'un dispositif de sortie (**Figure 29**).

Pour le rayonnement visible, un filament de tungstène est la source la plus courante cependant pour le rayonnement proche ultraviolet une lampe au deutérium est généralement utilisée.

Pour une meilleure résolution, un monochromateur à réseau est utilisé comme dispositif de sélection de longueur d'onde, qui peut également être utilisé pour balayer la gamme de longueurs d'onde d'intérêt. Le compartiment d'échantillon est généralement une cuvette de 1,0 cm de section carrée en quartz (pour la région proche des ultraviolets), en verre ou en plastique (pour la région visible). Il convient également de tenir compte des caractéristiques d'absorption du solvant.

La relation entre l'absorbance et la concentration est connue sous le nom de *loi de Beer* (également appelée *loi de Beer-Lambert* ou *loi de Bouguer-Lambert-Beer*) [10].

Il est décrit par l'équation :

$$A = \varepsilon l c$$

Où

A : l'absorbance de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

l : la longueur du trajet du rayonnement à travers le milieu absorbant (cm)

c : la concentration (mol L⁻¹)

La loi de la Beer n'est pas applicable à des concentrations élevées d'analyte (> 0,01 mol L⁻¹) en raison des interactions entre les molécules d'analyte. Il existe également des limites à son applicabilité en raison des déviations instrumentales et chimiques.

La loi de Beer peut être écrite comme suit :

$$A = -\log T$$

$$T = I/I_0$$

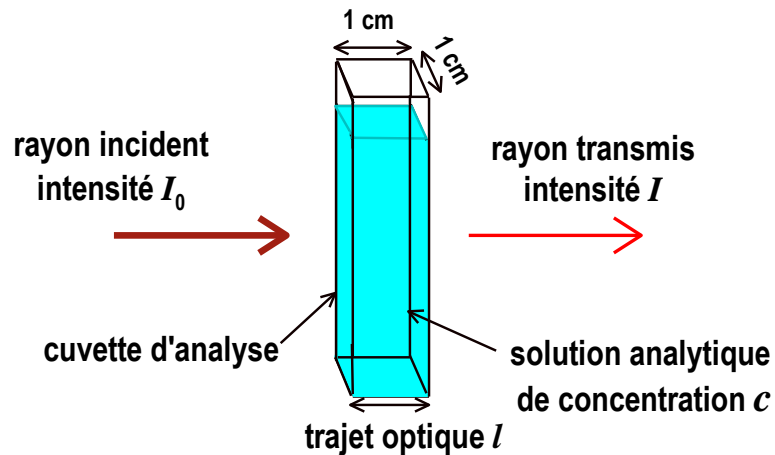


Figure 29: schéma récapitulatif d'un échantillon à analyser par UV-vis[9].

6.4.2. Instrument d'analyse

Pour les mesures UV-vis, un ellipsomètre (Woollam V-VASE) à angle variable a été utilisé en mode spectroscopie conventionnelle (**Figure 30**). Les échantillons analysés étaient les solutions obtenues par dilution de l'homopolymère ou du copolymère sans ou avec Mt-CTAB dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à trois concentrations différentes comme suit :

$$c_1 = 0,118 \text{ g / L} ; c_2 = 0,03 \text{ g / L} ; c_3 = 0,017 \text{ g / L} \text{ et } c_{3*} = 0,009 \text{ g / L}$$

La dernière concentration était nécessaire dans le cas du poly (o-ANIS-co-ANI). Une cuvette en silice (Starna) d'un trajet optique de 1 cm a été utilisée. Les données numériques d'analyses sont représentées graphiquement sous la forme de coefficient d'extinction molaire en fonction de l'énergie optique du rayonnement absorbé. Toutes les mesures ont été effectuées dans un intervalle de 1,5 à 4 eV, avec un pas de 0,01 eV.



Figure 30: Appareil d'analyse ellipsomètre en mode UV-vis

6.5. Le voltamètre cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui mesure le courant qui se développe dans une cellule électrochimique qui contient trois électrodes (électrode de travail, de référence et le contre électrode) où des conditions opératoires comme de potentiel électrique, la vitesse et la plage de balayage sont bien étudiés [11].

6.5.1. Principe de l'analyse

La voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour étudier des informations qualitatives sur les processus électrochimiques dans diverses conditions, telles que la présence d'intermédiaires dans les réactions d'oxydoréduction, la réversibilité d'une réaction. Un voltamogramme cyclique est obtenu en mesurant le potentiel de courant à l'électrode de travail pendant les balayages de potentiel.

La **Figure 31** montre un voltamogramme cyclique résultant d'une réaction d'oxydation et de réduction d'un seul électron. Considérez la réaction réversible suivante :

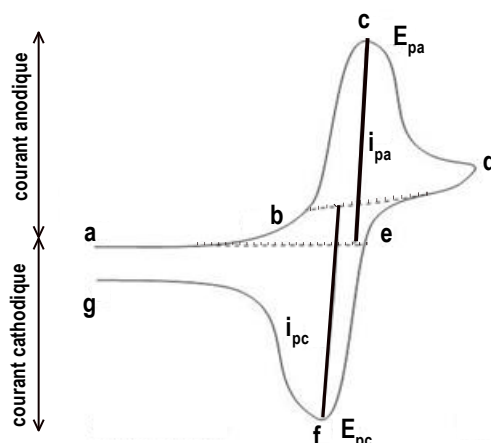


Figure 31: Voltamogramme générale d'un cycle d'oxydo-réduction.

Le processus d'oxydation se déroule de (a) le potentiel initial à (d) le potentiel de commutation.

Dans cette région, le potentiel est analysé positivement pour provoquer une oxydation. Le courant résultant est appelé courant anodique (i_{pa}). Le potentiel de crête correspondant se produit en (c), et est appelé le potentiel de crête anodique (E_{pa}). L' E_{pa} est atteinte lorsque tout le substrat à la surface de l'électrode a été oxydé. Une fois le potentiel de commutation atteint (d), le potentiel passe négativement de (d) à (g). Il en résulte un courant cathodique (i_{pc}) et une réduction.

Le potentiel de crête en (f) est appelé potentiel de crête cathodique (E_{pc}) et est atteint lorsque tout le substrat à la surface de l'électrode préalablement oxydée a été réduits.

Le courant cathodique diminue et le système à retourner à son potentiel de départ afin de terminer le cycle [11].

6.5.2. Appareil d'analyse

Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des échantillons. L'analyse électrochimique a été réalisée en utilisant un système classique à trois électrodes. Les contre-électrodes et les électrodes de référence étaient une feuille de platine et un Ag / AgCl, respectivement. L'électrode de travail se compose d'un substrat en graphite ($\sim 0,9 \text{ cm}^2$) sur lequel un film mince de nanocomposite a été déposé par coulage en utilisant une concentration de 3mg / ml d'acétone. Pour une étude comparative entre les nanocomposites et les polymères (PANI, poly (o-ANIS) et poly (o-ANISco-ANI)), ces derniers ont été préparés dans l'acétone (la solubilité de l'aniline a été provoquée à l'aide d'un bain ultrasonique). Après évaporation du solvant à température de la salle, l'électrode de

travail a été ajoutée dans la cellule électrochimique. L'électrolyte utilisé était du HClO_4 (1 M) et tous les voltammogrammes ont été effectués dans une plage de $-0,1$ à 1 V, avec une vitesse de balayage de 50 mV / s.

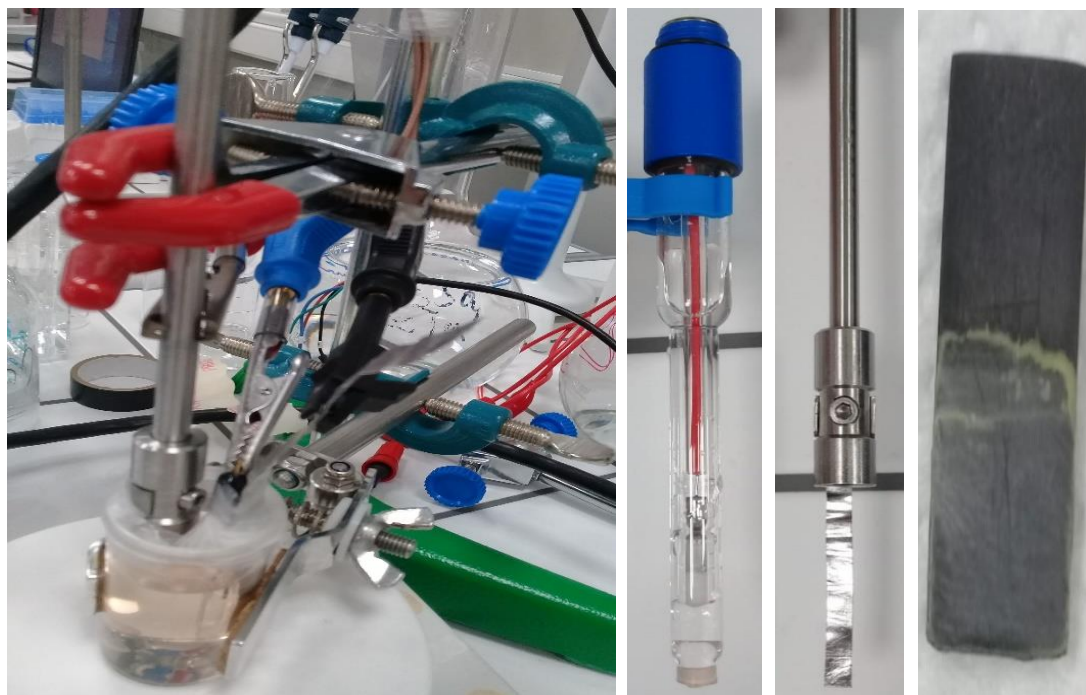


Figure 32: la cellule électrochimique et les électrodes utilisées.



Figure 33: appareil Voltalab PGZ 100.

6.6. Caractérisation microscopique.

6.6.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un processus d'analyse très efficacement utilisé dans la microanalyse des surfaces, qui fait un balayage d'un échantillon avec un faisceau d'électrons pour produire une image et des mesures avec précision très élevée [12].

Les signaux générés lors de l'analyse MEB produisent une image bidimensionnelle à haute résolution et révèlent des informations sur l'échantillon, y compris la morphologie externe (la texture) dans une surface bien étudiée. Lorsque le dispositif est couplé avec le système de rayons-X à énergie dispersive XED (en anglais: Energy Dispersive X-ray, Spectroscopy EDX), des informations sur la composition élémentaire de la surface balayée sont prises afin d'identifier la constitution chimique des échantillons sur la zone étudiée [13].

6.6.1.1. Principe fondamentale de l'analyse

Dans la microscopie électronique à balayage, Les interactions du faisceau avec le matériau entraînent l'émission d'électrons et de photons lorsque les électrons (électron primaire) pénètrent dans la surface. Les particules émises sont collectées avec le détecteur approprié pour fournir des informations sur le spécimen y compris l'analyse de surface (image MEB) ainsi que la composition élémentaire (spectre EDX) [14]. L'analyse de l'échantillon doit être effectuée sous vide pour garantir que le faisceau d'électrons n'interagit pas avec les particules de l'air [15].

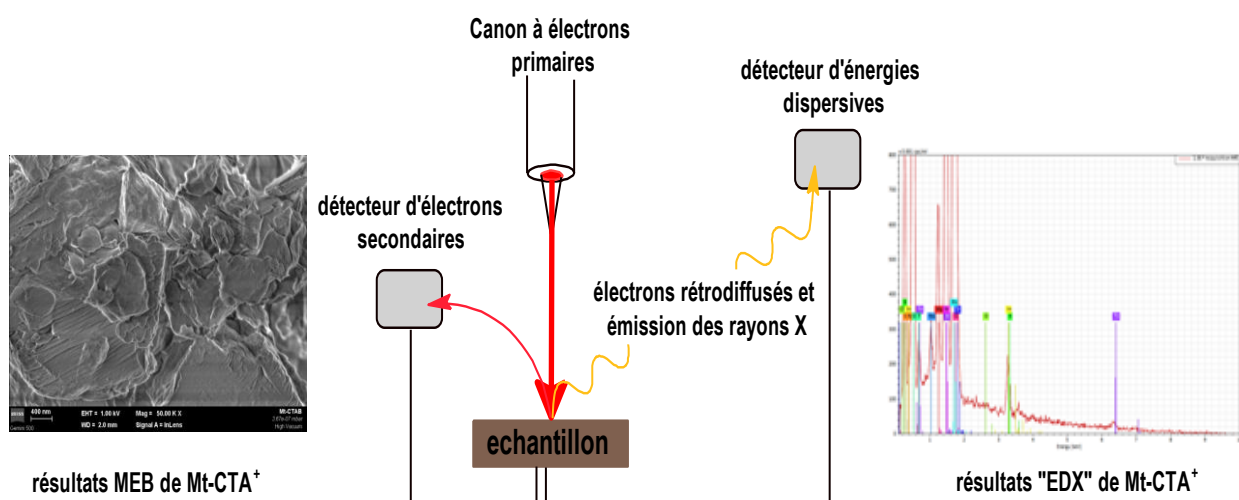


Figure 34: principe de l'analyse MEB/EDX (émission d'électron secondaire et d'énergie se traduit par image MEB et spectre EDX respectivement), exemple de Mt-CTA⁺.

6.6.1.2. Appareil de mesure

L'étude en microscopie électronique à balayage des poudres a été réalisée à l'aide de FE-SEM Gemini 500-ZEISS. Les échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité uniforme de poudres sur un support de carbone.

La méthode XED (Ang : EDX) a été utilisée pour une analyse qualitative des éléments constitutifs de l'argile. Pour tous les échantillons, le signal a été collecté à partir d'une zone bien délimitée ($5,7 \mu\text{m} \times 4,7 \mu\text{m}$) imagée par MEB et la valeur obtenue pour chaque élément est une concentration moyenne sur cette surface.



Figure 35: appareil d'analyse MEB couplé avec l'instrument d'analyse EDX

6.6.2. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les structures à l'échelle nanométrique sont difficiles à résoudre par microscopie optique conventionnelle. La microscopie électronique à transmission (en anglais: TEM) offre une alternative puissante pour examiner certaines particules fines dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à 100 nm (ou même en bas à l'échelle atomique dans certains cas) [16]. Des échantillons de macromolécules peuvent également être analysés par TEM [17].

6.6.2.1. Principe d'analyse

En microscopie électronique à transmission, un échantillon mince, généralement inférieur à 200 nm, est bombardé par un faisceau d'électrons à énergie unique très concentré (généralement 100-300kV) [18].

Le faisceau a suffisamment d'énergie pour que les électrons soient transmis à travers l'échantillon (environ 80-100 nm d'épaisseur) [18], et le signal électronique transmis ou diffusé est fortement amplifié par une série de lentilles électromagnétiques [19].

En mode fond clair, seuls les électrons transmis peuvent passer. L'image résultante est basée sur l'affaiblissement du faisceau d'électrons direct lors de sa transmission à travers l'échantillon avec une densité de masse variée. Par conséquent, la zone épaisse et les inclusions des atomes de l'échantillon montrent une zone sombre sur l'écran (**Figure 36**). Bien qu'en mode fond noir, les électrons transmis soient bloqués et des électrons diffractés pourraient passer.

En conséquence, les informations cristallines d'un échantillon pourraient devenir brillantes pour être visualisées en mode fond noir si elles pouvaient satisfaire la condition de diffraction correspondante [16,20]

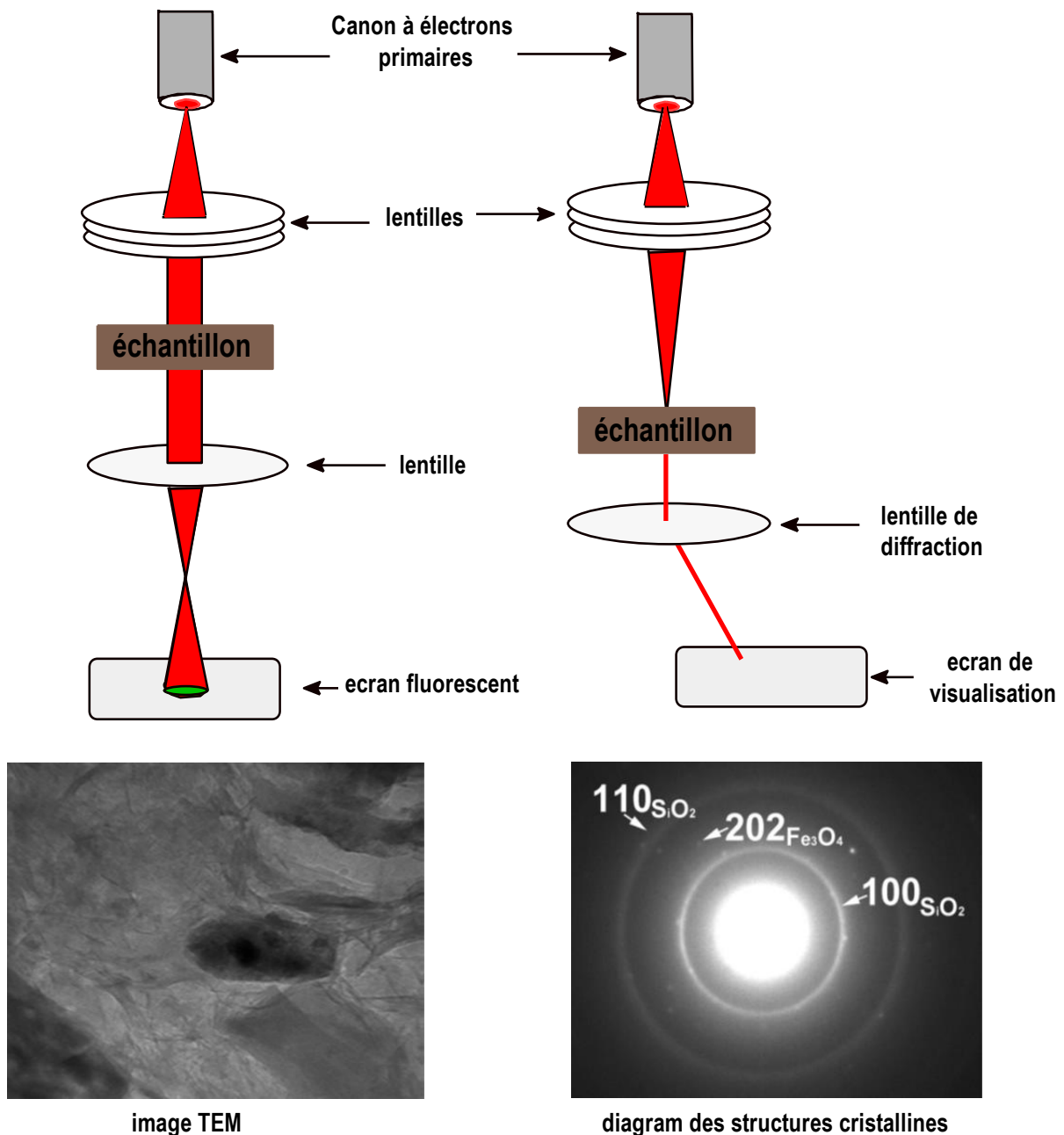


Figure 36: principe d'analyse MET.

6.6.2.2. Instrument d'analyse

L'analyse MET a été réalisée en utilisant une microscopie électronique à transmission analytique JEM-ARM200F, à une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons ont été préparés en immergeant les poudres dans l'alcool et en déposant la suspension obtenue sur une grille de microscopie déposée initialement sur une membrane de carbone.

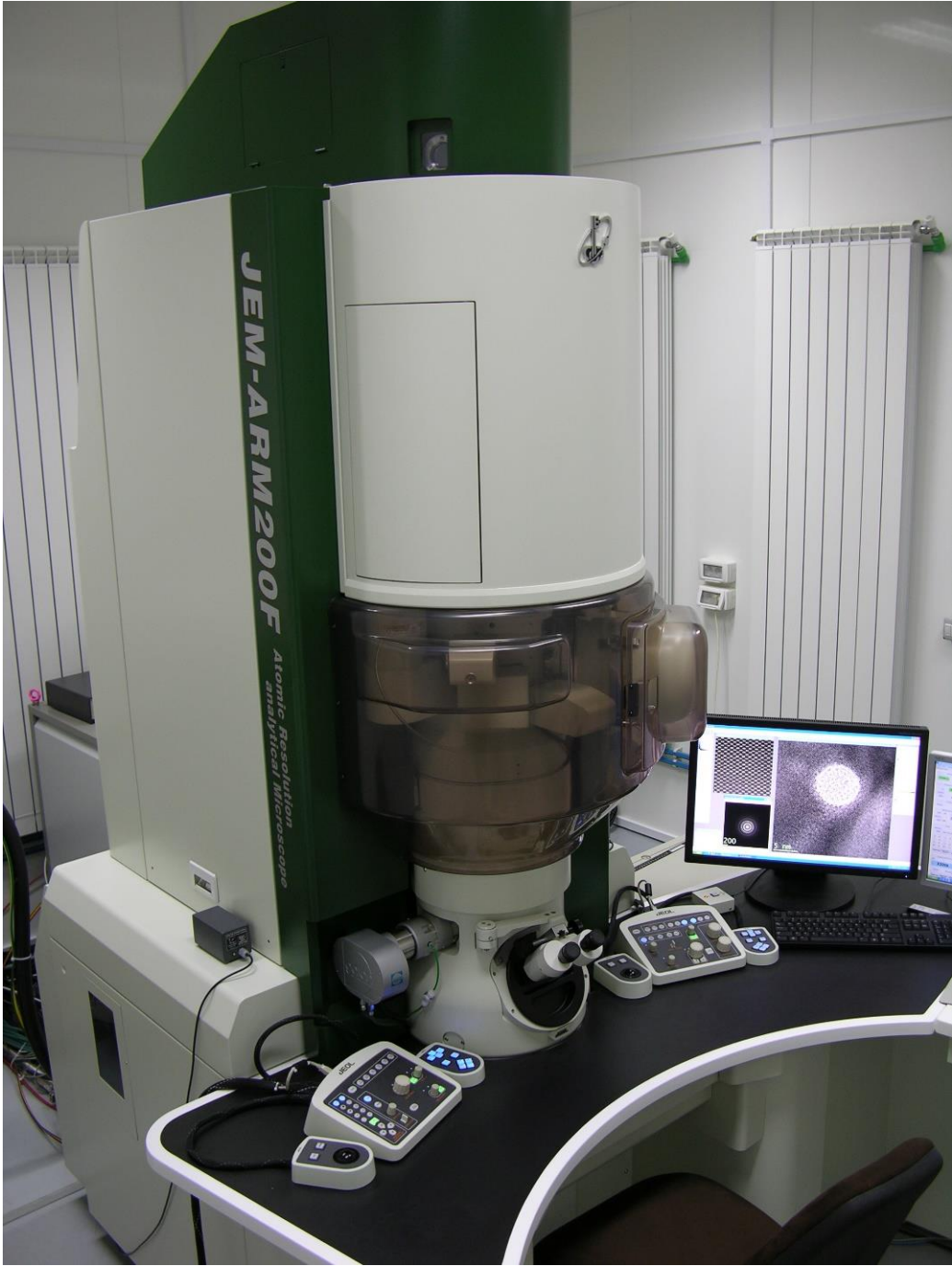


Figure 37: Appareil de caractérisation MET.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, les différents modes de synthèse des polymères et des nanocomposites ainsi que la méthodologie de préparation des argiles ont été présentés. Ensuite, les différentes techniques de caractérisations utilisées dans ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux associés ont été exposés. Pour les besoins de nos études, le principe de base de chaque technique et l'instrument correspondant ont été décrits. Dans chaque cas, les facteurs aussi bien instrumentaux que ceux reliés à l'échantillon ont été spécifiés. Les performances ainsi que les limites des appareils de caractérisation ont été également mentionnées.

Pour continuer cette étude, nous allons présenter dans les chapitres qui suivent les résultats obtenus grâce à la mise en œuvre de l'ensemble des techniques mentionnées précédemment.

Références

- [1] Geochemical Instrumentation and Analysis, “X-Ray Fluorescence (XRF),” 2020. [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html.
- [2] M. TOLEDO, “FTIR Spectroscopy.” [Online]. Available: https://www.mt.com/us/en/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ftir-spectroscopy.html.
- [3] S. Messeaouda, “Etude de la capacité de rétention et d’élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels.” Université de Mustapha Stambouli, Mascara, 2015.
- [4] O. TRABELSI, “Etude des matériaux hybrides organiques- inorganiques élaborés par le procédé sol-gel,” Thèse de doctorat Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [5] Panalytica, Malvern, “X-ray diffraction (XRD),” 2020. [Online]. Available: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/x-ray-diffraction/>.
- [6] S. Švarcová, E. Kočí, P. Bezdička, D. Hradil, and J. Hradilová, “Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 398, no. 2, pp. 1061–1076, 2010.
- [7] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015.
- [8] BioLabs Pacific, “UV/VIS Spectroscopy.” [Online]. Available: <https://pacificbiolabs.com/uv-vis/>.
- [9] P. J. Worsfold, “Spectrophotometry | overview,” *Encycl. Anal. Sci.*, pp. 244–248, 2017.
- [10] C. Burgess, “The basis for good spectrophotometric UV&visible measurements,” in *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, Elsevier B.V., 2017, pp. 1–35.
- [11] CHEMISTRY LibreTexts, “Cyclic Voltammetry.” [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry).
- [12] AVOMEEN ANALYTICAL SERVICES, “Scanning Electron Microscope (SEM Analysis),” 2020. [Online]. Available: <https://www.avomeen.com/knowledge/methods/microscopy/>.

- [13] LABORATORY TESTING INC., “Scanning Electron Microscopy SEM Analysis with EDS Capabilities,” 2020. [Online]. Available: <https://www.labtesting.com/services/materials-testing/metallurgical-testing/sem-analysis/>.
- [14] A. Ul-Hamid, “Microchemical Analysis in the SEM,” in *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy*, 2018, pp. 265–307.
- [15] POLYMER SOLUTIONS INCORPORATED, “SEM Analysis | SEM-EDS Analysis,” 2019. [Online]. Available: <https://polymersolutions.com/capabilities/scanning-electron-microscopy-with-energy-dispersive-spectroscopy/>.
- [16] C. Y. Tang and Z. Yang, “Transmission Electron Microscopy (TEM),” in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 145–159.
- [17] Iowa, University of Central Microscopy (CMRF), “Transmission Electron Microscopy.” [Online]. Available: <https://cmrf.research.uiowa.edu/transmission-electron-microscopy>.
- [18] TEM Analysis Services, “Transmission Electron Microscopy (TEM),” 2017. [Online]. Available: <https://www.tem-analysis.com/>.
- [19] NREL Transforming ENERGY, “Transmission/Scanning Transmission Electron Microscopy.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/materials-science/trans-scan.html>.
- [20] NREL Transforming ENERGY, “Transmission Electron Microscopy.” [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/materials-science/transmission-microscopy.html#electrondiffraction>.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des polymères

1. Introduction

Dans ce chapitre, notre premier objectif c'est l'étude de caractérisation physicochimique de la polyaniline, poly (ortho-anisidine) et poly (ortho-anisidine-co-aniline) synthétisés par polymérisation chimique oxydative dans un milieu d'acide chlorhydrique. La **Figure 38** présente un résumé des différentes étapes de la synthèse. Les différentes synthèses des polymères étaient présentés en détail dans le chapitre précédent (Matérielles et méthodes). L'ensemble des produits synthétisés ont été caractérisés et comparés à partir des analyses spectroscopiques, des mesures électriques et des études microscopiques. L'effet de substituant (groupement méthoxy) était ainsi étudié.

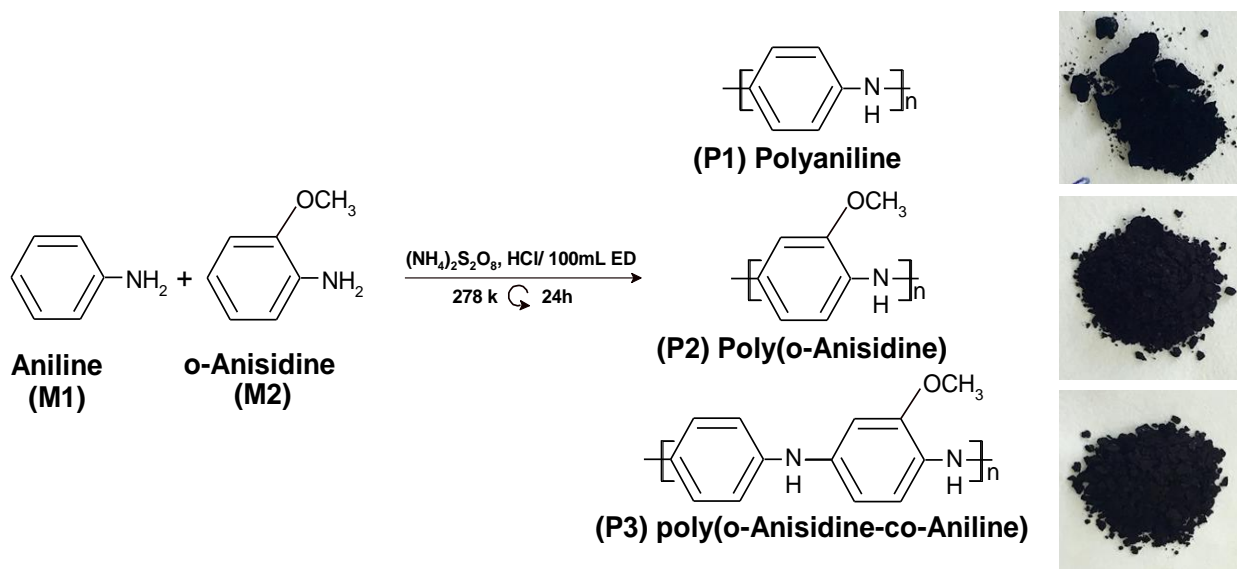


Figure 38: Synthèse des polymères semi-conducteurs par polymérisation chimique dans un milieu d'acide chlorhydrique en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant. Structure et image (M1) \rightarrow (P1), (M2) \rightarrow (P2), (M1+M2) \rightarrow (P3).

2. Etude de caractérisation

Les polymères obtenus ont été caractérisés qualitativement et quantitativement par différentes méthodes d'analyses et de caractérisations notamment par infrarouge à transformé de fourrier en mode ATR (FTIR-ATR), ultraviolet-visible (UV-vis), voltampérométrie cyclique (CV) et microscopie électronique à balayage (MEB).

2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Les polymères obtenus sont vérifiés par spectroscopie Infra-Rouge (en mode ATR).

Afin de bien comparer les résultats obtenus, les données sont mises en superposition sur le même graphe (**Figure 43 a, b**).

On peut noter que les bandes caractéristiques de la polyaniline ne sont pas bien définies à cause des interactions de Van der Waals qui conduit à une structure amorphe (**Figure 39 Figure 40**).

Dans l'intervalle $3400\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, la polyaniline présente deux bandes principales, la première située entre $3380\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H, la deuxième bande avec deux petits maximums entre $2936\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation vibrationnelle asymétrique et symétrique de la liaison C-H. [1,2]. A des petites valeurs de nombre d'ondes la polyaniline expose des bandes environ 1550 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} reflétés la vibration de déformation aux systèmes quinoids et benzenoids [3]. A 1281 cm^{-1} une bande apparait, elle correspond à la vibration de la liaison C=C du système conjugué. Une vibration de déformation de la liaison C-N du système quinoid apparait à 1219 cm^{-1} [4].

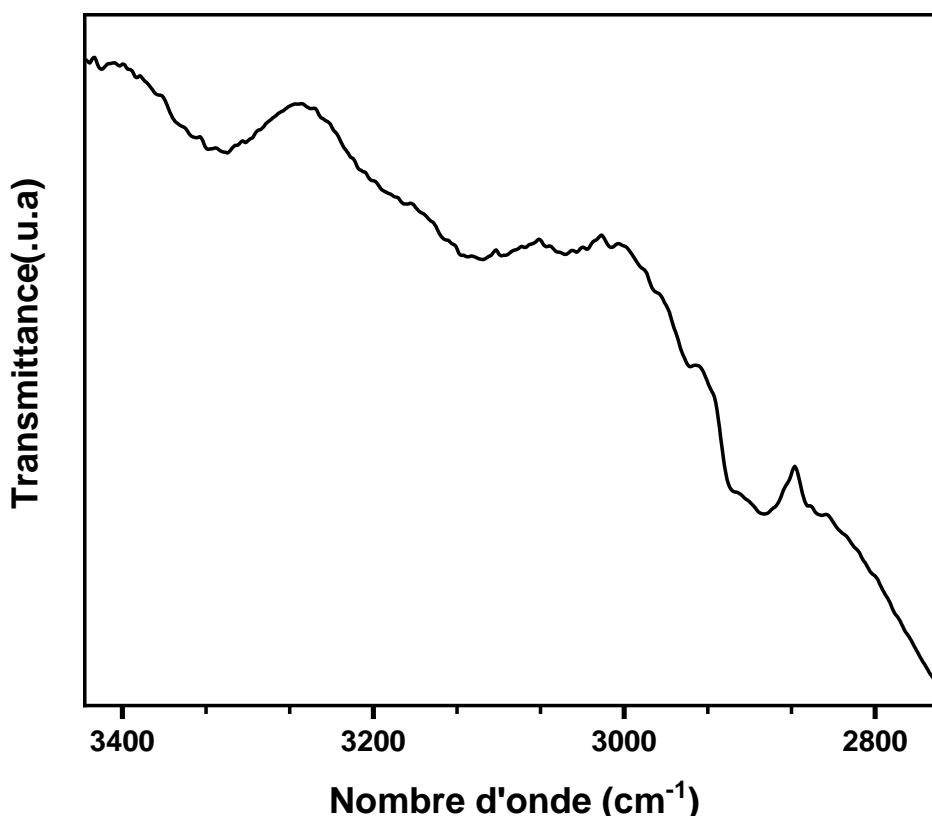


Figure 39: Spectre d'absorption infrarouge de PANI dans l'intervalle $3430\text{-}2745\text{ cm}^{-1}$, obtenue en mode ATR.

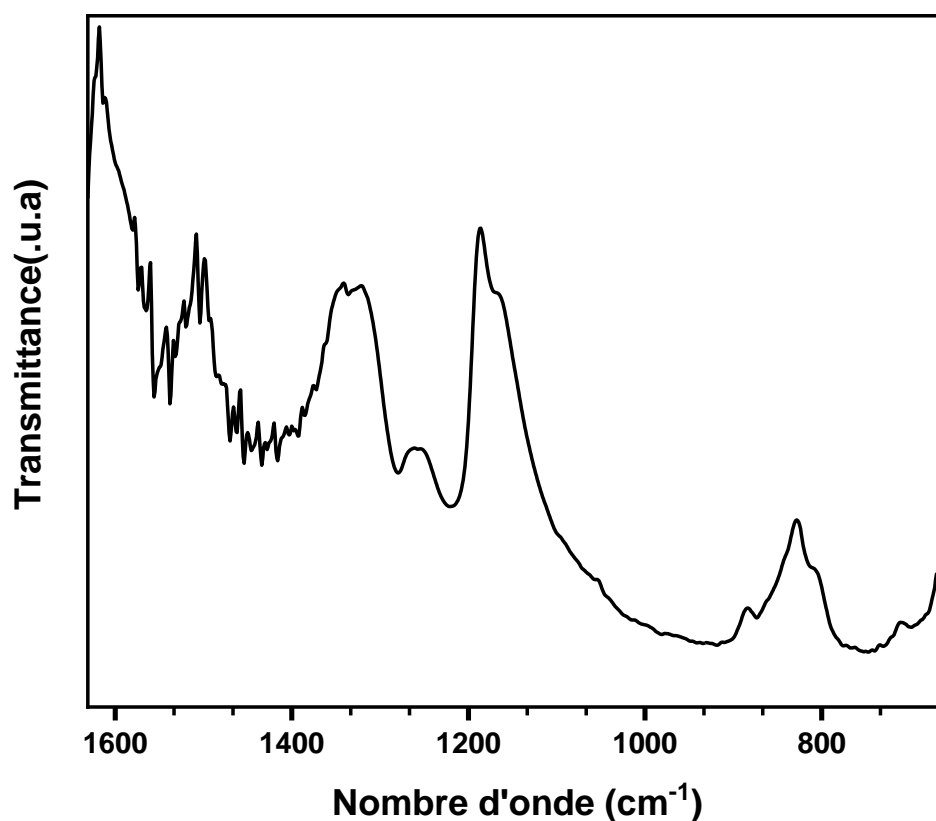


Figure 40: Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de PANI dans l'intervalle 1631-658 cm^{-1} .

Dans le cas de la Poly(*o*-Anisidine), **Figure 41** et **Figure 42**, les principales bandes caractéristiques sont attribuées comme suit : 3204 cm^{-1} (vibration d'élongation NH) [5], 3066 cm^{-1} (élongation de la bonde hydrogène formée) [6], 2936 et 2838 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique et symétrique CH de groupement méthoxy) [7], 1576 et 1484 cm^{-1} (élongation vibrationnelle C=C de système quinoid et benzenoid respectivement)[8], 1203 et 1167 cm^{-1} (vibration de déformation C-N) [9], 1018 cm^{-1} (vibration de déformation OCH₃) [10,11] 803, 748 et 681 cm^{-1} (vibration de déformation CH hors du plan) [7].

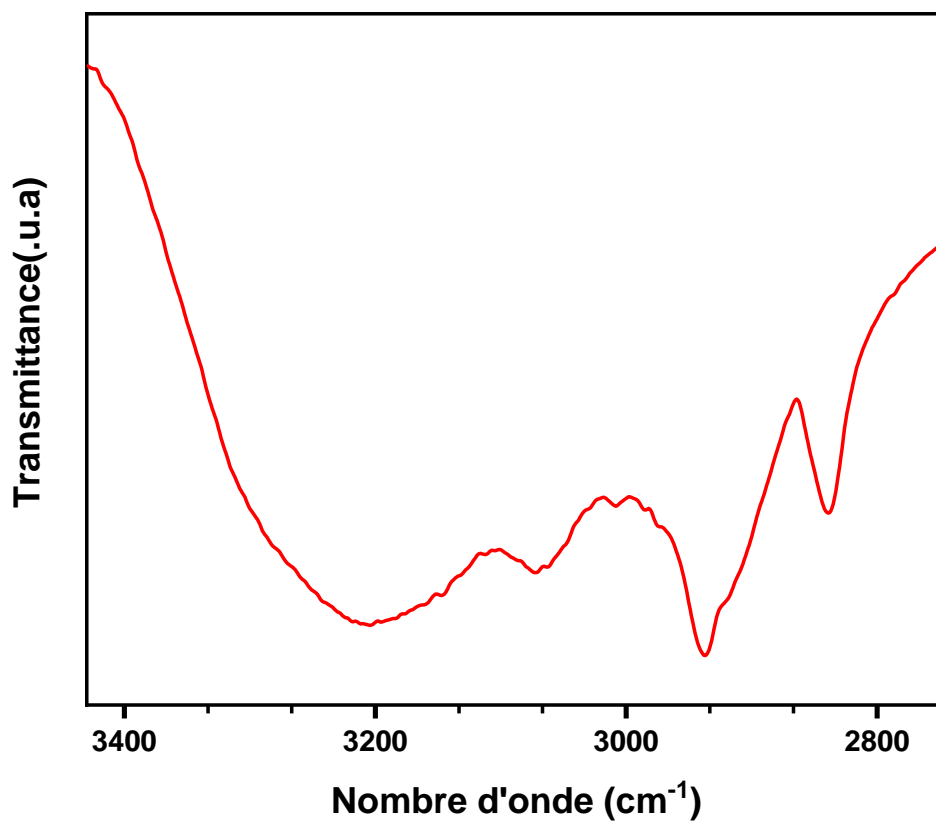


Figure 41: Spectre d'absorption FTIR-ATR de Poly (o-ANIS) dans l'intervalle 3430-2745 cm^{-1} .

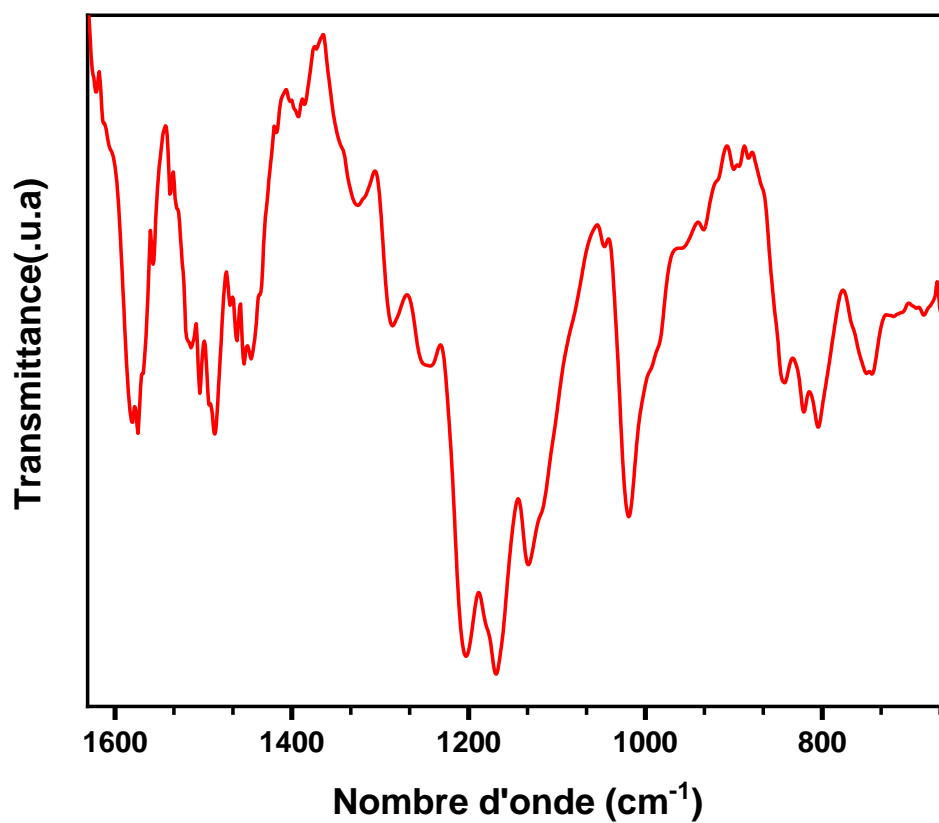


Figure 42: Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de Poly (o-ANIS) dans l'intervalle 1631-658 cm^{-1} .

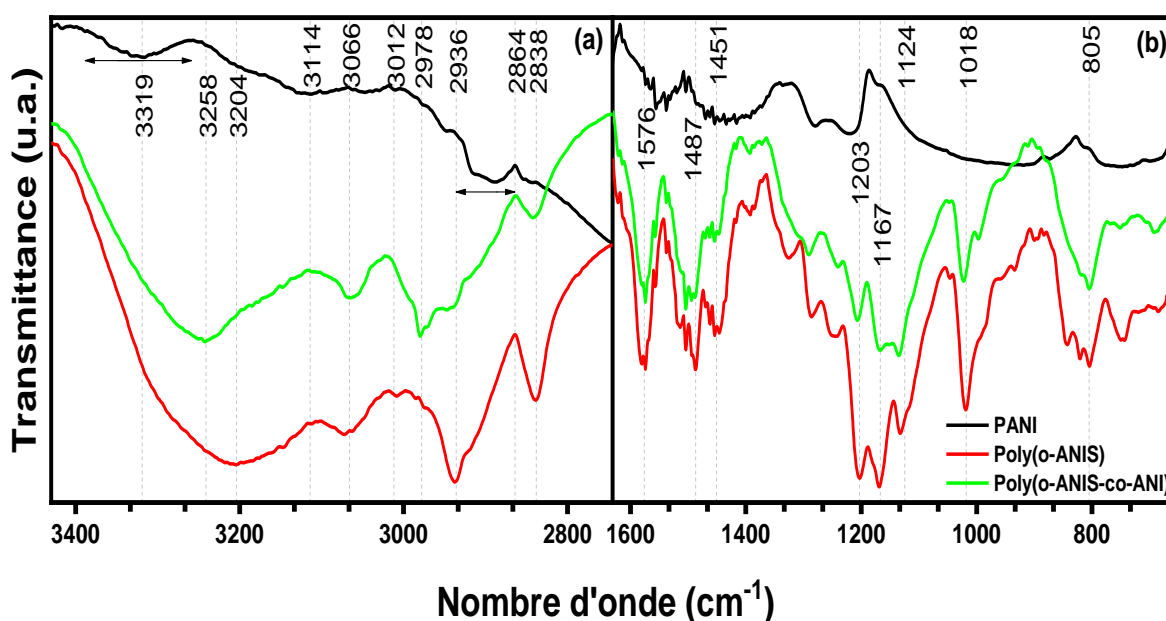


Figure 43: Spectre d'absorption infrarouge (a) et (b) de la PANI, Poly (o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI) obtenue en mode ATR.

Le spectre infrarouge du copolymère (poly (o-ANIS-co-Ani)) est presque identique à celui du poly (o-ANIS) avec quelques influences des données du PANI. Cela signifie que le copolymère était synthétisé avec succès.

Les différences de positions sont signalées de la manière suivante : un effet hypsochrome de la longueur d'onde (diminution de la valeur de la longueur d'onde) connectée à la bande NH attribuée à 3258 cm^{-1} , un autre effet hypsochrome correspond à la vibration d'élongation asymétrique apparaît à 2978 cm^{-1} de la liaison CH du groupement ortho-substitué.

Un décalage de la position de mode d'élongation du groupement méthoxy qui apparaît à 1022 cm^{-1} .

2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les polymères synthétisés ont été dissouts dans le NMP pour effectuer une série d'analyses photoluminescentes. Cette étude a pour but d'examiner la réactivité électronique des polymères π -conjugués vis-à-vis de leurs absorptions optiques.

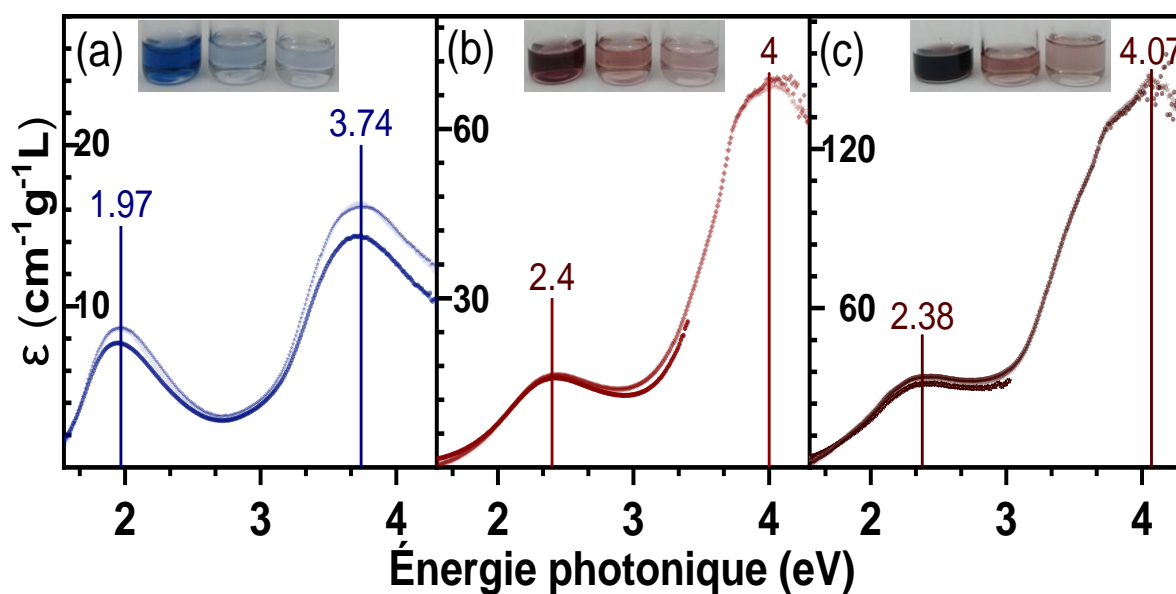


Figure 44: Spectre d'absorption UV-vis de (a) PANI, (b) Poly(o-ANIS) et (c) Poly(o-ANIS-co-ANI).

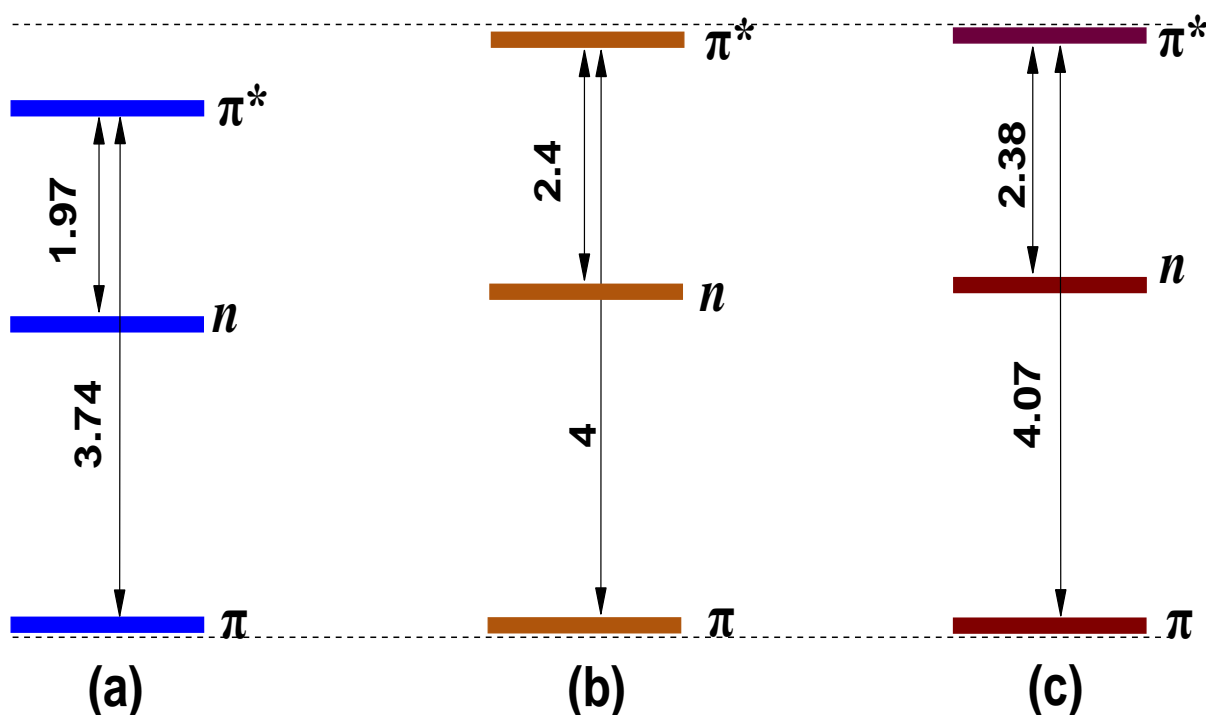


Figure 45: schéma récapitulatif des valeurs de l'énergie de gap optique de (a) PANI, (b) Poly(o-ANIS) et (c) Poly(o-ANIS-co-ANI).

Dans le cas de la polyaniline (Figure 44 a), le spectre présente deux bandes d'absorptions, une à 1.97 eV (~ 629.5 nm) qui correspond à la transition $n-\pi^*$ et la deuxième bande à 3.74 eV (~ 331.5 nm) connectée avec la transition $\pi-\pi^*$ ce qui reflète la forme émeraude de la polyaniline[12,13]. La Figure 44 b expose le spectre UV-vis de Poly(o-anisidine) avec deux transitions à 2.4 eV (~ 516.6 nm) et à 4 eV (~ 310 nm) accordées l'excitation électronique $n-\pi^*$

et π - π^* respectivement [14,15]. Le spectre UV-vis de poly (o-ANIS-co-ANI) montre deux transitions électroniques, il apparaît comme la superposition de spectre de Poly(o-ANIS) avec un léger déplacement par rapport au spectre PANI.

Dans les deux spectres **Figure 44 b** et **c**, un effet « bathochrome » des deux bandes est remarqué en comparaison avec le spectre de PANI, cet effet peut être dû au groupement méthoxy, qui provoque un gêne stérique.

2.3. Analyse voltamètre cyclique

Le comportement électrochimique des polymères π -conjugués synthétisés était étudié par voltampérométrie cyclique. Les voltamogrammes des polymères à plusieurs cycles avec un taux de balayage fixe sont présentés ci-après.

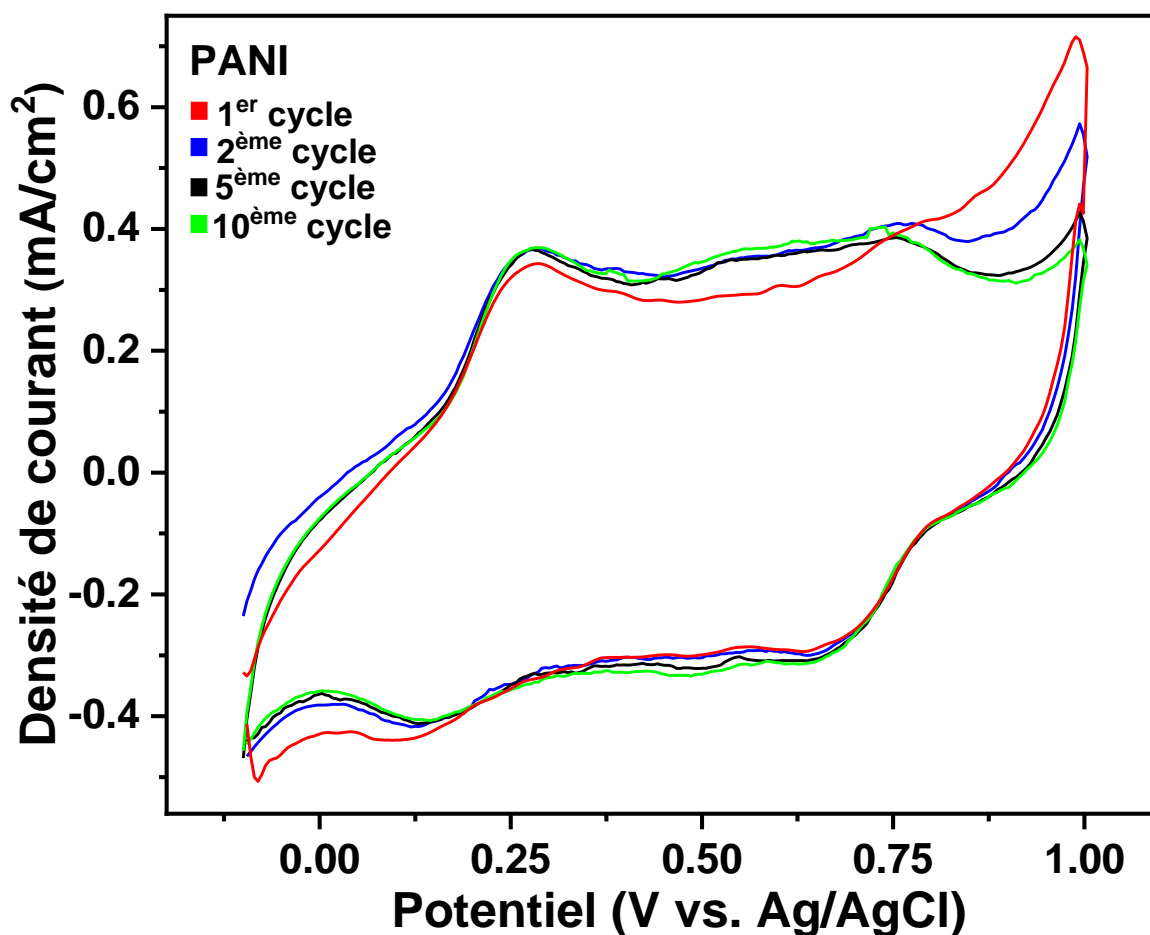


Figure 46: Voltamogramme à plusieurs cycles de PANI

Dans le cas du film polyaniline déposé en graphite (**Figure 46**), le voltamogramme présente deux pics E_{ox}/E_{red} à 0,287 V / 0,140 V et à 0,730 V / 0,633 V, le premier correspond à la transition de la forme leucoéméraldine à l'éméraldine alors que le deuxième est connecté avec la transition de la forme éméraldine à la structure pernigraniline.[16,17].

Le voltamogramme de poly(o-ANIS) montre deux couples redox principales (**Figure 47**), celui qui apparaît à (0.29V/0.15V) reflète le passage leucoéméraldine-éméraldine. Le couple attribué à (0.46V/0.35V) connecté à la transition éméraldine-vernigranine [18].

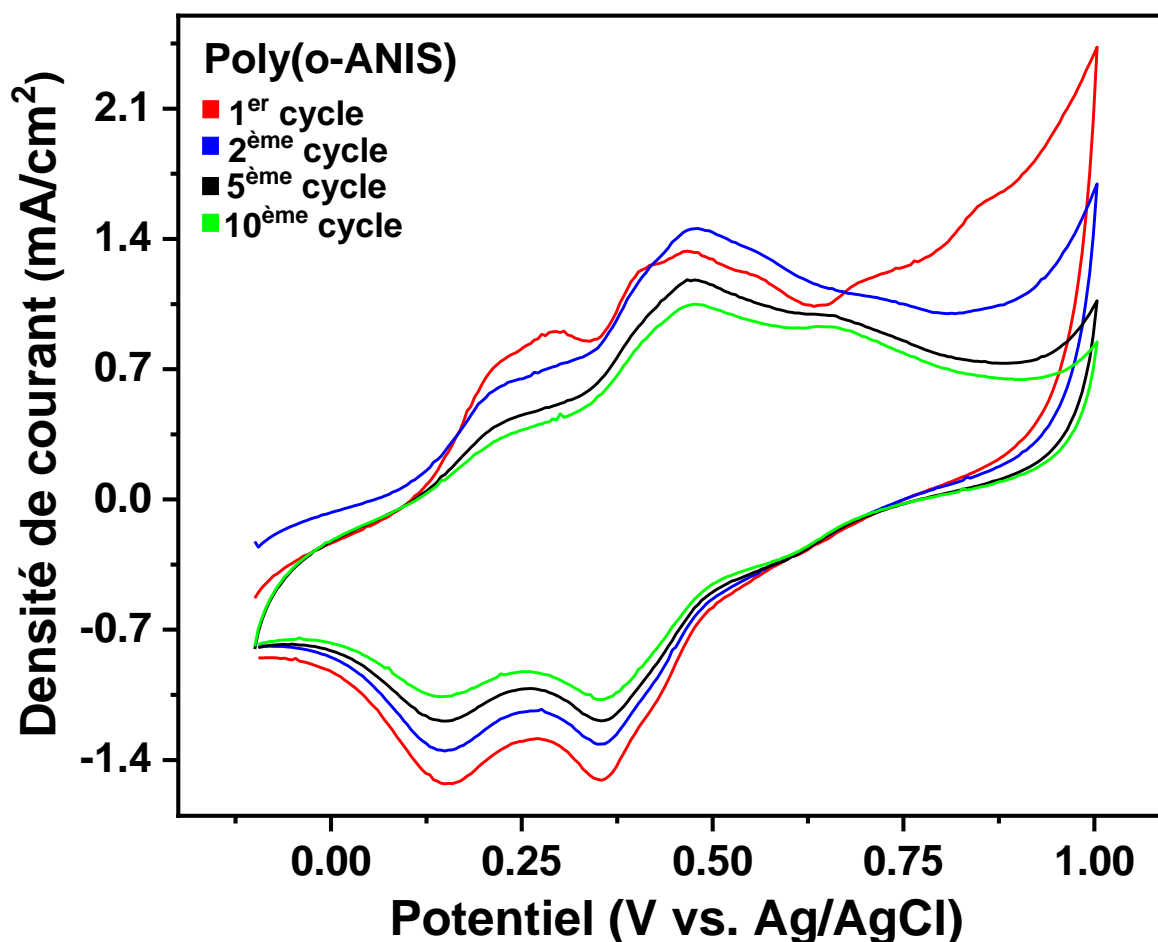


Figure 47: Voltamogramme à plusieurs cycles de Poly(o-ANIS)

Dans le voltamogramme de copolymère (**Figure 48**), le Poly(o-ANIS-co-ANI) rassemble les caractéristiques électriques des homopolymères (PANI et Poly(o-ANIS)). Dans ce cas, les états de semi-oxydation et d'oxydation de la forme leucoéméraldine associés aux couples (0.26V/0.2V) et (0.52V/0.4V) respectivement.

On peut constater que les voltamogrammes cycliques, montrant un bon comportement électrique. À mesure que le nombre de cycles augmente, l'écart de profil « redox » s'approche ce qui signifie l'opération d'oxydoréduction du film polymère.

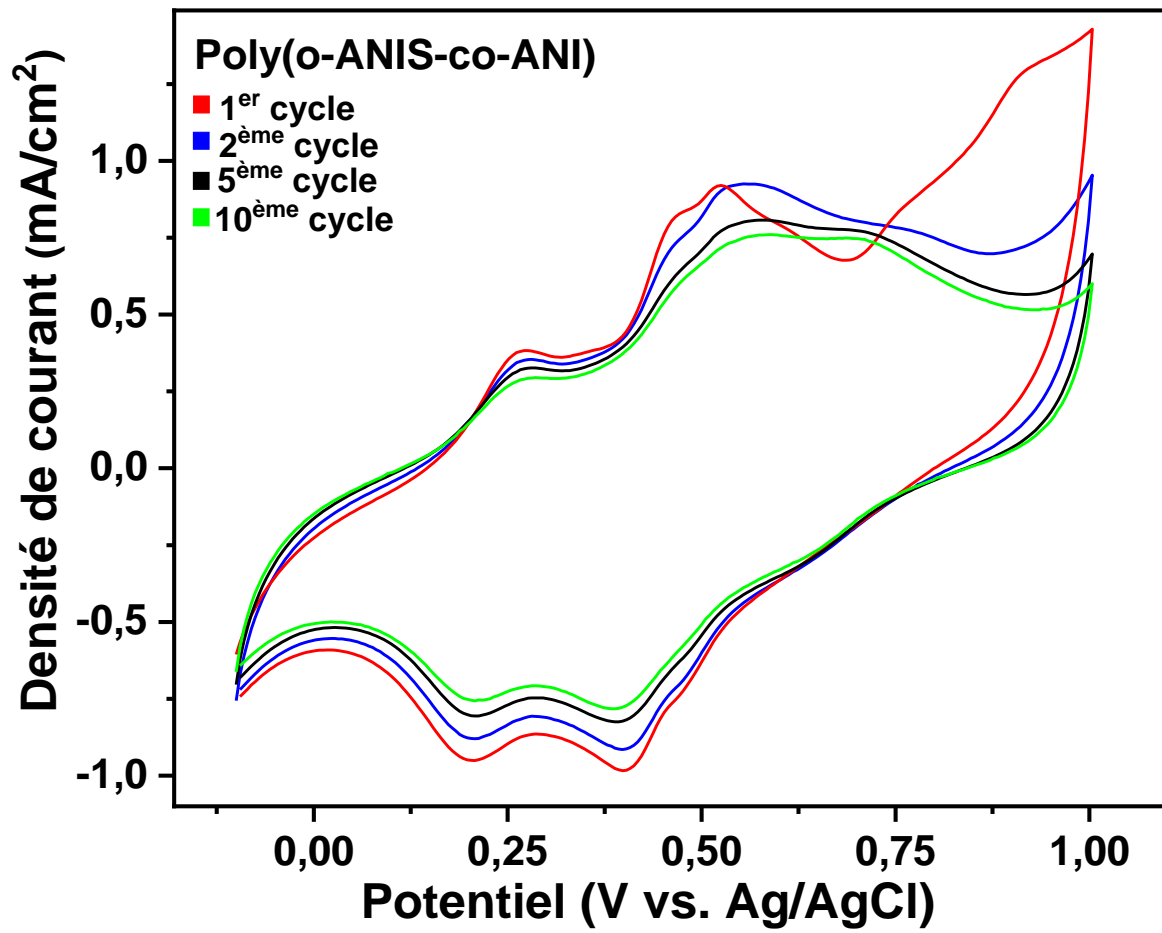


Figure 48: Voltamogramme a plusieurs cycles de Poly(o-ANIS-co-ANI)

2.4. Analyse Microscopie électronique à balayage (MEB)

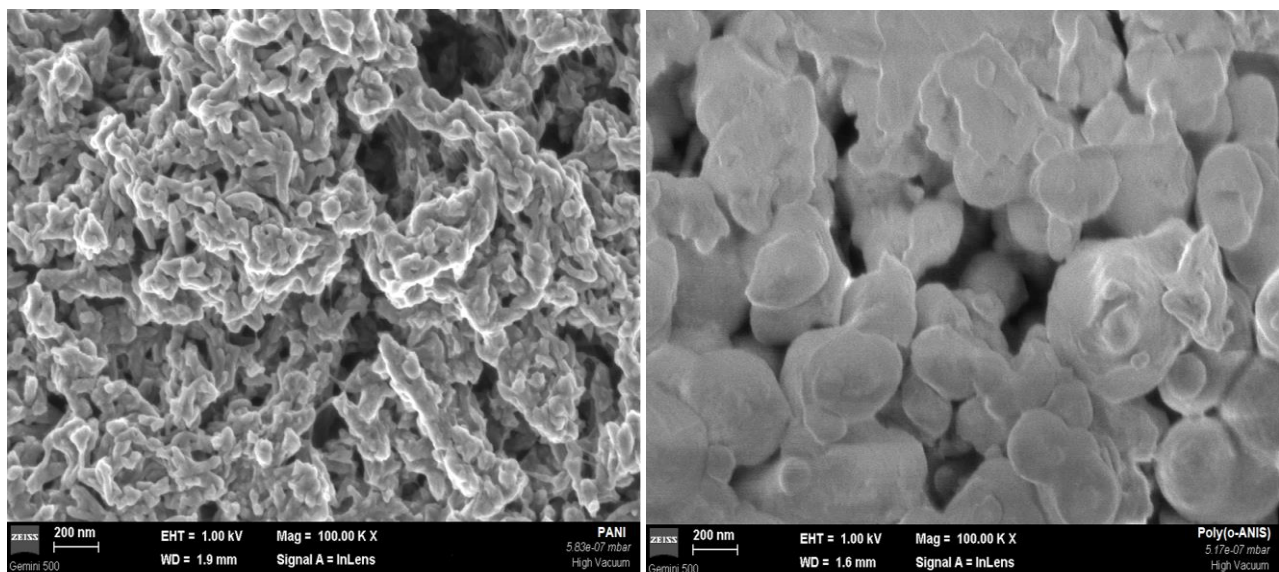


Figure 49: Images MEB de PANI et Poly(o-ANIS).

Dans les conditions de polymérisation citées précédemment (chapitre II), le squelette de la polyaniline commence à se plier, se replier et à former une structure nanofibre d'une manière aléatoire en raison de l'effet des interactions de van der Waals [19] (**Figure 49** à gauche). Dans ce cas, la texture des nanofibres est normalement attribuée à la forme du sel d'éméraldine (ES) [20].

La synthèse de poly(o-ANIS) produit des microsphères de structure dense (**Figure 49** à droite), de tailles différentes en raison de la polymérisation en solution aqueuse de HCl. Il est communément considéré que la tendance des dérivés d'aniline à former des sphères est liée à la formation de gouttelettes en contact avec la solution aqueuse, ce qui donne ce que l'on appelle une « matrice microsphère ». En ajoutant l'initiateur, « le persulfate d'ammonium », la réaction de polymérisation a eu lieu à l'interface gouttelette/eau [3,21,22].

Dans le cas du copolymère (**Figure 49**), les résultats de la synthèse sont caractérisés par une morphologie de type « éponge », qui peut favoriser un transport efficace des porteurs de charges [23]. De plus, la texture a révélé la formation de nano-fils de PANI en petite taille.

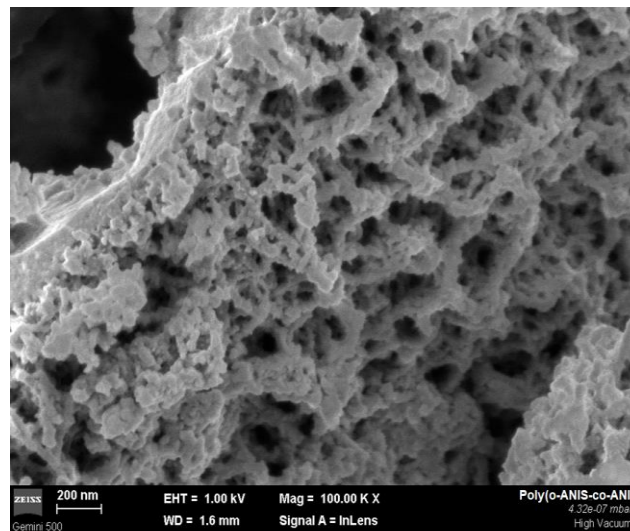


Figure 50: Images MEB de Poly(o-ANIS-co-ANI).

2.5 Teste de solubilité

La solubilité dépend fondamentalement des propriétés physicochimiques du soluté et du solvant ainsi que de la température, de la pression et de la polarisation [24]. Le teste de solubilité a été effectué en utilisant une variété de solvants. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-après.

Tableau 3: Teste de solubilité des polymères semi-conducteurs synthétisés

Concentration: 7.5 mg/ml	Acetone	DMSO	NMP	Chloroform	Toluene	DEE
PANI	Is	Is	S	Is	Ps	Is
Poly-(o-ANIS)	S	S	S	S	Ps	Is
Poly(o-ANIS-co-ANI)	S	S	S	S	Ps	Is

IS: Insoluble, S: Soluble, PS: partiellement soluble.

3. Conclusion

Les polymères étaient synthétisés avec succès dans un milieu d'acide chlorhydrique, qui a joué le rôle d'un dopant très efficace, ce qui reflète les bonnes propriétés physicochimiques avec différentes tailles moléculaires, ce qui est justifié par les résultats FTIR et MEB.

Les analyses de caractérisation UV-vis et CV indiquent que les polymères obtenus sont optiquement et électriquement actifs.

Références

- [1] H. Zengin and G. Kalayci, "Synthesis and characterization of polyaniline/activated carbon composites and preparation of conductive films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 1, pp. 46–53, 2010.
- [2] Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, Y. Yan, C. Li, and P. Saha, "Template-free synthesis of hollow poly(o-anisidine) microspheres and their electrorheological characteristics," *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 6, Jun. 2011.
- [3] C. Luo, H. Peng, L. Zhang, G. L. Lu, Y. Wang, and J. Travas-Sejdic, "Formation of nano-/microstructures of polyaniline and its derivatives," *Macromolecules*, vol. 44, no. 17, pp. 6899–6907, 2011.
- [4] L. Kulhánková, J. Tokarský, P. Peikertová, K. Mamulová Kutláková, L. Ivánek, and P. Čapková, "Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 12, pp. 1530–1533, 2012.
- [5] A. D. Borkar, "Poly(aniline-co-o-anisidine): A conducting copolymer as a anion-exchange resin," *J. Chem. Pharm. Res.*, no. 4, pp. 2081–2086, 2012.
- [6] C. Özdemir, H. K. Can, N. Çolak, and A. Güner, "Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2182–2192, 2006.
- [7] C. Hu, Y. Li, and Y. Ding, "Preparation and characterization of poly(o-anisidine)/SiC composites and study of their corrosion resistances blended with epoxy resin," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 295, no. 10, pp. 1937–1950, 2017.
- [8] B. Butoi, A. Groza, P. Dinca, A. Balan, and V. Barna, "Morphological and structural analysis of polyaniline and poly(o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 12, 2017.
- [9] C. Hu, Y. Li, N. Zhang, and Y. Ding, "Synthesis and characterization of a poly(o-anisidine)-SiC composite and its application for corrosion protection of steel," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 19, pp. 11732–11742, 2017.
- [10] J. Longun, B. Buschle, N. Nguyen, M. Lo, and J. O. Iroh, "Comparison of poly(o-anisidine) and poly(o-anisidine-co-aniline) copolymer synthesized by chemical oxidative method," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 6, pp. 3123–3130, 2010.
- [11] J. Jiang, L. H. Ai, and A. H. Liu, "A novel poly(o-anisidine)/CoFe₂O₄ multifunctional nanocomposite: Preparation, characterization and properties," *Synth. Met.*, vol. 160, no.

- 5–6, pp. 333–336, 2010.
- [12] E. T. Kang", K. G. Neoha, and K. L. Tanh, "POLYANILINE: A POLYMER WITH MANY INTERESTING INTRINSIC REDOX STATES," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 211–324, 1998.
- [13] M. Farasat, M. M. Golzan, K. Farhadi, S. H. R. Shojaei, and S. Gheisvandi, "Preparation, characterization and electrochromic properties of composite thin films incorporation of polyaniline," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 30, no. 15, 2016.
- [14] K. M. Molapo *et al.*, "Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 11859–11875, 2012.
- [15] K. Khamngoen, N. Paradee, and A. Sirivat, "Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine nanoparticles," *J. Polym. Res.*, vol. 23, no. 9, 2016.
- [16] H. Van Hoang and R. Holze, "Electrochemical synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their characterization," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1976–1980, 2006.
- [17] G. Ybarra, C. Moina, M. I. Florit, and D. Posadas, "Proton Exchange during the Redox Switching of Polyaniline Film Electrodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 330–332, 2000.
- [18] D. Profeti and P. Olivi, "Methanol electrooxidation on platinum microparticles electrodeposited on poly (o-methoxyaniline) films," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 27, pp. 4979–4985, 2004.
- [19] L. Jin *et al.*, "Oriented Polyaniline Nanowire Arrays Grown on Dendrimer (PAMAM) Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as Supercapacitor Electrode Materials," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [20] E. A. Sanches, J. C. Soares, A. C. Mafud, E. G. R. Fernandes, F. L. Leite, and Y. P. Mascarenhas, "Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM," *J. Mol. Struct.*, vol. 1036, pp. 121–126, 2013.
- [21] J. Han, G. Song, and R. Guo, "A facile solution route for polymeric hollow spheres with controllable size," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 3140–3144, 2006.
- [22] Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, Y. Yan, C. Li, and P. Saha, "Template-free synthesis of hollow poly(o-anisidine) microspheres and their electrorheological characteristics," *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 6, 2011.
- [23] C. O. Baker, X. Huang, W. Nelson, and R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers:

Broadening applications for conducting polymers,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 5, pp. 1510–1525, 2017.

- [24] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, and J. R. Zhang, “Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, pp. 48–66, 2019.

Chapitre IV

Modification et caractérisations de la montmorillonite

1. Introduction

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont la combinaison confère un ensemble de propriétés qu'aucun des constituants, pris séparément, ne possède.

Un matériau composite à base de polymère est formé de deux constituants :

- La matrice (composé organique).
- Le renfort ou la charge (composé inorganique).

Dans ce chapitre, le but que l'on recherche est de substituer le dopant chimique, le plus souvent des acides organiques et inorganiques, par un matériau écologique, disponible, moins coûteux avec des propriétés physicochimiques meilleurs.

Du point de vue synthèse des matériaux hybrides, il est à signaler que dans cette étude, la montmorillonite utilisée doit être passée par des étapes de traitement, de purification et de modification à l'aide d'un tensioactif (CTAB), afin de vérifier qu'on a évité la majorité des ions compensateurs et charges indésirables.

Pour toutes ces raisons, nous avons pris en considération les valeurs du poids atomique des constituants de la montmorillonite (**Tableau 5**).

2. Matériau organo-argileux

La méthode la plus utilisée pour la modification de l'argile est basée sur l'opération d'échange cationique. Elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations souvent utilisés comme les ions alkyl-ammoniums.

Cette méthode a pour but d'élargir l'espace interfoliaire de la montmorillonite et de rendre cette dernière organophile, afin de faciliter la pénétration des monomères dans la texture lamellaire et de favoriser la polymérisation in-situ.

3. Traitement de la montmorillonite

Le broyage et le tamisage « traitement physique » des particules d’argile brute permettent à l’obtention d’une poudre granulée fine de taille homogène dans le but de faciliter l’opération de traitement chimique « échange cationique ». L’intérêt de cette étape rendait les mesures de caractérisations facile et efficace.

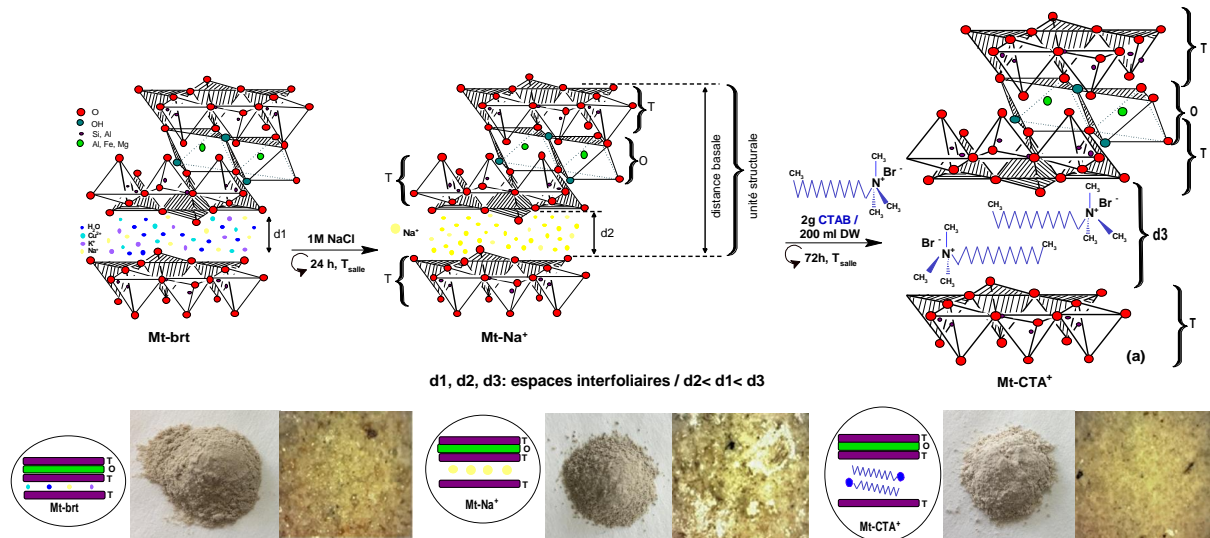


Figure 51: Modification physicochimique de la Mt-brt par des cations Na^+ et CTA^+ pour obtenir une Mt-Na^+ , Mt-CTA^+ respectivement. Structure, photo et image optique.

4. Caractérisation des argiles

Afin d’identifier la Maghnite utilisée, différentes techniques d’analyse et de caractérisations physicochimiques ont été employées.

4.1. Analyse par la fluorescence des rayons X (FRX)

La composition chimique de la montmorillonite brute (Mt-brt), montmorillonite traitée (Mt-Na^+) et organomodifiée (Mt-CTA^+) ont été purifiées. L’analyse FRX des différents types d’argiles a été effectuée à l’aide d’un spectromètre «Bruker AXS GmbH WDXRF S8-Tiger». Le but de cette analyse est de calculer le pourcentage des éléments constitutifs de Mt-brt , Mt-Na^+ et Mt-CTA^+ . Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 4: Composition élémentaire de la montmorillonite brute, sodique et organomodifiée.

Composant	Mt-brt	Mt-Na ⁺	Mt-CTA ⁺
SiO ₂	58.1%	51.7%	53.1%
Al ₂ O ₃	5.72%	14.6%	17.9%
Na ₂ O	0.534%	4.93%	0.738%
MgO	0.711%	2.82%	3.08%
K ₂ O	1.86%	2.22%	2.06%
Fe ₂ O ₃	1.51%	1.70%	2%
CaO	0.753%	0.915%	0.33%
P ₂ O ₅	0.237%	0.313%	0.375%
Cl	0.188%	0.292%	-
SO ₃	0.144%	0.191%	-
TiO ₂	0.129%	0.159%	0.192%
MnO	463 ppm	631 ppm	828 ppm
Rb ₂ O	296 ppm	332 ppm	306 ppm
CeO ₂	293 ppm	-	-
ZrO ₂	106 ppm	120 ppm	193 ppm
SrO	96.1 ppm	92.9 ppm	38.3 ppm
Y ₂ O ₃	73.2 ppm	85.8 ppm	89.3 ppm
Nb ₂ O ₅	72 ppm	74.6 ppm	82.2 ppm
ZnO	39.4 ppm	60.6 ppm	74.9 ppm
Ga ₂ O ₃	39.5 ppm	41.4 ppm	-
As ₂ O ₃	47.8 ppm	58.7 ppm	59.3 ppm
Br	-	-	441 ppm
H ₂ O	30%	20%	20%

Il est observé que la composition chimique de la montmorillonite a été modifiée en raison de l'échange cationique après l'ajout du NaCl. Cela reflète une proportion croissante des éléments Na₂O et Cl. De plus, en ajoutant le sel d'ammonium quaternaire, la quantité de Na₂O a été diminuée parce que les CTAB (les cations CTA⁺) entrent dans l'espace intercouche et que certains cations Na⁺ sortent. En outre, des traces de Br ont été détectées.

4.2. Analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La méthode EDX a été utilisée pour une analyse qualitative et quantitative des éléments constitutifs de l'argile. Pour tous les échantillons, le signal a été collecté dans une zone bien délimitée (5,7 μm × 4,7 μm) photographiée par MEB. La valeur obtenue pour chaque élément est une concentration moyenne sur cette zone.

Il est observé que la concentration d'atomes de carbone augmente dans l'argile organomodifiée, ce qui indique la présence de l'agent de surface « CTAB » dans la texture de la montmorillonite. L'apparition de l'atome d'azote et de brome signifiait que l'opération de modification était faite avec succès et les cations CTA⁺ ont eu lieu sur la surface spécifique de la montmorillonite.

Tableau 5: Constituants de l'argile déterminés par EDX et exprimés en « % » de poids atomique.

Elément	Mt-brt		Mt-Na ⁺		Mt-CTA ⁺	
	Atome (%)	Erreur abs (%)	Atome (%)	Erreur abs (%)	Atome (%)	Erreur abs (%)
C	2.59	1.05	6.30	2.91	20.50	6.75
O	75.33	23.32	74.70	28.95	58.78	22.19
Na	1.66	0.47	1.14	0.41	0.31	0.16
Mg	0.47	0.18	1.19	0.39	0.91	0.32
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.14
Rb	8.31	5.24	7.41	5.67	6.18	4.74
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
In	1.43	1.03	0.26	0.29	0.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.04	0.08	0.00	0.00
Al	2.99	0.71	2.50	0.72	1.55	0.48
Si	6.84	1.46	5.98	1.55	5.54	1.43
Fe	0.22	0.17	0.48	0.33	0.42	0.29
Ag	0.16	0.17	-	-	0.17	0.20
Br	-	-	-	-	0.86	0.74
N	-	-	-	-	3.15	1.62
F	-	-	-	-	1.40	0.99

4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR (FTIR-ATR) :

Les spectres IR de la montmorillonite montrent les différentes bandes d'absorptions caractéristiques. Il est à noter que le spectre IR global enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} est coupé en tronçons « zoom » pour bien montrer les bandes caractéristiques. Dans le cas de CTAB (**Figure 52**), deux bandes aiguës sont observées à 2914 cm^{-1} et 2846 cm^{-1} reflètent la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de groupement méthylène [1,2].

Ces bandes sont légèrement déplacées dans le cas de Mt-CTA⁺ à cause de l'environnement chimique après l'intercalation, elles sont attribuées à 2925 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} [3].

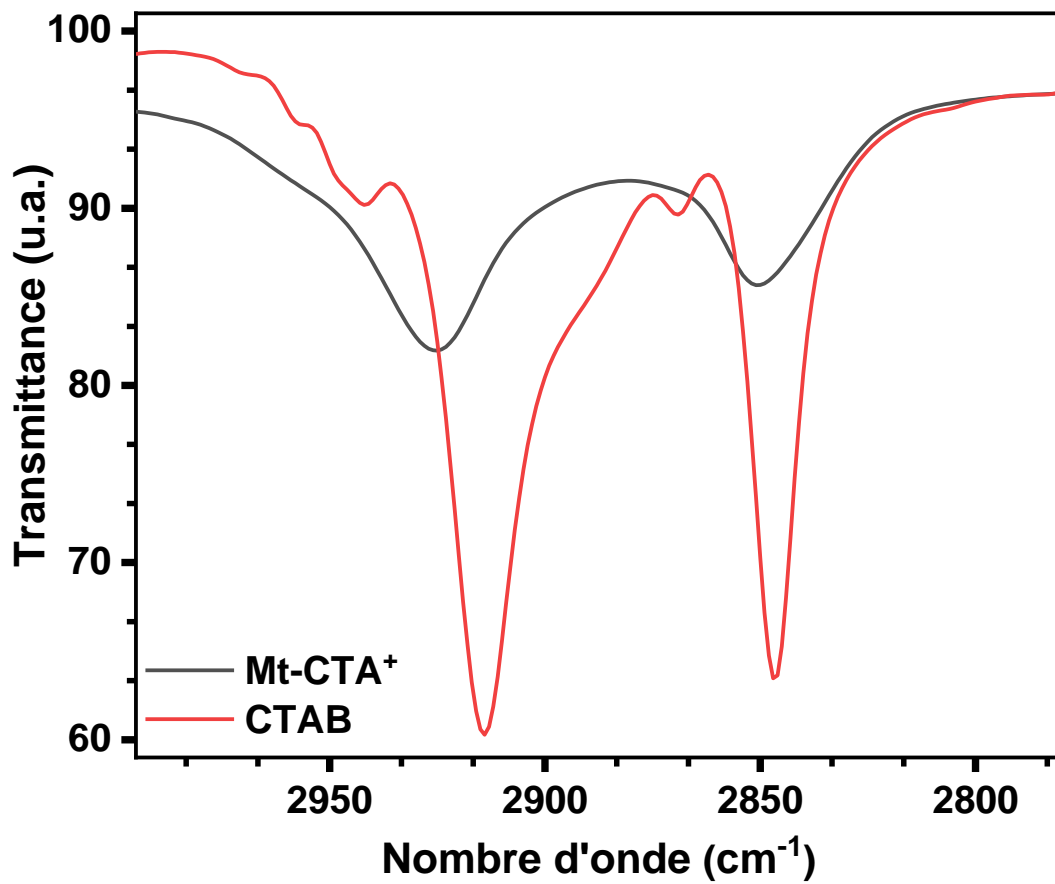


Figure 52: Spectre infrarouge à transformé de fourrier en mode ATR de Mt-CTA⁺ et CTAB dans la plage (3733-2670 cm⁻¹).

Dans le cas de Mt-CTA⁺ et CTAB (**Figure 53**), l'absorption IR entre 1500 et 1442 cm⁻¹ représente les modes vibrations de cisaillement et de flexion des groupements CH₃ et CH₂ dû aux interactions interchaines entre les agents de surface[4-7].

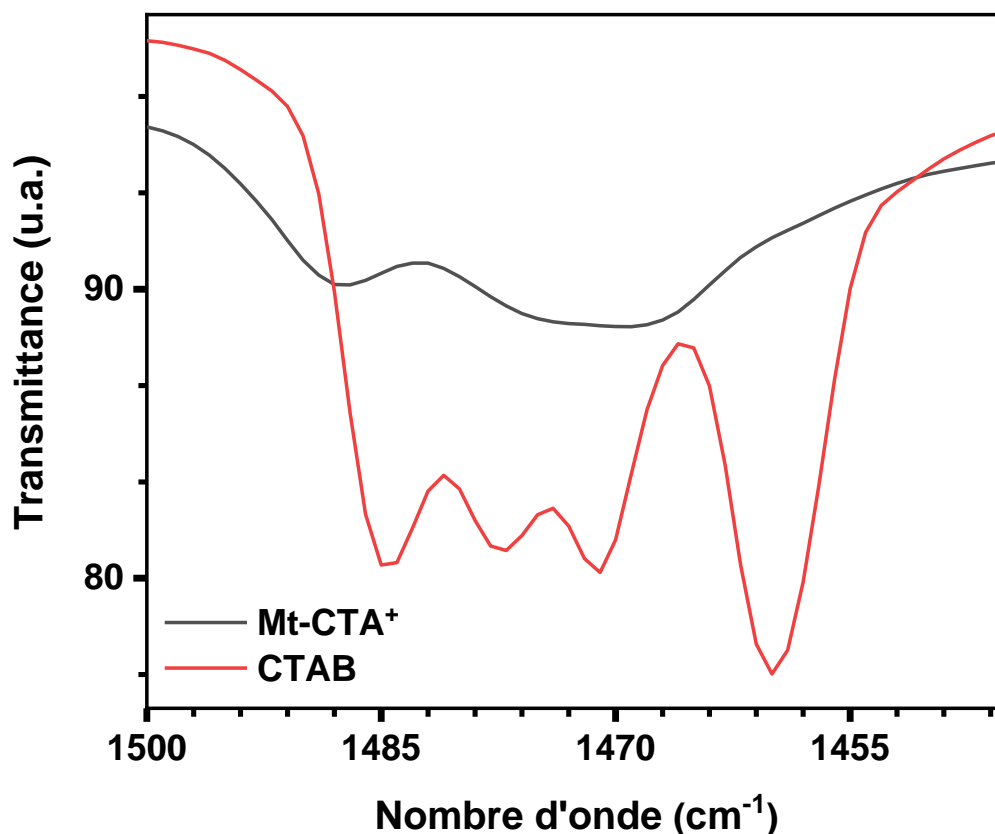


Figure 53: Spectre FTIR-ATR de Mt-CTA⁺ et CTAB, tronçon (1500-1442 cm⁻¹).

La **Figure 54** expose le spectre IR de la Mt-brt, Mt-Na⁺ et Mt-CTA⁺ dans l'intervalle de nombre d'onde entre 3733-2670 cm⁻¹. Il est noté que le spectre de Mt-CTA⁺ rassemble les données spectrales de Mt-brt et de CTAB avec un petit déplacement dû au voisinage chimique des atomes constitutifs.

Une bande pointue à 3619 cm⁻¹ dû à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison OH, cette vibration est indépendante au type d'agent d'intercalation [8].

Une bande d'absorption large située environ 3400 cm⁻¹, elle caractérise la vibration symétrique de la liaison OH de la molécule d'eau, la diminution de l'intensité et le déplacement de cette bande vers 3423 cm⁻¹ dans le cas de la Mt-CTA⁺ est dû au fait que pendant le processus de modification organique de Mt, la teneur en eau est réduite à cause de la substitution des cations hydratés par les molécules de surfactant [9,10].

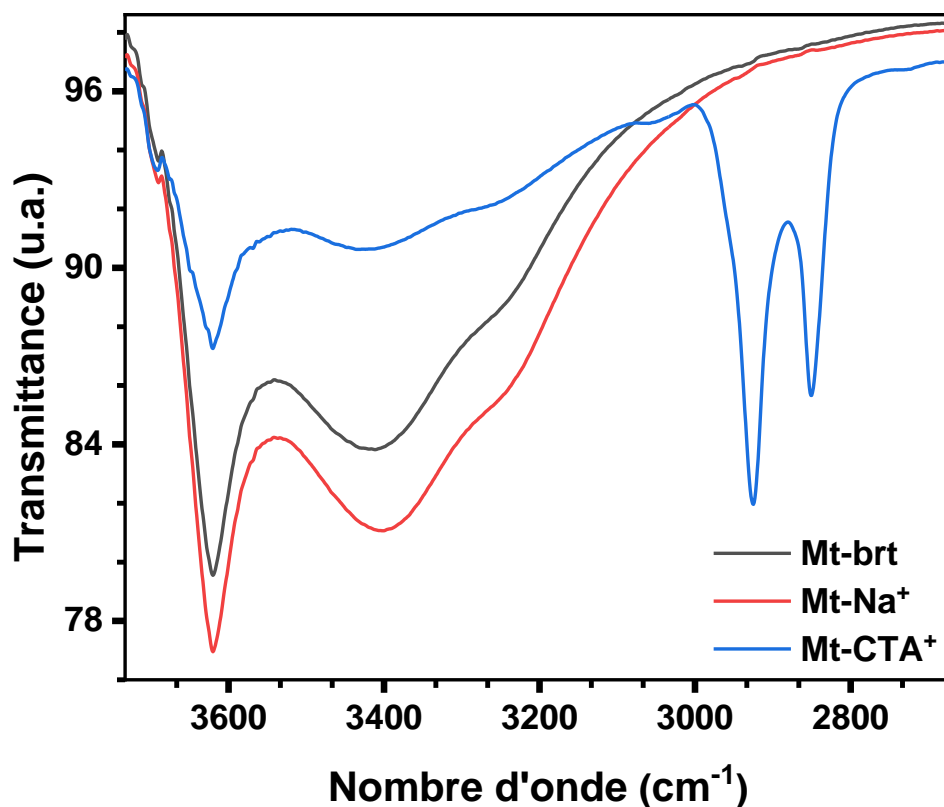


Figure 54: Spectre infrarouge-ATR de Mt-brt, Mt-Na⁺ et Mt-CTA⁺ dans le tronçon (3733-2670 cm⁻¹).

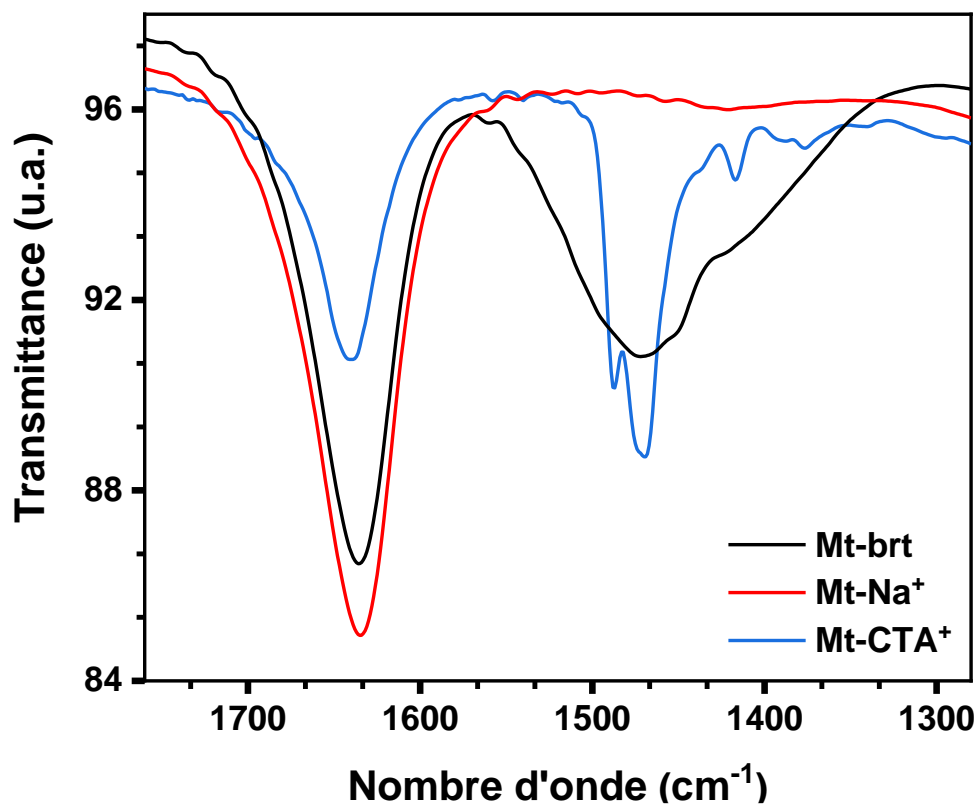


Figure 55: Spectre d'absorption infrarouge de Mt-brt, Mt-Na⁺ et Mt-CTA⁺ dans l'intervalle (1760-1280 cm⁻¹).

Le spectre IR enregistré dans la plage 1760-1280 cm^{-1} (**Figure 55**) présente une bande intense moyennement large à 1635 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison H-O-H, dans le cas de Mt-CTA^+ , cette bande est légèrement accru environ 1640 cm^{-1} à cause de la formation des liaisons hydrogènes suite à l'intercalation de CTA^+ [11]. Dans le cas de la Mt-brt , une bande de faible intensité qui s'étale entre 1556-1303 cm^{-1} est possible attribuée à la présence de carbonates en faible teneur [12,13]. Cette bande est invisible dans le cas de Mt-CTA^+ parce qu'elle est cachée derrière les vibrations de groupement CH_3 et CH_2 .

A des basses fréquences (**Figure 56**), les empreintes digitales des trois types d'argiles (Mt-brt , Mt-Na^+ , et Mt-CTA^+) sont semblables, l'apparition d'une bande large et intense à 977, 975 et 986 cm^{-1} est reflétée la présence de la liaison Si-O [13]. L'absorption des liaisons Al-Al-OH et Al-Mg-OH apparaissent à 911 cm^{-1} et 842 cm^{-1} respectivement [7,12,13].

La présence du quartz est signalée par l'absorption des bandes à 697, 777 et 794 cm^{-1} [11-14].

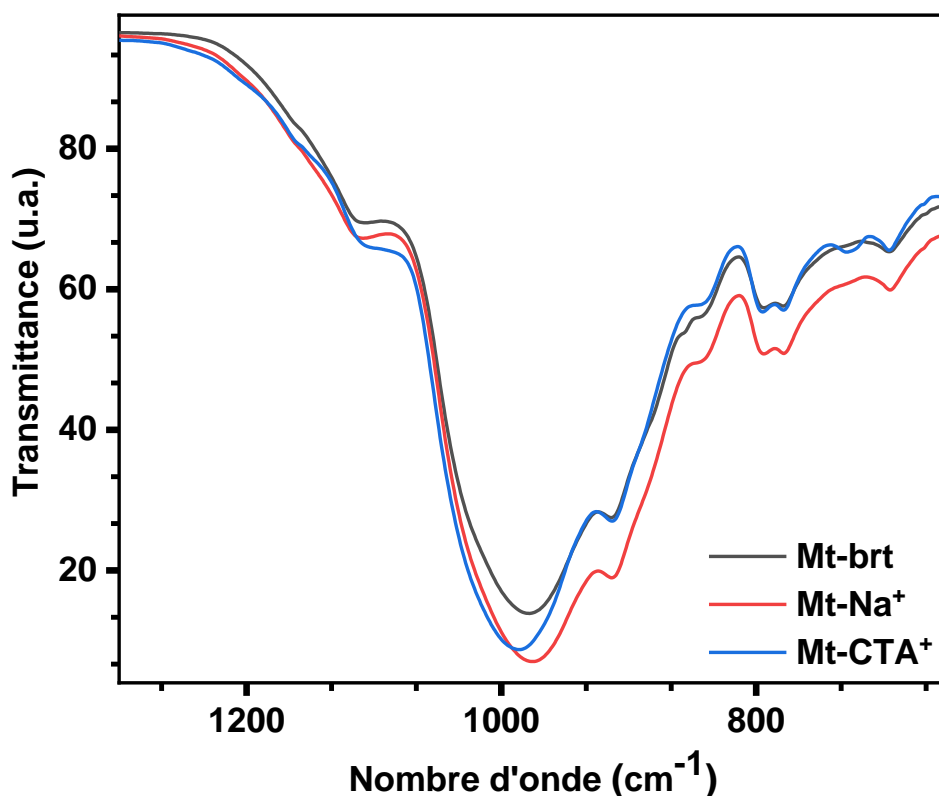


Figure 56: Spectre infrarouge à transformé de fourrier de Mt-brt , Mt-Na^+ et Mt-CTA^+ dans l'intervalle (1280-500 cm^{-1}).

Comme conclusion et après une étude comparative entre les résultats d'analyse des différents type d'argile (brute, sodique et organomodifiée), de toute évidence l'apparition des nouvelles bandes qu'elles ne correspondent pas à la texture d'argile, indique l'intercalation de surfactant (CTAB) dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

4.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les argiles brutes et modifiées ont été étudiées et présentées sur les diffractogrammes suivants (Figure 57 a et b).

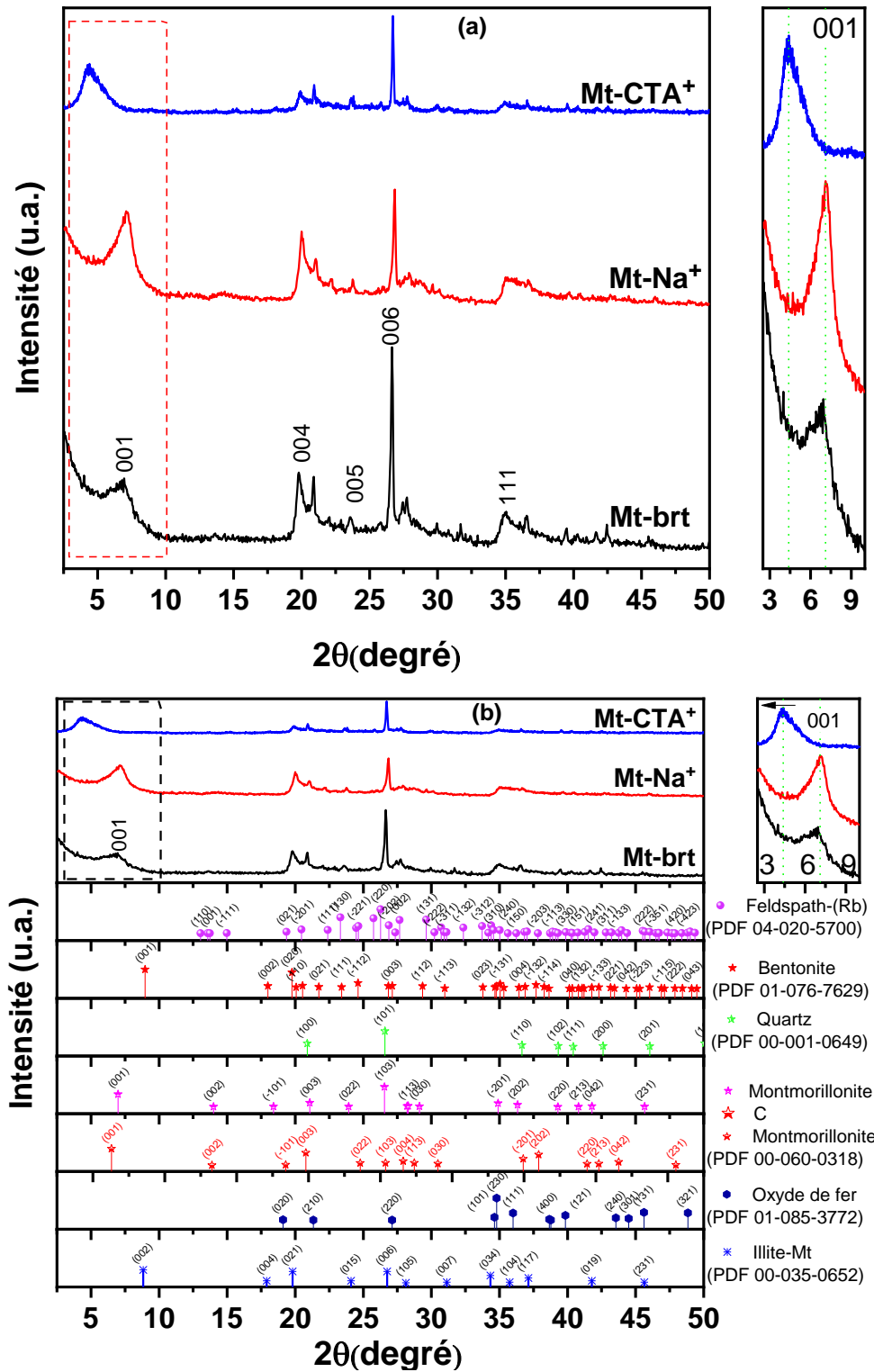


Figure 57: Diffractogrammes DRX de Mt-brt, Mt-Na⁺ et Mt-CTA⁺.

Les cations de Na^+ et CTA^+ qui ont été fixés à la surface de la montmorillonite n'ont pas d'effet sur la structure cristalline de l'argile, c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas obtenu un changement sur les modes de diffraction des rayons X de la montmorillonite après la modification (Figure 57 a, b).

Par contre les diffractogrammes de rayon-X montrent que la montmorillonite modifiée par les cations Na^+ a un pic $d_{(001)}$ qui a été déplacé vers une angle légèrement grande « $2\theta = 7.13^\circ$ » [15] par rapport à la Mt-brt du fait de la petite taille moléculaire et le petit nombre des cations Na^+ vis-à-vis les cations compensateurs qui ont été accrochés avant le traitement ce qui reflète la diminution de la distance interfoliaire $\Delta d = -0.273$ (**Tableau 6**). D'un autre côté la montmorillonite organomodifiée a un pic $d_{(001)}$ de faible angle de diffraction en comparaison avec celui de Mt-brt et Mt- Na^+ , ceci se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire « $\Delta d = 7.421/ \text{Mt-brt}$ » et « $\Delta d = 7.663/ \text{Mt- Na}^+$ » de la montmorillonite à cause de la grande taille moléculaire des tensioactifs parfaitement intercalés devant les cations Na^+ [16,17]. Les résultats d'analyse sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau 6: angles de diffractions et distances interfoliaires $d_{(001)}$ des différents états de la montmorillonite.

Eléments	Angle de diffraction 2θ (°)	d_{001} (Å)	Δd (Å)
Mt-brt	6.972	12.50	--
Mt- Na^+	7.114	12.258	-0.242
Mt- CTA^+	4.375	19.921	7.421

4.5. Analyse microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse d'observation MEB permet de caractériser la morphologie avant et après la modification de la montmorillonite comme il est montré sur les images suivantes.

La morphologie du Mt-brt se caractérise par des structures en plaques compactes, s'est dû aux interactions ioniques intermoléculaires [18].

Selon la nature initiale des feuilles de silicate d'argile et les impuretés constitutives, des différentes formes apparaissent comme les bipyramides hexagonales d'hématite visibles en haut à gauche (**Figure 58 a**) [19].

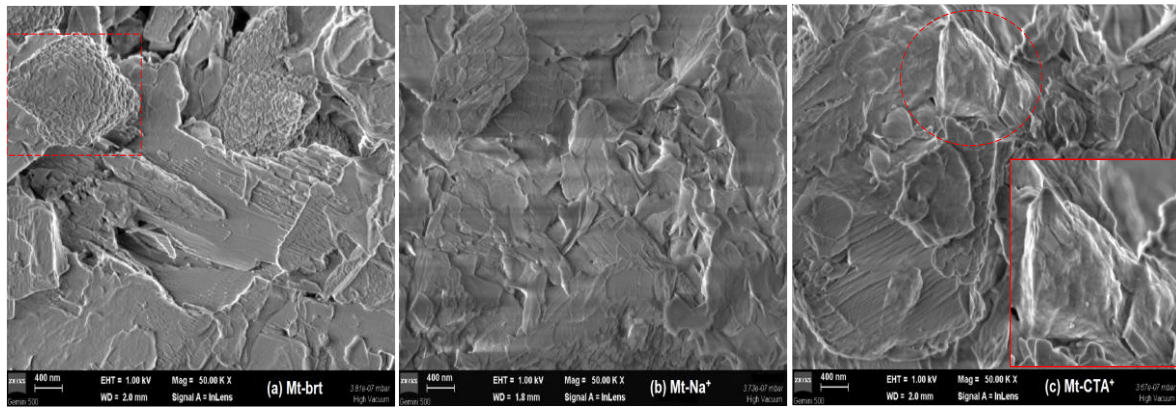


Figure 58: images MEB de (a) Mt-brt, (b) Mt-Na⁺ et (c) Mt-CTA⁺.

Les cations Na⁺ intercalés ont légèrement modifiés la texture de l'argile minérale (**Figure 58 b**), en raison des conditions de traitement de Mt-brt et de la concentration de la solution de NaCl, ce qui a été remarqué également par les résultats DRX. En ajoutant l'agent d'intercalation, il n'y a pas de changement significatif de la texture d'argile par rapport à la Mt-Na⁺, par contre comparativement à la structure Mt-brt, l'apparition d'une texture mousseuse montrée en bas à droite (**Figure 58 c**) a affirmé l'existence de surfactant sur le textile montmorillonite [18].

4. Conclusion

Dans ce chapitre, la modification des argiles a été réalisée par l'intercalation des cations Na⁺ et CTA⁺ dans l'espace interlamellaire en présence de solution NaCl et de suspension CTAB pour avoir de Mt-Na⁺ et Mt-CTA⁺ respectivement.

Les résultats de caractérisations sont complémentaires l'une à l'autre, les analyses FTIR en mode ATR de l'argile organomodifiée (Mt-CTA⁺) ont révélé l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques de la structure CTAB sur la texture brute de la montmorillonite ce qui est reflété par les résultats DRX.

La diminution de la valeur de pic de diffraction (d_{001}) confirme l'intercalation des cations CTA⁺ « agent de compatibilisation » sur la surface spécifique de l'argile ce qui est confirmé par les résultats MEB.

Dans l'analyse EDX, l'apparition des atomes d'azote et de brome dans la composition élémentaire de l'argile après la modification indique la coexistence entre la montmorillonite et le surfactant.

Références

- [1] O. Yayapao, T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, “CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2294–2299, 2011.
- [2] L. G. Bakre, J. I. Sarvaiya, and Y. K. Agrawal, “Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Properties of Curcumin from Polycaprolactone /Organommodified Montmorillonite Nanocomposite,” *J. Pharm. Innov.*, vol. 11, no. 4, pp. 300–307, 2016.
- [3] D. M. Widjonarko, O. D. Mayasari, S. Wahyuningsih, and K. D. Nugrahaningtyas, “Modification of Montmorillonite with Cetyl Trimethylammonium Bromide and Tetra Ethyl Ortho Silicate,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 333, no. 1.
- [4] H. Hongping, F. L. Ray, and Z. Jianxi, “Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 12, pp. 2853–2859, 2004.
- [5] L. Ma *et al.*, “Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 880–888, 2016.
- [6] J. Madejová, Jarmila Sekeráková, V. Bizovská, M. Slaný, and J. Jankovič, “Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 84, pp. 44–52, 2016.
- [7] M. Slaný, J. Jankovič, and J. Madejová, “Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 176, pp. 11–20, 2019.
- [8] L. P. C. Júnior, D. B. R. do S. Silva, M. F. de Aguiar, C. P. de Melo, and K. G. B. Alves, “Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning,” *J. Mol. Liq.*, vol. 275, pp. 452–462, 2019.
- [9] W. Xue, H. He, J. Zhu, and P. Yuan, “FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 1030–1036, 2007.
- [10] A. C. Mocanu *et al.*, “Internal and external surface features of newly developed porous ceramics with random interconnected 3D channels by a fibrous sacrificial porogen method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, pp. 226–238, 2019.
- [11] B. Tyagi, C. D. Chudasama, and R. V. Jasra, “Determination of structural modification

- in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 64, no. 2, pp. 273–278, 2006.
- [12] L. Vaculíková, E. Plevová, and M. Ritz, “Characterization of Montmorillonites by Infrared and Raman Spectroscopy for Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 5, pp. 2775–2781, 2019.
- [13] L. Krupskaya, V; Novikova, L; Tyupina, E; Belousov, P; Dorzhieva, O; Zakusin, S; Kim, K; Roessner, F; Badetti, E; Brunelli, A; Belchinskaya, “The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites .pdf,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 172, pp. 1–10, 2019.
- [14] T. Danner, G. Norden, and H. Justnes, “Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 162, no. June, pp. 391–402, 2018.
- [15] W. Karimi, A; Daud, “Nanocomposite Cryogels Based on Poly (Vinyl Alcohol) Unmodified Na⁺-Montmorillonite Suitable for Wound Dressing Applica,” *JOM*, vol. 69, no. 7, pp. 1213–1220, 2017.
- [16] M. Zeng *et al.*, “Investigation of organophilic montmorillonites supported palladium catalytic composites by combined positron annihilation lifetime spectroscopy and X-ray diffraction,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 165, 2019.
- [17] A. Amin, E. H. Ahmed, M. W. Sabaa, M. M. H. Ayoub, and I. K. Battisha, “Preparation and evaluation of hyperbranched p-chloromethyl styrene polymers/montmorillonite clay nanocomposites as dielectric materials,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 1, pp. 147–162, 2016.
- [18] H. Fattahi, M. Amani, Y. Mosaei Oskoei, and N. Arsalani, “Novel thermal stable polymeric nanocomposite based on poly(ethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) and organo-modified montmorillonite,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 11, pp. 3889–3895, 2018.
- [19] M. Lin *et al.*, “Hydrothermal Synthesis of Octadecahedral Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles An Epitaxial Growth from Goethite (α -FeOOH),” *J. Phys. Chem.*, vol. 118, p. 10903–10910, 2014.

Chapitre V

Elaboration et caractérisation des nanocomposites

1. Introduction

Afin de finir l'idée générale dont cette thèse est basée et après avoir décrit le procédé de synthèse des polymères ainsi que le mode de traitement et de modification des argiles, nous allons maintenant consacrer ce chapitre à l'étude d'élaboration des matériaux hybrides. Ces derniers sont obtenus par polymérisation in-situ de l'aniline et/ou o-anisidine dans l'espace intercouche de l'argile organomodifiée (OMt).

Pour élaborer les nanocomposites, plusieurs paramètres physicochimiques ont été combinés. Le dopant choisi est une OMt à la place de l'acide chlorhydrique (HCl) et qui va jouer au même temps le rôle d'un renfort pour améliorer les propriétés physiques de la matrice polymère. Ce choix est basé sur l'existence de fortes interactions de type Van Der Waals, des liaisons hydrogènes et les liaisons ioniques entre les composants organiques et inorganiques. Un agent oxydant (persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) est indispensable pour déclencher la polymérisation.

Dans cette étude, la synthèse des matériaux hybrides ce fait par la polymérisation chimique oxydative in-situ qui a été basée sur trois étapes principales. La première consiste à gonflée la montmorillonite organomodifiée par une agitation magnétique dans un milieu aqueux, cette étape était suivie par l'addition des monomères en gardant les mêmes conditions opératoires afin de permettre la pénétration des motifs de répétition dans l'espace intercouche de l'OMt. Un matériau composite était obtenu après avoir ajouté l'oxydant à froid.

Au cours de cette préparation, la cinétique des différentes étapes de la synthèse a été pris en considération (1h de gonflement, 6h d'insertion des monomères et 24h après l'ajout de PSA), la structure générale de l'OMt ainsi que les monomères et les nanocomposites obtenus sont présentés dans la figure ci-après. Les matériaux hybrides obtenus ont été caractérisés qualitativement et quantitativement par différentes méthodes d'analyses spécialement : Infrarouge à Transformé de Fourier en mode ATR (FTIR-ATR), Ultraviolet-visible (UV-vis), Voltampérométrie Cyclique (CV), Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie Electronique a Transmittance (MET).

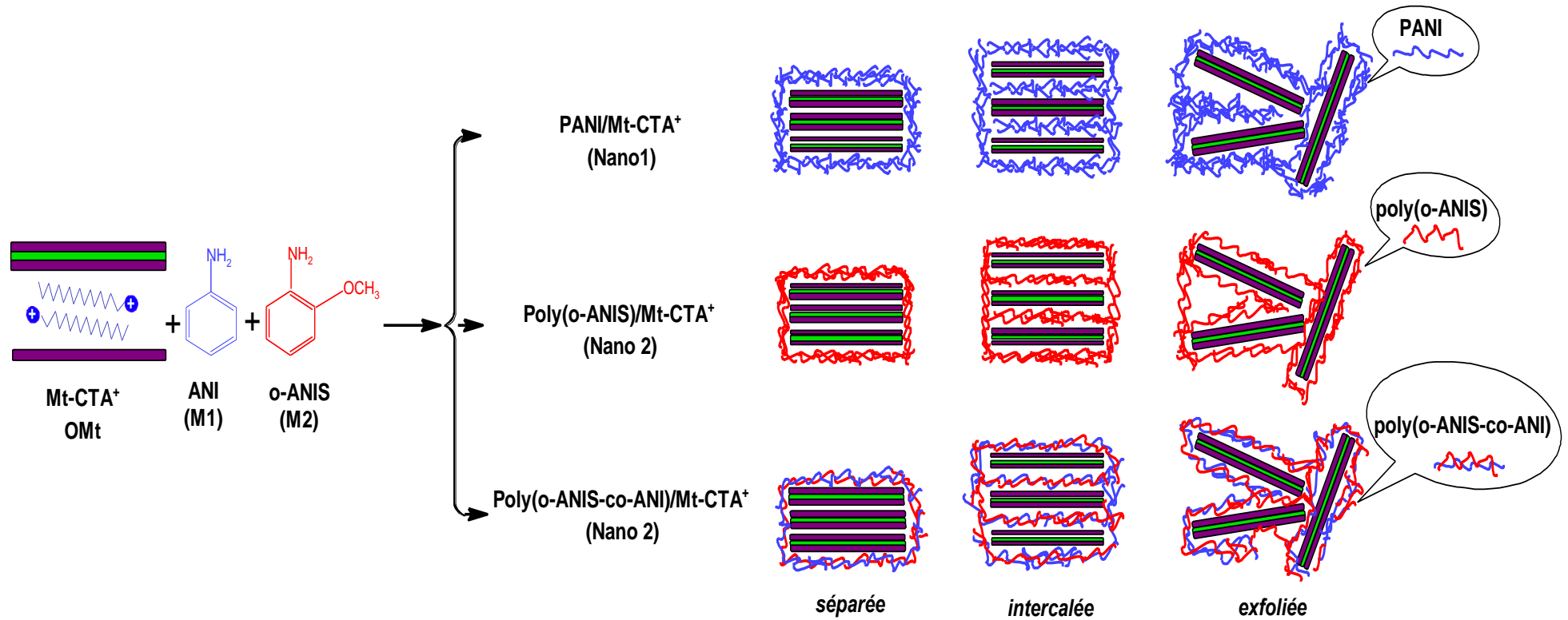


Figure 59: Structure générale de la montmorillonite organomodifiée, les monomères utilisés et les matériaux hybrides obtenus par polymérisation in-situ.

2. Etude de caractérisation

2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

La spectroscopie IR permet d'évaluer globalement l'absorption des bandes de vibrations des liaisons caractéristiques et des fonctions propres aux matériaux. En mode « ATR », les spectres infrarouges de la montmorillonite organomodifiée, avant et après la formation in-situ des chaînes polymères sont présentés. On peut noter que les résultats infrarouges des nanocomposites présentent une combinaison entre les pics caractéristiques de polymère (PANI, Poly(o-ANIS)) et de l'OMt, avec un léger déplacement dû aux environnements chimiques des molécules constitutives (**Figure 60**). Une superposition des spectres IR, et un découpage en plusieurs sections est nécessaire pour une efficace étude comparative des résultats.

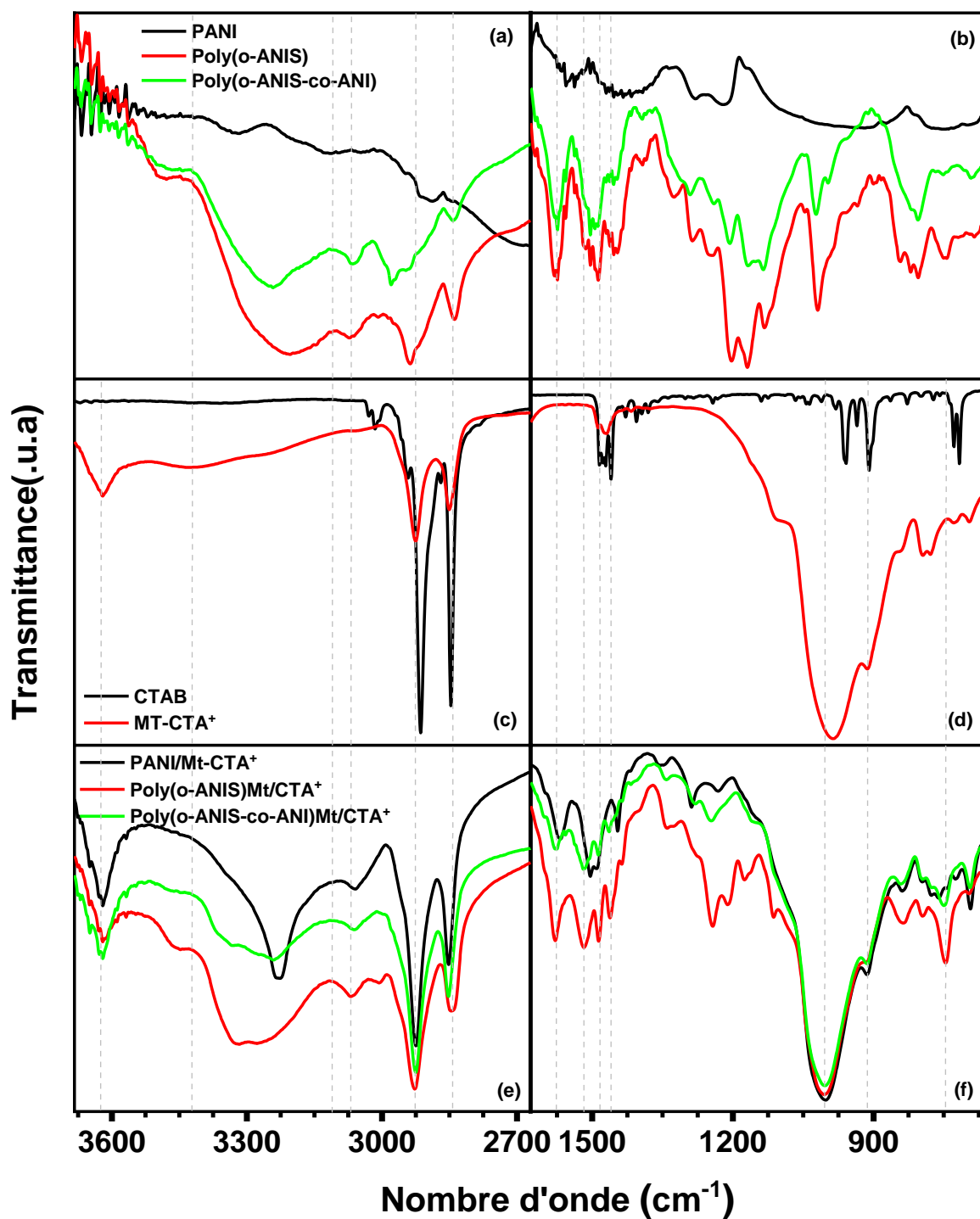


Figure 60: Spectres d'absorptions infrarouges de (a, b) PANI, Poly(o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI), (c, d) CTAB et Mt-CTA⁺, (e, f) PANI / Mt-CTA⁺, Poly(o-ANIS) / Mt-CTA⁺ et Poly(o-ANIS-co-ANI) / Mt-CTA⁺ obtenues en mode ATR.

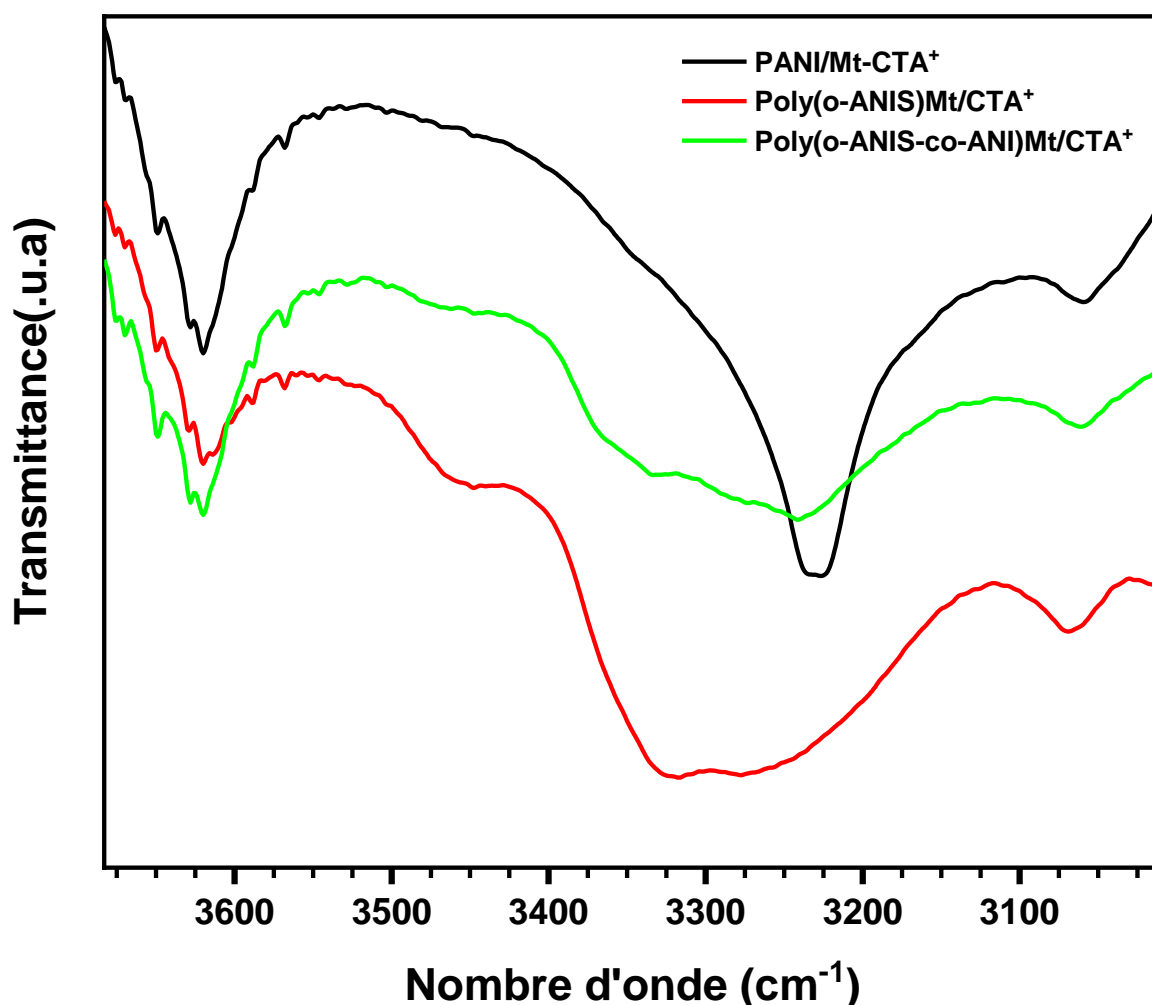


Figure 61: Spectre d'absorption infrarouge des nanocomposites synthétisés tronçon (3683-3010 cm^{-1}).

La **Figure 61** présente le spectre FTIR de PANI / Mt-CTA⁺, Poly(o-ANIS) / Mt-CTA⁺ et Poly(o-ANIS-co-ANI) / Mt-CTA⁺ dans l'intervalle de nombre d'ondes entre 3683-3010 cm^{-1} .

Une bande à 3620 cm^{-1} dû à des vibrations d'élongation asymétrique de la liaison OH [1].

Dans le cas de Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ et Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ une bande très large localisée entre 3422-3111 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison NH [2]. Cette bande apparaît comme aiguë dans le cas de PANI/Mt-CTA⁺ [3]. Une bande commune attribuée à 3070 cm^{-1} correspond à élongation de la liaison hydrogène formée [4].

Dans la fourche 3005-2670 cm^{-1} (**Figure 62**), des bandes infrarouges positionnées à 2925 cm^{-1} et à 2852 cm^{-1} indiquent des vibrations asymétriques et symétriques de groupement méthylène (-CH₂-) de Mt-CTA⁺ [5,6], ce qui reflète les fortes interactions entre la montmorillonite organomodifiée et le polymère intercalé.

Dans le cas de Poly(o-ANIS) /Mt-CTA⁺ et le copolymère/Mt-CTA⁺, la vibration de la liaison CH liée au groupement méthoxy ne peut pas être apparue car elle est cachée derrière la vibration du groupement méthylène de Mt-CTA⁺.

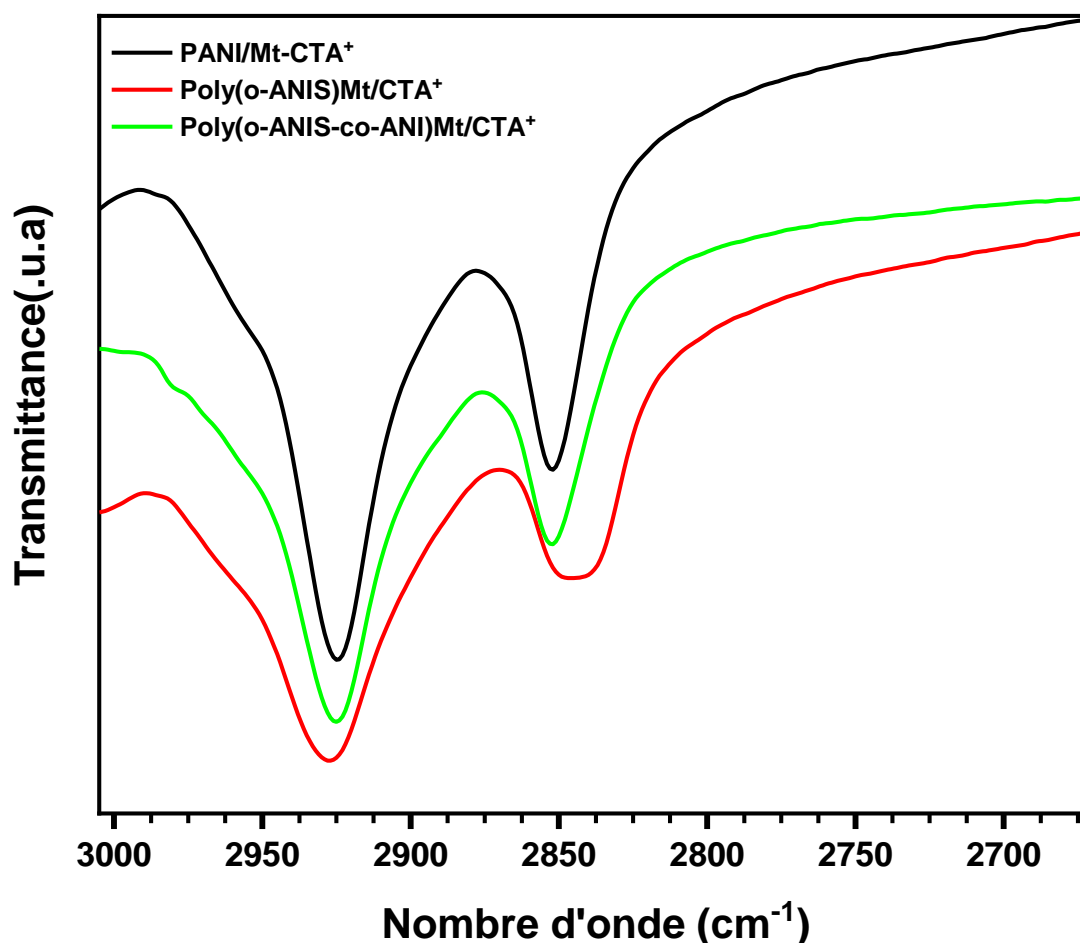


Figure 62: Spectre d'absorption FTIR-ATR des nanocomposites élaborés dans la plage (3005-2670 cm⁻¹).

Dans l'intervalle 1630-1440 cm⁻¹ les bandes caractéristiques apparaîtront comme suit : dans le cas de PANI/Mt-CTA⁺, deux bandes d'absorption localisées à 1567 cm⁻¹ et 1504 cm⁻¹ correspondent à la vibration de déformation de groupement quinoid (Q) et benzenoid (B) respectivement [7]. Une bande située à 1241 cm⁻¹ reflète la vibration de déformation de la liaison C-N [7]. Ces bandes ont un effet hypsochrome dans le cas de Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ et Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺, elles apparaîtront à 1578-1516 cm⁻¹ et 1462 cm⁻¹ respectivement.

Dans le cas de nanocomposite à base de PANI, une bande à 1288 cm⁻¹ connectée avec la vibration de déformation de la liaison C=C des anneaux aromatiques de la chaîne polymère [3], dans le cas de nanocomposite à base de Poly(o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI), cette

bande est en chevauchement avec la vibration de groupement méthoxy qui apparaît comme une large bande à 1242 cm^{-1} [7].

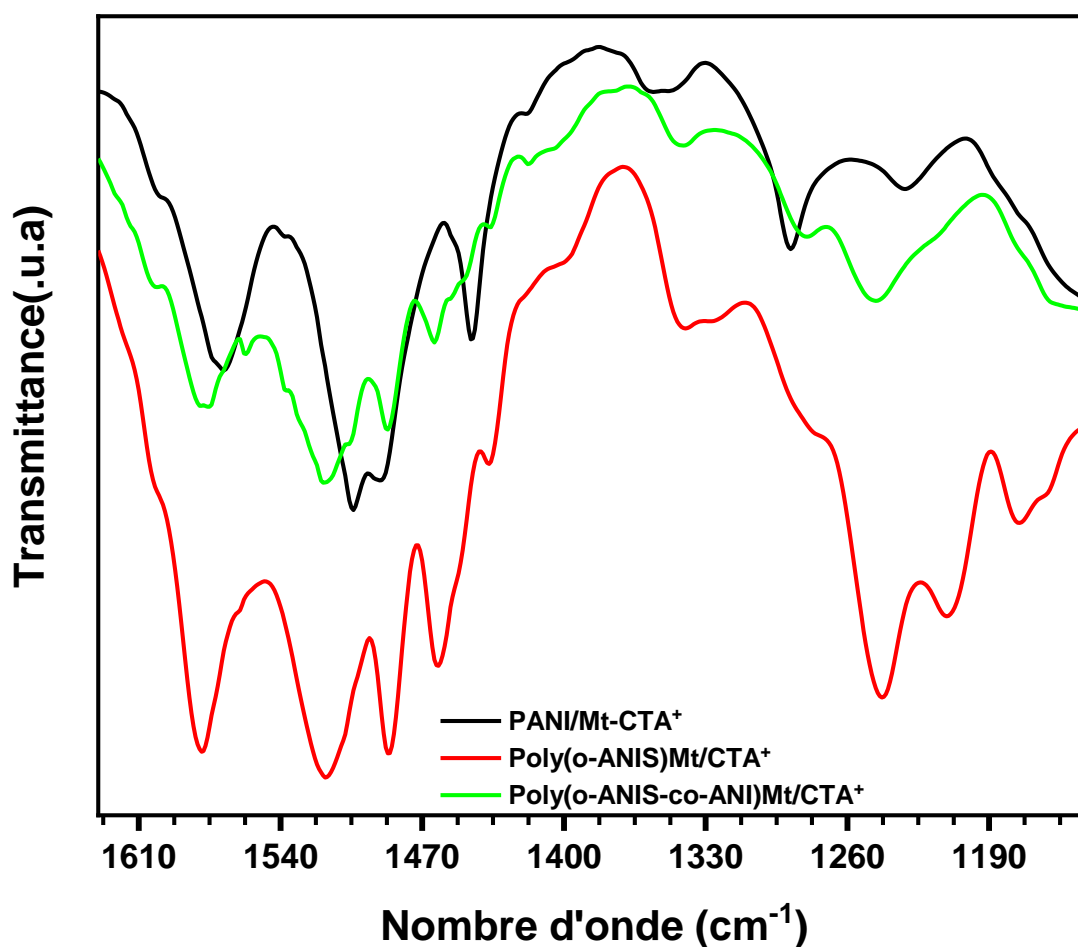


Figure 63: Spectre FTIR-ATR des matériaux hybrides élaborés dans l'intervalle ($1630\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$).

Dans l'écart $1200\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ (intervalle des empreintes digitales), les matériaux hybrides présentent pratiquement les mêmes bandes d'absorptions, la principale est une bande large de forte intensité située à 1004 cm^{-1} connectée avec la vibration d'élongation de la liaison Si-O [8], l'apparition de deux autres bandes d'absorptions connectées avec la vibration de déformation des liaisons Al-Al-OH et Al-Mg-OH localisées à 913 cm^{-1} et 839 cm^{-1} respectivement [9-11]. Des vibrations indiquent la présence du quartz dans la texture des nanocomposites se trouvent à 692 cm^{-1} , 777 cm^{-1} et 794 cm^{-1} [10,12].

Ces bandes sont spécifiques aux nanocomposites par ailleurs elles indiquent les mêmes états d'absorptions de la Mt-CTA⁺ avec un déplacement léger de chaque bande dû aux environnements chimiques des groupements moléculaires, ce qui justifier encore une fois les fortes interactions entre le polymère et la montmorillonite pour former un matériau hybride.

L'absorption des liaisons C-H hors du plan dans les anneaux aromatiques se traduit par des vibrations de déformations situées à 797, 760 et 741 cm^{-1} [13], simultanément dans le cas de Poly(o-ANIS) et Poly(o-ANIS-co-ANI), la réponse infrarouge de la liaison C-H dans le groupement méthoxy s'exprime par une vibration de déformation située à 746 cm^{-1} [13].

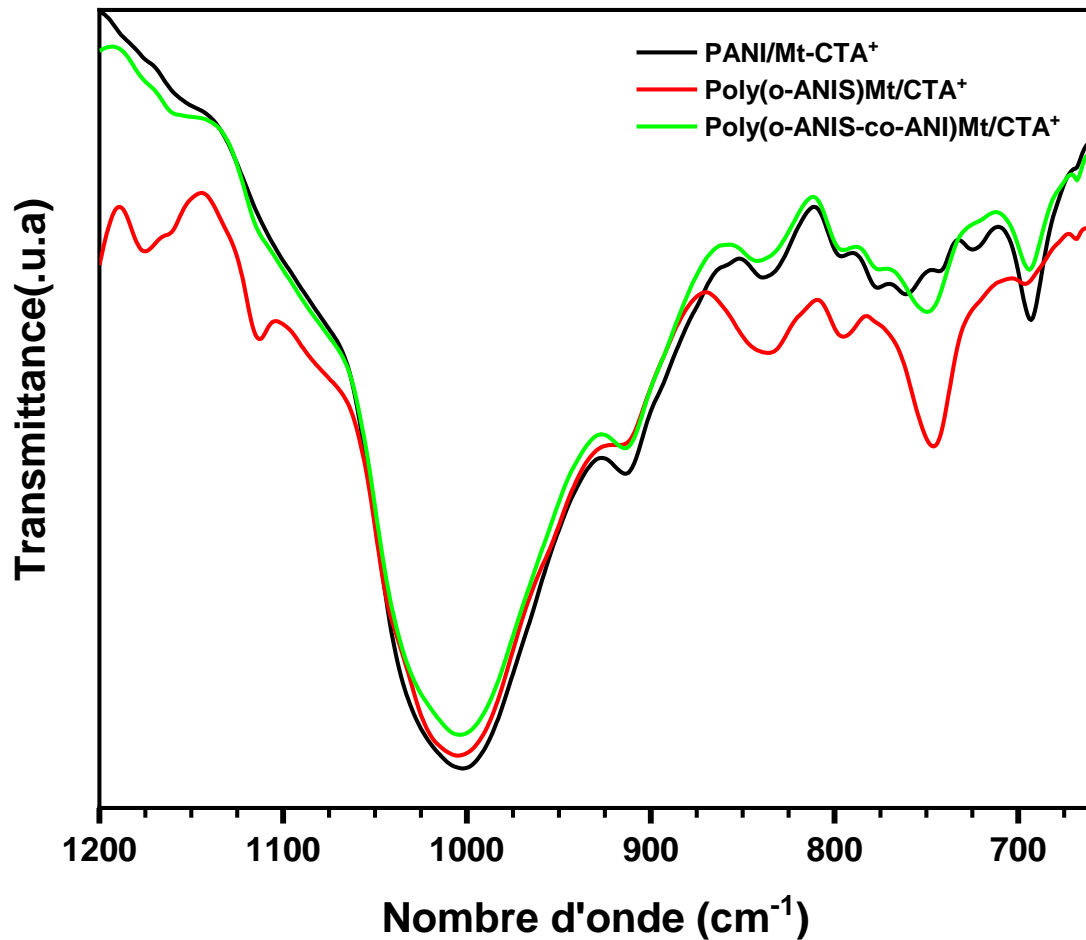


Figure 64: Spectre d'absorption infrarouge des nanocomposites dans la section (1200-660 cm^{-1}).

2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'expansion de l'argile minérale est due à leur capacité d'échange cationique et leur pouvoir d'être organophile après certaines modifications. Ces propriétés peuvent être étudiées par la diffraction des rayons X, en calculant les valeurs de réflexion basale correspondant au d_{001} par l'équation :

$$d = 2\pi/q$$

Où q est l'amplitude du vecteur diffusant définie comme suit :

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$$

λ est la longueur d'onde des rayons X et 2θ est l'angle de diffraction.

Les résultats d'analyse des nanocomposites élaborés sont présentés dans les diffractogrammes suivants (Figure 65).

La formation de PANI, poly(o-ANIS) et poly(o-ANIS-co-ANI) en bicouche dans l'espace interfoliaire de Mt-CTAB se traduit par l'apparition d'un pic composé ayant au moins deux maxima pour chaque nanocomposite (Figure 65).

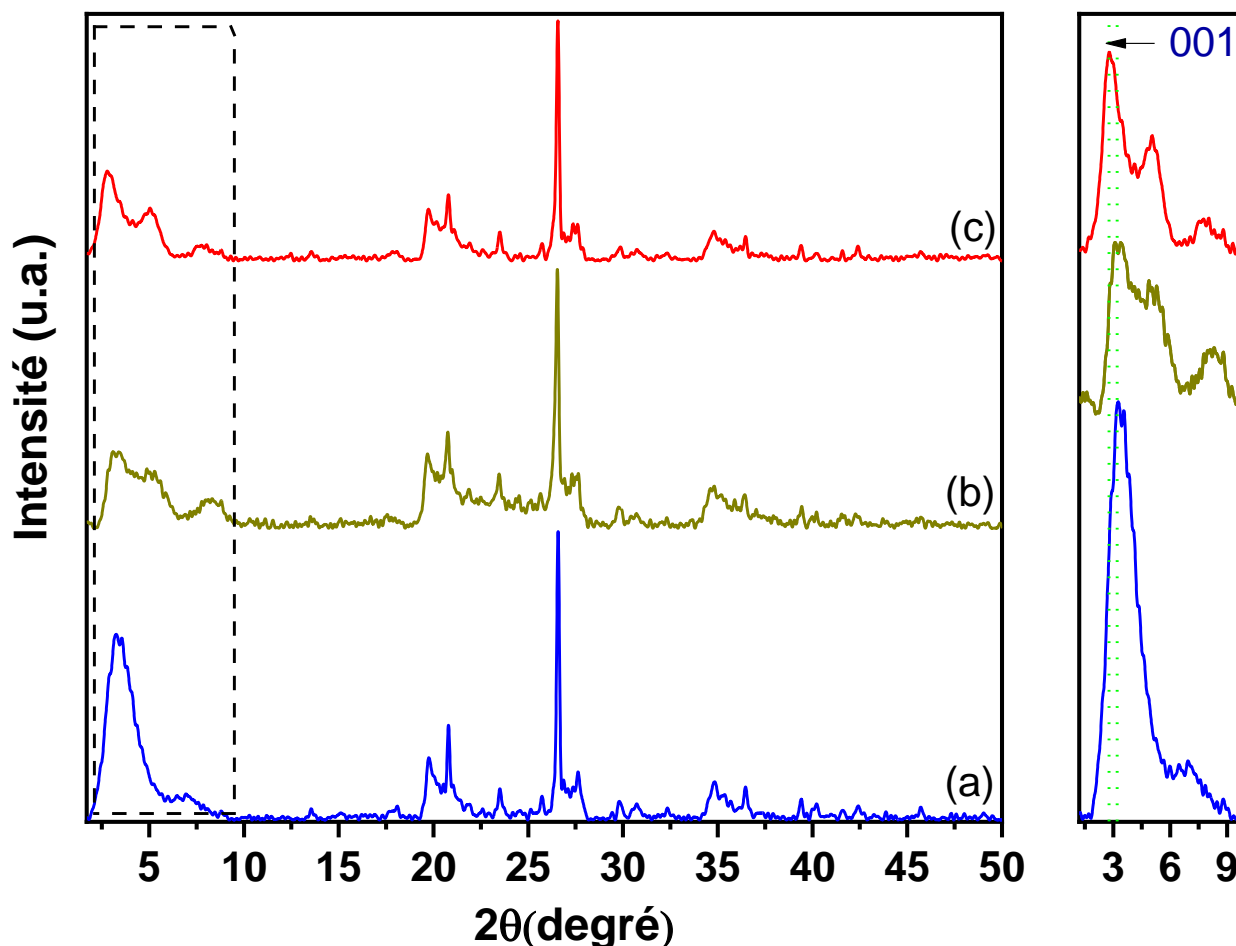


Figure 65: Spectre de diffraction des rayons X de (a) PANI/Mt-CTA⁺, (b) poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ et (c) poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺.

Dans le cas du nanocomposite PANI/Mt-CTA⁺, la valeur de l'espace intercouche $d = 26.57 \text{ \AA}$ avec un surplus de la distance interfoliaire $\Delta d = 6.75 \text{ \AA}$ par rapport au Mt-CTA⁺, pour la valeur maximale de l'angle de diffraction $2\theta = 3.281^\circ$, ce qui signifie que la formation de PANI entre les couches de la Mt-CTA⁺ a eu lieu [14].

Dans le cas de la formation du poly(o-ANIS) dans l'espacement de la montmorillonite, la distance interfoliaire (d_{001}) de nanocomposite augmente par rapport à celle Mt-CTA⁺, elle atteint 28.68 \AA avec une différence $\Delta d = 8.86 \text{ \AA}$ pour la valeur de l'angle de diffraction $2\theta = 3.065^\circ$.

La grande taille moléculaire de poly(o-ANIS) du au groupement méthoxy vis-à-vis le PANI conduit à une distance basale de poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ importante par rapport au PANI/Mt-CTA⁺.

Le développement de la phase organique en bicouche est devenu plus visible pour le poly (o-ANIS-co-ANI), du fait que le volume du copolymère est plus grand que celui des polymères (PANI / poly (o -ANIS)) [15]. Dans ce cas la différence de la distance interfoliaire de nanocomposite augmente vis-à-vis de Mt-CTA⁺ jusqu'au une valeur $\Delta d = 10.52 \text{ \AA}$ lorsque l'espacement intercouche égale à 30.34 \AA pour l'angle de diffraction $2\theta = 2.783^\circ$.

L'étude comparative entre Mt-CTA⁺ et les nanocomposites montre qu'il y a une augmentation importante (Δd) de la distance intercouche en raison de l'intercalation des chaînes de polymères entre les espacements d'argile organomodifiée [16,17].

Les résultats obtenus en-dessus sont organisées d'une manière récapitulative dans le tableau suivant.

Tableau 7: l'augmentation des distances interfoliaires d_{001} des différents matériaux hybrides élaborés par rapport à Mt-CTA⁺.

Eléments	Angle de diffraction 2θ (°)	d_{001} (Å)	Δd (Å)
Mt-CTA ⁺	4.375	19.921	--
PANI/Mt-CTA ⁺	3.281	26.573	6.652
Poly(o-ANIS)/Mt-CTA ⁺	3.065	28.464	8.543
Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA ⁺	2.783	31.340	11.419

2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Après dissolution dans le NMP [18], les nanocomposites élaborés ont été analysés par spectroscopie UV-vis. Cette caractérisation a pour objectif de tester la réactivité optique de ces matériaux hybrides vis-à-vis de leurs structures chimiques.

Pour une étude de comparaison, les résultats des nanocomposites sont rassemblés avec celles des polymères dans le même graphe.

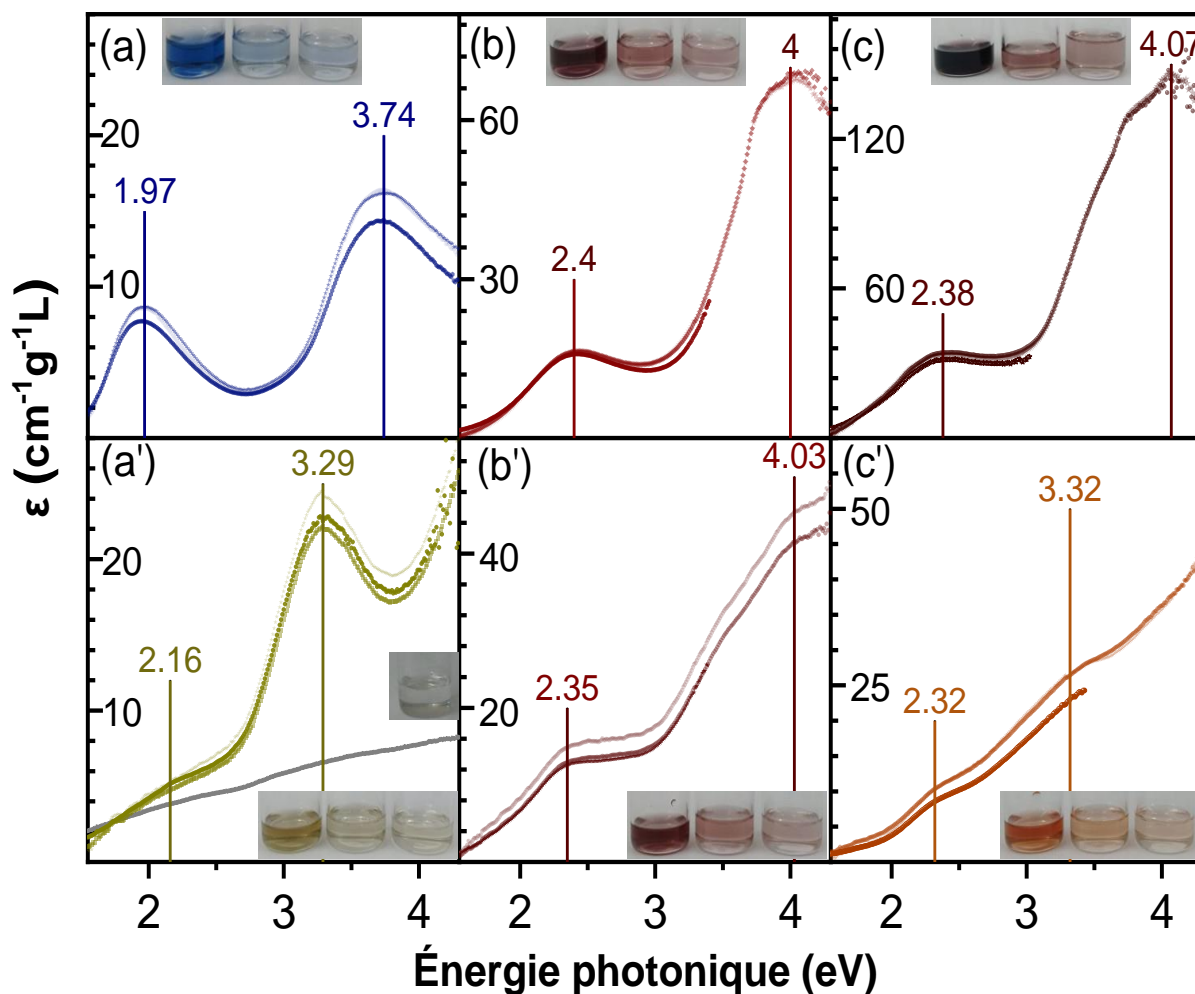


Figure 66: Spectre d'absorption UV-vis des nanocomposites (a`) PANI/Mt-CTA⁺, (b`) Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺, (c`) Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ et des polymères.

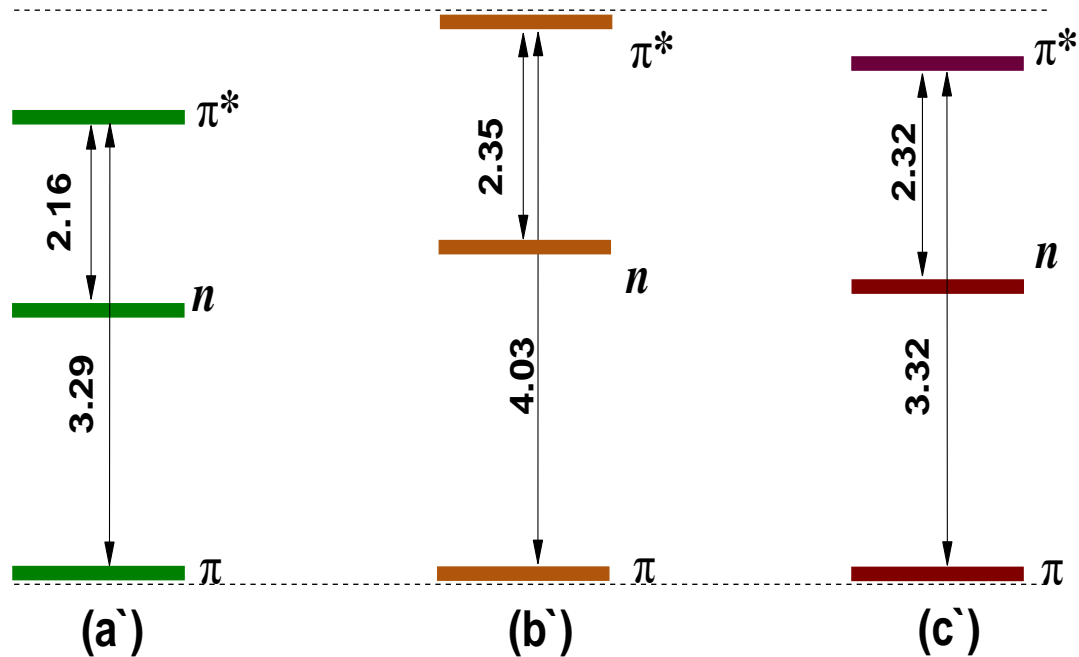


Figure 67: schéma récapitulatif des valeurs de l'énergie de gap optique de (a`) PANI/Mt-CTA⁺, (b`) Poly(o-ANIS) /Mt-CTA⁺ et (c`) Poly(o-ANIS-co-ANI) /Mt-CTA⁺.

Dans le cas de nanocomposite à base de polyaniline (**Figure 66 a`**), le spectre présente deux bandes d'absorptions. La première située à 2.16 eV (~574 nm) qui correspond à la transition $n-\pi^*$ tandis que la deuxième bande apparaît à 3.29 eV (~ 377 nm) connectée avec la transition $\pi-\pi^*$. En comparaison avec la forme polymère, le nanocomposite (PANI/Mt-CTA⁺) possède une valeur de gap optique inférieure à celle de PANI et après dissolution dans le NMP, la solution nanocomposite à une couleur verte claire ~ jaune cela peut être expliqué par les réactions d'oxydoréductions de la polyaniline intercalée, ainsi peut-être dû au caractère acide de la Mt-CTA⁺ [19].

Le Poly(o-anisidine)/Mt-CTA⁺ présente deux transitions électroniques à 2.35 eV (~505.83 nm) et à 4.03 eV (~312 nm) correspondent à l'excitation électronique $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ respectivement [20]. Le spectre UV-vis de nanocomposite à base de poly(o-ANIS-co-ANI) montre deux bandes d'absorptions apparaissent à 2.32 eV et à 3.32 eV connectées avec les transitions électroniques $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$.

Un effet « bathochrome » est remarqué dans le cas des nanocomposites à base de Poly(o-ANIS) et de copolymère par rapport au PANI/Mt-CTA⁺ cela peut être dû au groupement méthoxy qui provoque un gêne stérique. En comparaison avec les résultats UV-vis des polymères, les bandes d'absorption des nanocomposite ont un effet hypsochrome cela peut être justifié par la structure linéaire les polymères formés dans l'espacement de la montmorillonite ce qui facilite le mouvement électronique le long du squelette macromoléculaire.

2.3. Analyse voltamètre cyclique (CV)

La réponse électrochimique des nanocomposites élaborés a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les voltamogrammes des matériaux hybrides à des cycles multiples avec un taux de balayage fixe sont montrés ci-après. On peut noter que l'électrode de graphite, dans lequel il est utilisé comme support de film, ne présente aucune réponse électrochimique.

En comparaison avec les résultats électrochimiques de PANI pure, le voltamogramme de PANI/Mt-CTA⁺ présente deux pics atténués, le premier pic apparaît à E_{ox1}/E_{red1} (0.22/0.068) correspond à la transition leucoéméraldine/éméraldine alors que le deuxième attribué à E_{ox2}/E_{red2} (0.61/0.38) connecté à la transformation éméraldine/pernigraniline [21].

Cette atténuation peut être dû aux propriétés barrières du Mt-CTA⁺ lorsque le polymère est intercalé dans la distance intercouche de l'argile sous forme compressée ce qui reflète la forme condensée de nanocomposite [22,23].

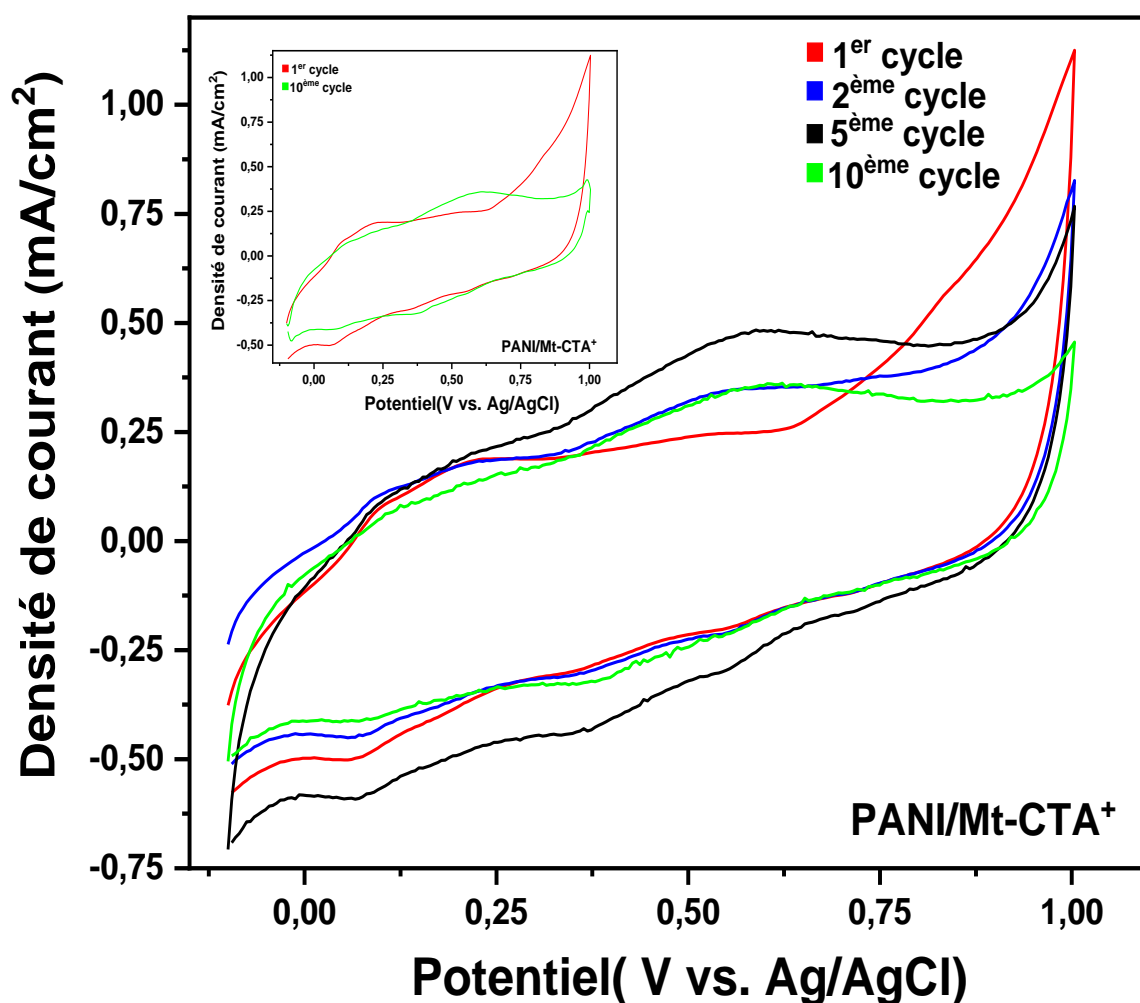


Figure 68: Voltamogramme à plusieurs cycles de PANI/Mt-CTA⁺

Dans le cas de poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺, trois principales couples redox sont présentés en particulier dans le cinquième et le dixième cycles, celui qui apparaît à (0.27V/0.14V) traduit le passage de l'état réduit (leucoéméraldine) à l'état semi-oxydé (éméraldine).

Le deuxième couple redox signalé à (0.45V/0.38V) connecté à la transition de la forme semi-oxydée (éméraldine) à la forme totalement oxydée (pernigraniline) [24].

Le dernier couple (0.65V/0.58V), qui se traduit par un pic d'oxydoréduction atténué, reflète un état de transition mineur qui peut être dû à la petite quantité de polymère en forme pernigraniline.

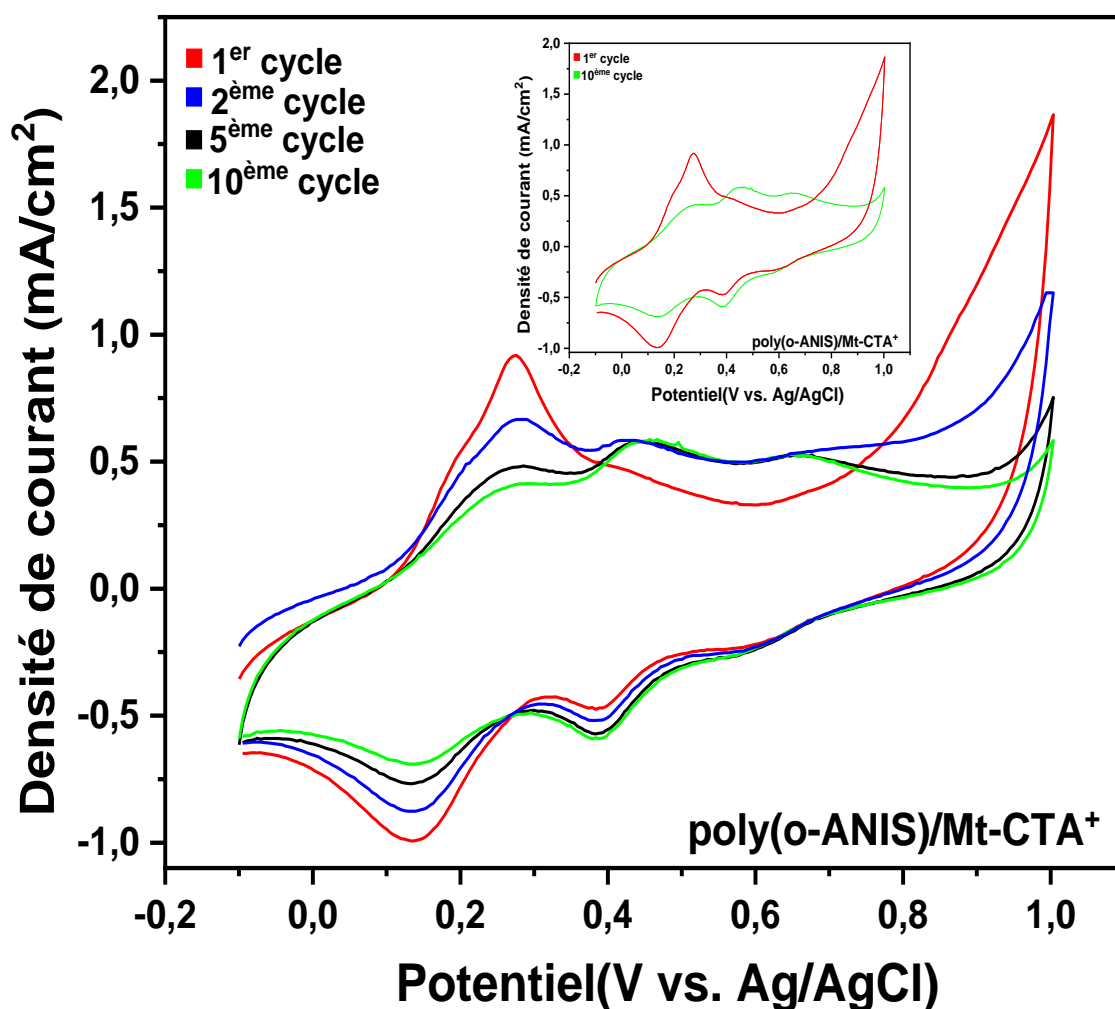


Figure 69: Voltamogramme à plusieurs cycles de poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺.

Le voltamogramme du nanocomposite poly(o-ANIS-co-Ani)/Mt-CTA⁺ rassemble les couples des deux nanocomposites PANI/Mt-CTA⁺ et poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺, dont le quel le couple redox qui signale la transition de l'état leucoéméraldine à l'état éméraldine connecté (0.30V/0.21V). À partir du dixième cycle, les deux pics de passage de l'éméraldine à la pernigraniline se combinent et s'intensifient, ils apparaissent comme un pic redox large attribué à (0.48V/0.43V).

Il convient de souligner que dans le cas d'élaboration des matériaux hybrides, il existe un processus de dopage dominant (le caractère acide de la Mt-CTA⁺) qui a une valeur par rapport au processus lié à la polymérisation, qui peut être considéré comme pièce maîtresse dans l'amélioration des réponses électrochimiques.

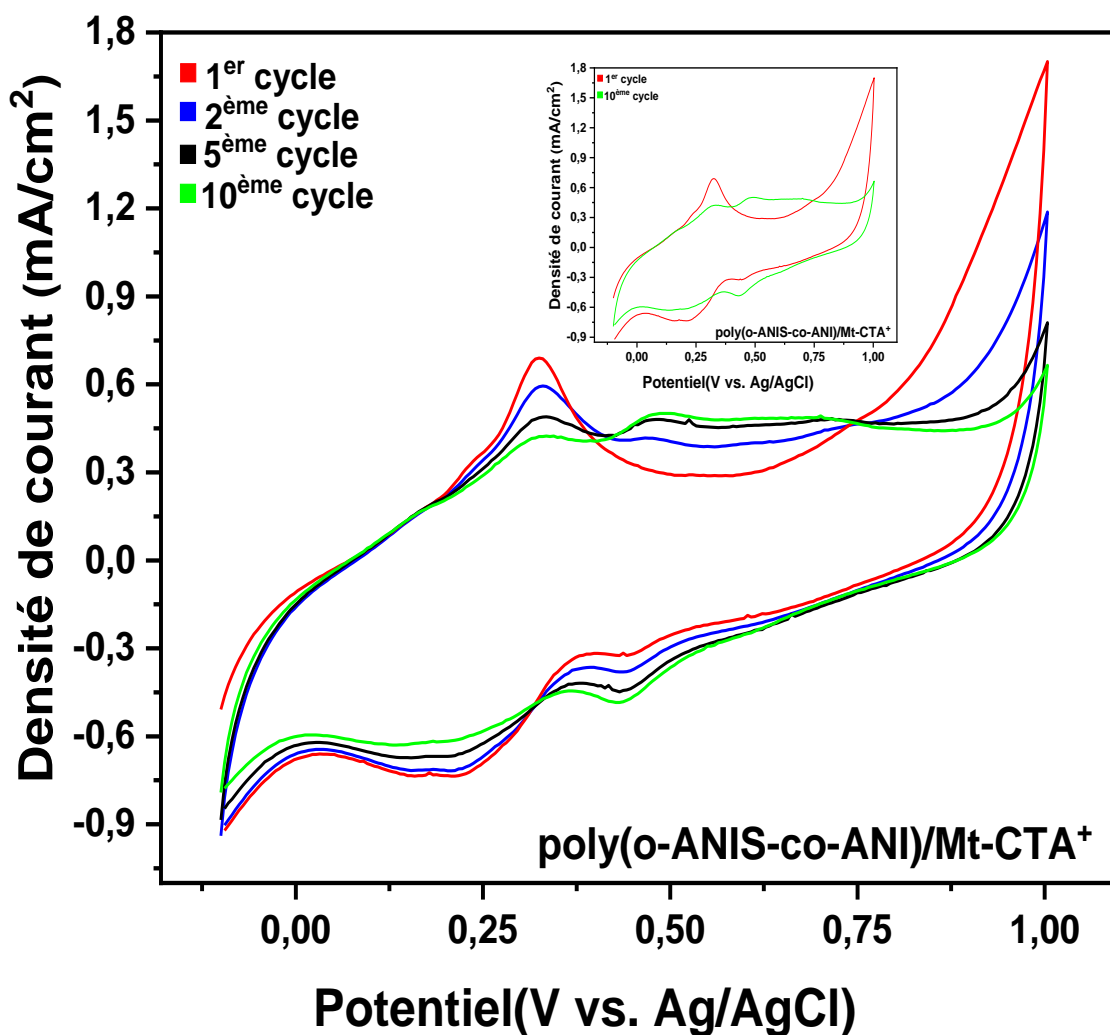


Figure 70: Voltamogramme à plusieurs cycles de poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺.

2.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique d'analyse microscopique par un balayage électronique (MEB) est utilisée pour caractériser la texture de la montmorillonite avant et après la polymérisation in-situ des monomères dans ces espaces interfoliaires.

Les observations microscopiques (MEB), des matériaux hybrides, sont présentées dans la figure ci-après y a compris celle de Mt-CTA⁺ pour une étude comparative bien détaillée.

On peut noter que dans l'image MEB de Mt-CTA⁺(a), trois structures peuvent être observées : l'intercalation des cations CTA⁺ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (fenêtre 1), une texture d'argile englobée dans la matrice mousseuse de CTAB (fenêtre 2) et une structure exfoliée (fenêtre 3).

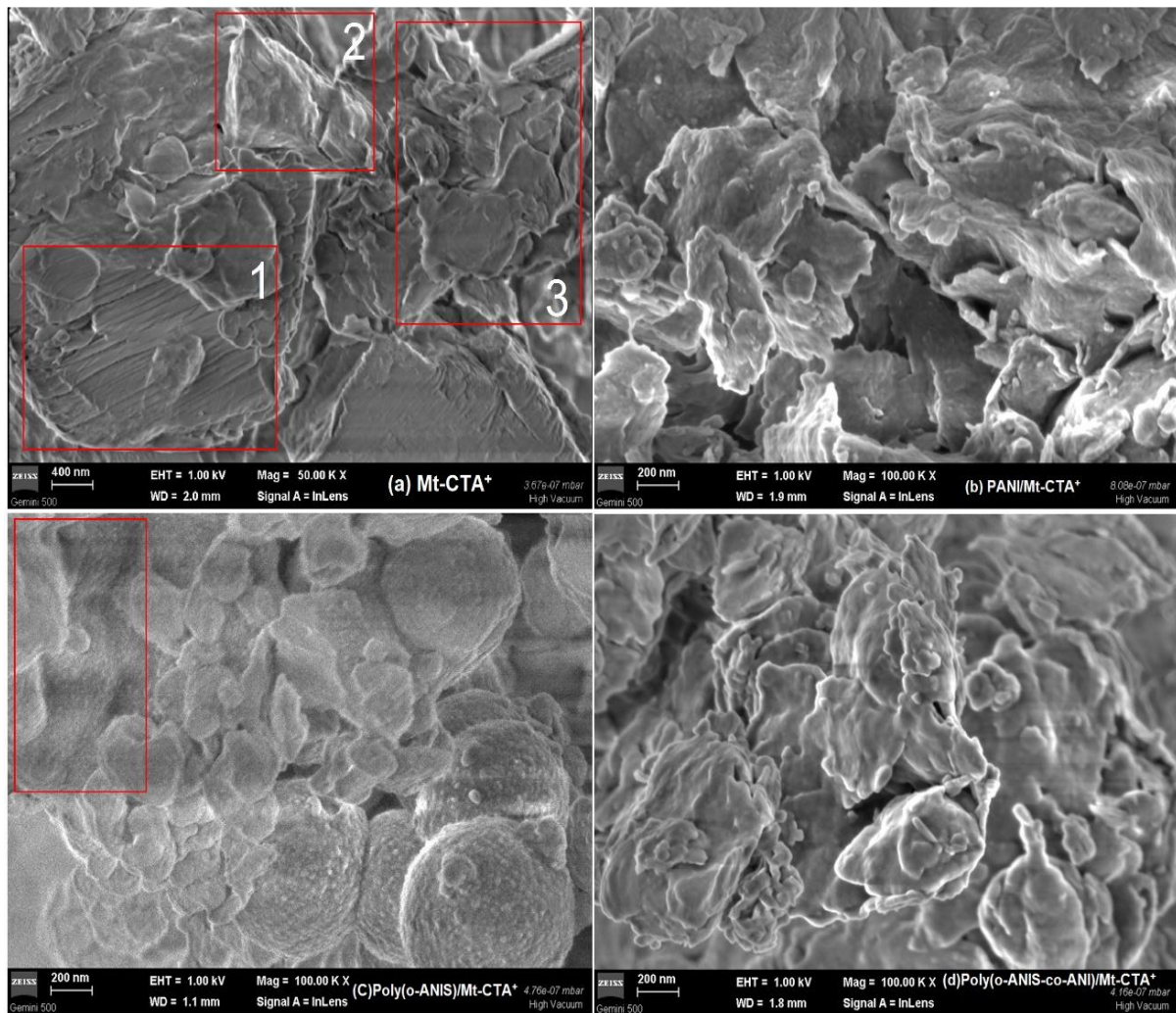


Figure 71: Images MEB de (a)Mt-CTA⁺, (b)PANI/Mt-CTA⁺, (c) Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ et (d) Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺.

Dans les conditions d'élaborations des nanocomposites citées déjà, les chaînes de la polyaniline ont été formés in-situ [3] pour avoir une texture nanocomposite (**Figure 71 b**).

Les macromolécules intercalées sont formées des agrégats amorphes de taille importante ce qui conduit à une structure de composite exfoliée [23]. Ces résultats confirment le pouvoir lipophile de la montmorillonite après sa modification par l'agent compatibilisant (CTAB).

Dans le cas de poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ (**Figure 71 c**) et après l'intercalation des monomères (o-ANIS) dans les espaces intercouches de la Mt-CTA⁺, les molécules du tensioactif enveloppent rapidement les monomères et produisent des micelles de tailles différentes.

En ajoutant la solution oxydante (PSA), la réaction de polymérisation a eu lieu, ce qui conduit à des structures sphériques de polymères [20]. La taille importante des microsphères formées provoque une exfoliation de la texture montmorillonite.

Dans le cas du copolymère/Mt-CTA⁺ (**Figure 71 d**), les résultats de la synthèse sont caractérisés par une morphologie exfoliée dont les feuille d'argiles sont englobées dans la matrice polymère.

2.5. Etude par Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les structures à l'échelle nanométrique sont difficiles à résoudre par microscopie optique conventionnelle [25]. La microscopie électronique à transmission (MET) est l'un des outils les plus importants pour étudier les structures atomiques locales des nanocomposites y compris les matériaux semi-conducteurs à résolution atomique [26].

Dans ce cadre cette technique a été utilisée pour examiner précisément la texture des nanocomposites élaborés au cours de ce travail.

On peut noter que le fond noir représente le textile d'argile alors que le champ de couleur grise-claire indique la matrice polymère.

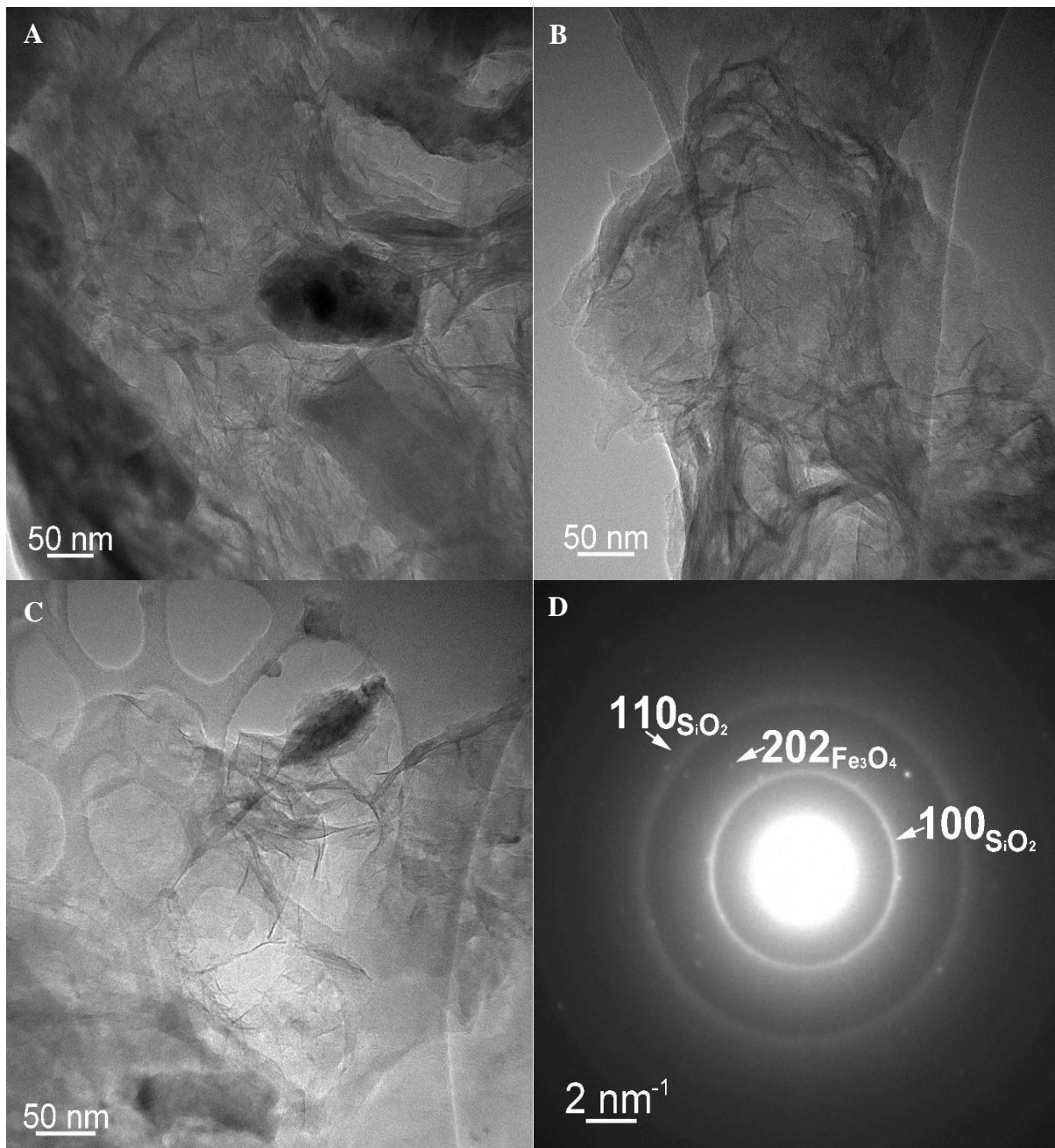


Figure 72: Images MET de PANI/Mt-CTA⁺ (A, B et C) et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).

Dans le cas de PANI/Mt-CTA⁺, les images MET indiquent que la texture d'argile est englobée dans la matrice polymère et que ce dernier se présente aussi sous forme nanofibres (**Figure 72 B, C**). En même temps les images MET exposent une structure exfoliée de matériaux hybride avec quelques agglomérats des unités structurales de la montmorillonite (**fenêtre A, C**), ce qui rassemble et confirme les résultats MEB et DRX de nanocomposite (PANI/Mt-CTA⁺).

La diffraction des électrons de la zone sélectionnée « en anglais : Selected Area Electron Diffraction SAED » (**Figure 72 D**) révèle une structure cristalline de la texture d'argile, dont les structures hexagonale (SiO_2) et orthorhombique (Fe_3O_4) sont présentées dans la figure suivante.

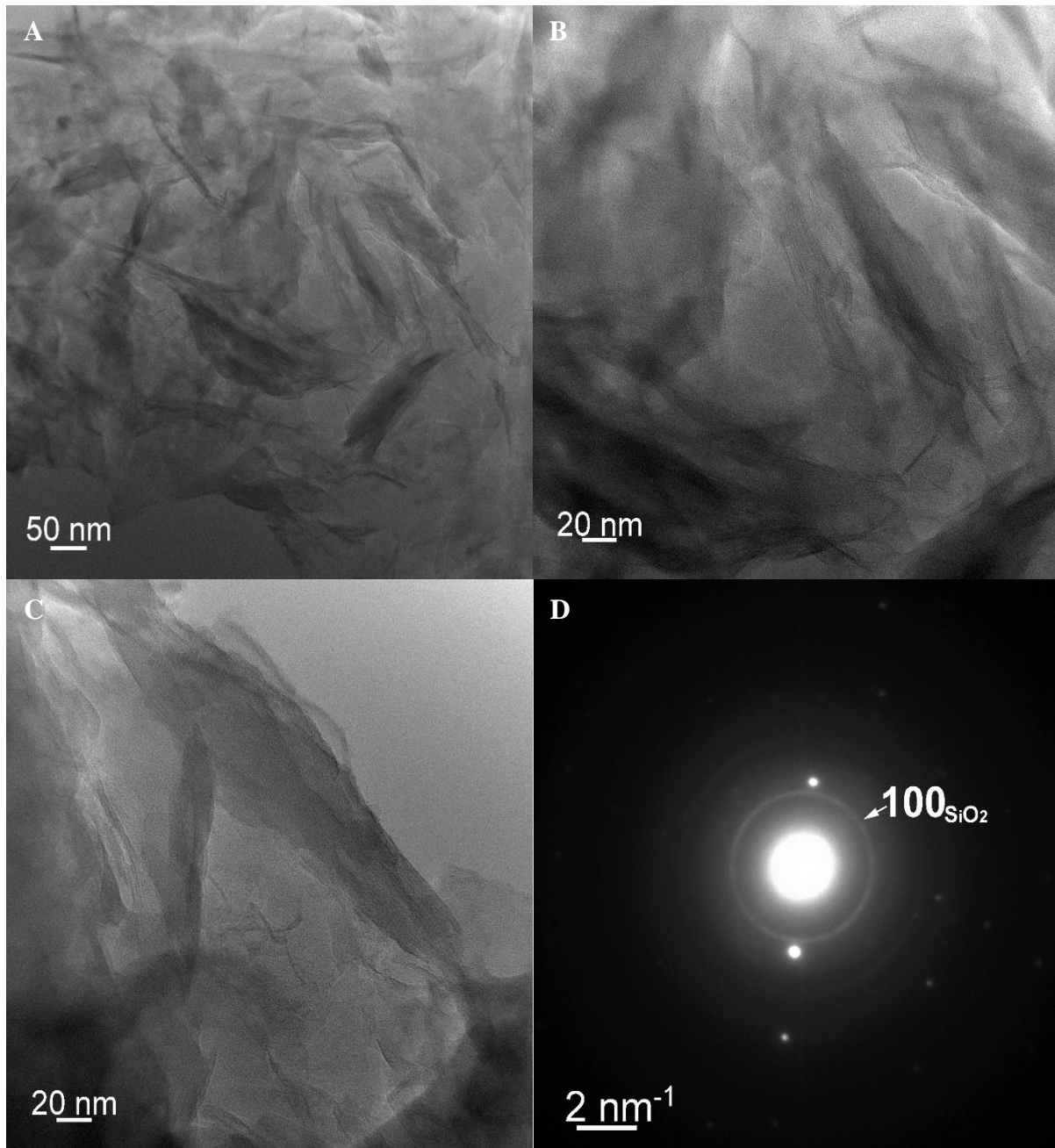


Figure 73: Images MET de Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ à différentes résolutions (A, B et C) et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).

L'image MET de Poly(o-ANIS)/Mt-CTA⁺ (**Figure 73 A**) montre que le textile d'argile est enrobée par la matrice polymère avec une structure exfoliée de nanocomposite, cette figure montre aussi l'apparition des agrégats de couleur noire.

A haute résolution (**Figure 73 B, C**), il est observé que ces agrégats sont des matériaux hybrides a structure intercalée (polymères intercalés entre les unités structurales d'argile). Alors, il est à mentionner que ces résultats confirment celles obtenues par MEB.

La diffraction des électrons de la zone sélectionnée (**fenêtre D**) révèle une structure moins cristalline de la texture d'argile.

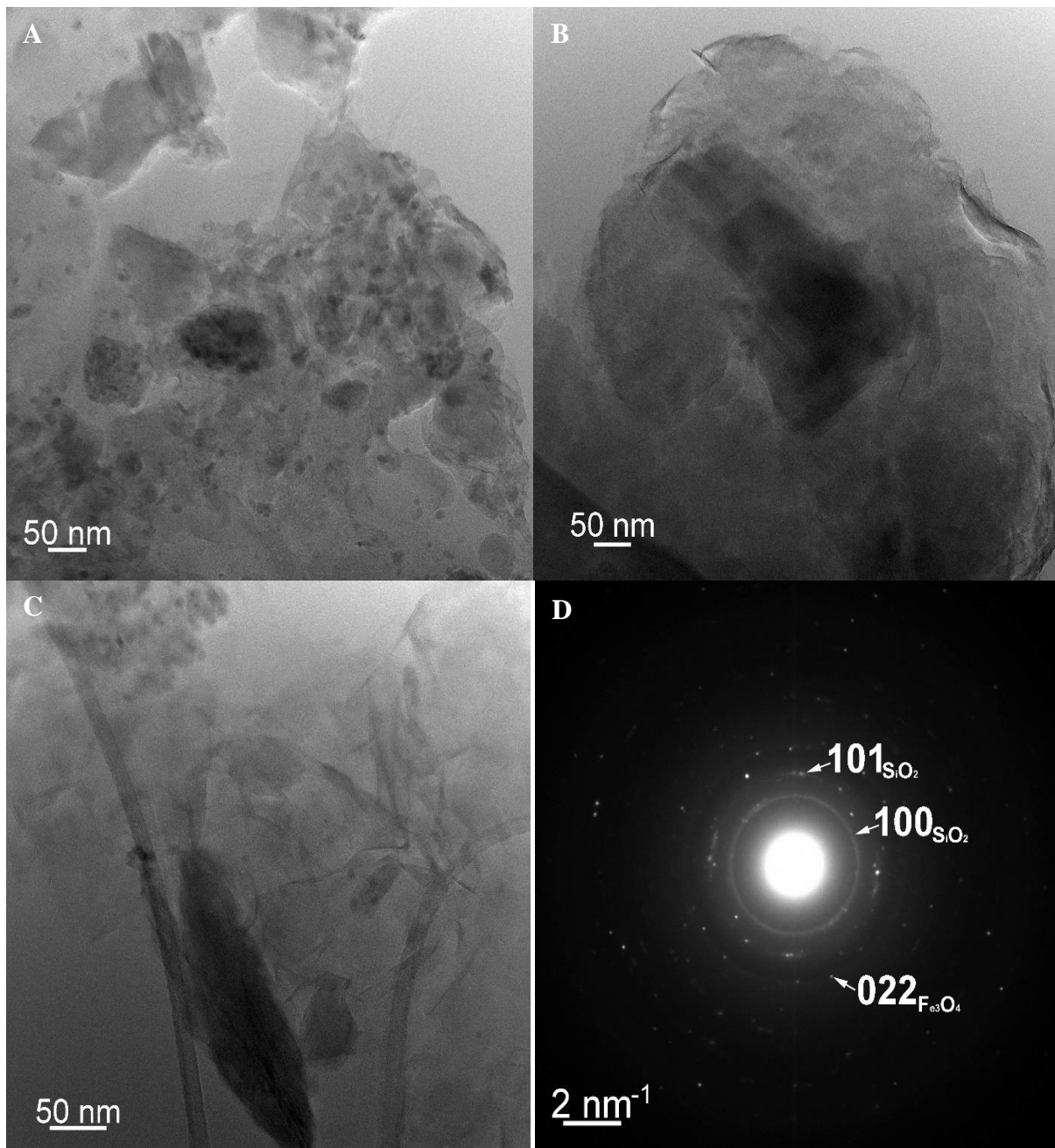


Figure 74: Images MET de Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ (A,B et C) et la diffraction des électrons de la zone sélectionnée (D).

Les images MET de Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ (**Figure 74 A**) montrent que d'argile est immergée dans la matrice polymère, des microsphères de couleur grise-claire apparaissent et reflètent la structure sphérique de polymère formé, d'un autre côté, la fenêtre B expose une forme intercalée de nanocomposite.

L'image C de poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ révèle que ce nanocomposite apparaît comme exfolié ce qui confirme les résultats DRX et MEB obtenues.

La diffraction des électrons de la zone sélectionnée (**Figure 74 D**) révèle la cristallinité de la texture d'argile par la diffraction des cristaux hexagonaux et orthorhombiques de SiO₂ et Fe₃O₄ respectivement ce qui valide les résultats DRX obtenues.

2.5 Teste de solubilité

Pour faciliter la mise en œuvre des matériaux ayant des propriétés physicochimiques importantes, l'examen de solubilisation est indispensable, pour cela un testes de solubilité des nanocomposites a été effectué en utilisant une variété de solvants. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Teste de solubilité des matériaux hybrides synthétisés.

Concentration: 7.5 mg/ml	Acetone	DMSO	NMP	Chloroform	Toluene	DEE
PANI/Mt-CTA ⁺	S	S	S	S	Ps	Ps
Poly-(o-ANIS) /Mt-CTA ⁺	S	S	S	S	S	Ps
Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA ⁺	S	S	S	S	S	Ps

S : Soluble, PS : partiellement soluble.

3. Conclusion

Les matériaux hybrides PANI/Mt-CTA⁺, Poly-(o-ANIS) /Mt-CTA⁺ et Poly(o-ANIS-co-ANI)/Mt-CTA⁺ ont été synthétisés avec succès par polymérisation in-situ, en utilisant la montmorillonite organomodifiée comme dopant.

Le bilan d'analyses est très motivant dont les résultats FTIR-ATR montrent des interactions très fortes entre les constituants des matériaux hybrides, avec des liaisons caractéristiques prouvant les compatibilités structurales entre l'argile et les polymères notamment le caractère organophile de la montmorillonite après l'intervention de l'agent de surface « CTAB », cette cohésion est prouvée par les résultats microscopiques MEB qui font montrer aussi que les polymères et l'argile sont englobés l'un dans l'autre.

L'analyse DRX montre l'intercalation des chaînes polymères dans l'espace intercouche de l'argile organomodifiée, cette interposition conduit à une forte exfoliation des unités structurales d'argile, ce qui est observé par la microscopie MET.

Les résultats d'analyse UV-vis et CV signifient que les nanocomposites élaborés sont optiquement et électriquement actifs.

Références

- [1] L. P. C. Júnior, D. B. R. do. S. Silva, M. F. de Aguiar, C. P. de Melo, and K. G. B. Alves, "Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning," *J. Mol. Liq.*, vol. 275, pp. 452–462, 2019.
- [2] A. D. Borkar, "Poly(aniline-co-o-anisidine): A conducting copolymer as a anion-exchange resin," *J. Chem. Pharm. Res.*, no. 4, pp. 2081–2086, 2012.
- [3] L. Kulhánková, J. Tokarský, P. Peikertová, K. Mamulová Kutláková, L. Ivánek, and P. Čapková, "Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 12, pp. 1530–1533, 2012.
- [4] C. Özdemir, H. K. Can, N. Çolak, and A. Güner, "Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2182–2192, 2006.
- [5] D. M. Widjonarko, O. D. Mayasari, S. Wahyuningsih, and K. D. Nugrahaningtyas, "Modification of Montmorillonite with Cetyl Trimethylammonium Bromide and Tetra Ethyl Ortho Silicate," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 333, no. 1.
- [6] L. G. Bakre, J. I. Sarvaiya, and Y. K. Agrawal, "Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Properties of Curcumin from Polycaprolactone /Organommodified Montmorillonite Nanocomposite," *J. Pharm. Innov.*, vol. 11, no. 4, pp. 300–307, 2016.
- [7] Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, Y. Yan, C. Li, and P. Saha, "Template-free synthesis of hollow poly(o-anisidine) microspheres and their electrorheological characteristics," *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 6, Jun. 2011.
- [8] G. E. Stan, A. C. Popa, and D. Bojin, "Bioreactivity evaluation in simulated body fluid of magnetron sputtered glass and glass-ceramic coatings: A FTIR spectroscopy study," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 5, no. 2, pp. 557–566, 2010.
- [9] M. Slaný, Ľ. Jankovič, and J. Madejová, "Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 176, pp. 11–20, 2019.
- [10] L. Vaculíková, E. Plevová, and M. Ritz, "Characterization of Montmorillonites by Infrared and Raman Spectroscopy for Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 5, pp. 2775–2781, 2019.
- [11] L. Krupskaya, V; Novikova, L; Tyupina, E; Belousov, P; Dorzhieva, O; Zakusin, S; Kim, K; Roessner, F; Badetti, E; Brunelli, A; Belchinskaya, "The influence of acid

- modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 172, pp. 1–10, 2019.
- [12] T. Danner, G. Norden, and H. Justnes, “Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 162, no. June, pp. 391–402, 2018.
- [13] C. Hu, Y. Li, and Y. Ding, “Preparation and characterization of poly(o-anisidine)/SiC composites and study of their corrosion resistances blended with epoxy resin,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 295, no. 10, pp. 1937–1950, 2017.
- [14] N.Kalaivasan and S. S. Shafi, “Synthesis and characterization of polyaniline/poly (o-toluidine)/MMT-clay nanocomposite by mechanochemical method,” *Chem. Phys.*, vol. 37, pp. 3643–3645, 2011.
- [15] J. L. Bonczek, W. G. Harris, and P. Nkedi-Kizza, “Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 50, no. 1, pp. 11–17, 2002.
- [16] C. Bouabida, A. Yahiaoui, and A. A. Hachemaoui M Benkouider, “Synthesis and characterization of intercalated conducting polymers into modified clay,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 4129–4135, 2016.
- [17] O. Saiah, A. Hachemaoui, and A. Yahiaoui, “Synthesis of a Conducting Nanocomposite by Intercalative Copolymerisation of Furan and Aniline in Montmorillonite.”
- [18] N. Kalaivasan and S. S. Shafi, “Synthesis of Various Polyaniline / Clay Nanocomposites Derived from Aniline and Substituted Aniline Derivatives by Mechanochemical Intercalation Method,” vol. 7, no. 4, pp. 1477–1483, 2010.
- [19] P. Bober, J. Stejskal, M. Špírková, M. Trchová, M. Varga, and J. Prokeš, “Conducting polyaniline-montmorillonite composites,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 23–24, pp. 2596–2604, 2010.
- [20] A. Verma and U. Riaz, “Synthesis, Characterization and in vitro Drug Release Studies of Sonolytically Intercalated Poly(o-anisidine)/Montmorillonite Nanocomposites,” *Macromol. Res.*, vol. 27, no. 2, pp. 140–152, 2019.
- [21] H. Van Hoang and R. Holze, “Electrochemical synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their characterization,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1976–1980, 2006.
- [22] P. Yu, Y. Li, X. Yu, X. Zhao, L. Wu, and Q. Zhang, “Polyaniline Nanowire Arrays Aligned on Nitrogen-Doped Carbon Fabric for High-Performance Flexible

- Supercapacitors,” 2013.
- [23] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, and J. R. Zhang, “Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 169, pp. 48–66, 2019.
- [24] D. Profeti and P. Olivi, “Methanol electrooxidation on platinum microparticles electrodeposited on poly (o-methoxyaniline) films,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 27, pp. 4979–4985, 2004.
- [25] C. Y. Tang and Z. Yang, “Transmission Electron Microscopy (TEM),” in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 145–159.
- [26] K. Van Benthem and U. States, “Atomic Resolution Characterization of Semiconductor Materials by Aberration- Corrected Transmission Electron Microscopy ☆,” Elsevier Ltd., 2017.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'élaboration des matériaux hybrides et l'étude des structures composites à base de polymère et d'argile organomodifiée. De nombreux essais ont été nécessaires pour choisir le bon procédé de synthèse permettant d'aboutir aux bonnes propriétés physicochimiques des nanocomposites, afin de faciliter leurs mis en œuvre.

Lors de ce travail de thèse, nous avons adopté trois procédés de synthèse, les deux premiers consistent à l'élaboration des polymères semi-conducteurs et des nanocomposites, alors que le troisième procédé est focalisé sur le traitement physicochimique de la montmorillonite (Maghnite). Les conditions expérimentales des différentes synthèses ont été également optimisées en choisissant les monomères, le dopant, l'oxydant, l'agent de surface, le temps et la température de réaction. Le choix de ces réactifs n'est pas fortuit car notre objectif étant la mise au point d'un matériau électriquement et optiquement actif.

Dans cette thèse, l'étude était multidisciplinaire, elle a été répartie comme suit :

- La synthèse des polymères à base d'aniline et/ou o-anisidine par polymérisation chimique dans un milieu d'acide chlorhydrique.
- Le traitement physicochimique de la montmorillonite par un tensioactif « CTAB » afin de convertir l'aspect organophobe d'argile en caractère organophile pour faciliter la pénétration des substances organique lors de l'élaboration des nanocomposites.
- La synthèse in-situ des matériaux hybrides à base de polyaniline, poly(o-anisidine) et poly(o-anisidine-co-aniline) en utilisant la montmorillonite organomodifiée « Mt-CTA⁺ » comme dopant.

Les résultats d'analyses et de caractérisations physicochimiques des polymères π -conjugués ont montré la formation des squelettes macromoléculaires fonctionnels (polymères semi-conducteurs) possédant une alternance des liaisons simples et doubles. Ces constatations sont confirmées par les résultats des FTIR-ATR, UV-vis, CV et SEM. Les polymères synthétisés sont électriquement et optiquement actifs cela revient à dire qu'ils peuvent être introduits dans l'élaboration des cellules solaires. Après un examen de solubilité, ces polymères sont solubles dans une série de solvants organiques ce qui a permis d'élargir leur domaines d'application.

Le traitement d'argile par un surfactant a été effectué avec succès, dont les analyses FRX et EDX ont indiqué l'apparitions des atomes et des molécules spécifiques, avec des fortes

Conclusion générale et perspectives

interactions entre les unités structurales et le tensioactif ce qui est prouvé par les résultats d'analyses FTIR-ATR, SEM et DRX. Pour assurer la formation du réseau hybride, le bilan d'analyse et de caractérisation a montré que les matériaux hybrides rassemblent à la fois les propriétés physicochimiques des polymères et de la montmorillonite organomodifiée.

Les résultats FTIR-ATR ont révélé l'apparition des vibrations caractéristiques qui reflètent des fortes interactions polymère/argile, l'analyse MEB traduit ces interactions en images dont la texture d'argile est englobée dans la matrice polymère. Les données d'examen structurales (DRX, MET/SAED) indiquent la formation des nanocomposites d'un côté et la présence des états d'exfoliations d'un autre côté. Les analyses UV-vis et CV expriment que les matériaux hybrides élaborés sont optiquement et électriquement actifs, ce qui veut dire leurs applications dans les cellules photovoltaïques et les dispositifs électroluminescents sont probables.

Après une étude de solubilité, ces nanocomposites synthétisés sont solubles dans une collection de solvants organiques ce qui ouvre les perspectives d'application devant les recherches scientifiques.

En perspectives et dans le même contexte de l'amélioration des propriétés physicochimiques notamment l'aspect électrique et optique des polymères π -conjugués et matériaux hybrides à base de polyaniline et/ou poly(o-anisidine), nous envisageons d'étudier ces matériaux en films minces déposés par différentes méthodes de dépositions y compris l'électrodéposition, le revêtement par rotation « spin coating » et le dépôt par MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation). L'étude des propriétés électriques des films organiques et hybrides en fonction des diamètres et les épaisseurs des couches est aussi une voix prometteuse pour optimiser les propriétés de transfert et de transport de charges.

L'effet de l'insertion des films polymères comme le P3HT et le PEDOT synthétisés par la méthode chimique dans une cellule solaire de type organique composée de deux polymères possédant des spectres d'absorption complémentaire dans la gamme visible sera aussi parmi nos objectifs. Ces travaux ouvrent l'horizon vers une meilleure exploitation des polymères π -conjugués et les nanomatériaux hybrides pour comprendre les différents phénomènes qui interviennent dans le processus de conversion photovoltaïque.

En perspectives à moyen terme, des simulations des propriétés électriques (l'énergie de gap) seront introduites dans le but d'expliquer théoriquement les mécanismes de transfert et de transport de charges.

لقد أدى إدخال الهياكل النانوية في بيئة البوليمر إلى مولد الجسيمات النانوية وإلى إحداث ثورة في عالم المواد. إن مركبات نانوية (المواد الهجينة) مختلطة من مصفوفة بوليمر ومادة غير عضوية ذات بعد نانوي واحد على الأقل. وفي هذا المشروع الأطروحي، لم تكن الدراسة تستند إلى بوليمرات من نوع البولي انيلين. البولي انيزيدين فحسب، بل أيضاً إلى تطوير مركبات نانوية تستند إلى نفس البوليمرات المصنوعة من نفس الحجم.

بعد المعالجة الفيزيائية الكيميائية نمتالاكسدة بواسطة محلول حمض الهيدروكلوريك وفي وجود عامل مؤكسد "كبريتات الأمونيوم". تم إعداد الجسيمات النانوية بواسطة العملية البوليميرية الموضعية، والتي تم دمج البوليمرات المرتبطة بواسطة الطين- العضوي

وميزة هذه البوليمرات التركيبية هي في صنفها، وصلاتها الكهربائية، وكذلك قدرتها على أن تكون نشطة بشكل فوضوي في الأشعة فوق البنفسجية المرئية، والتي مكنت الجسيمات النانوية من تبني نفس الخصائص الوظيفية وخاصة خصائص مع البوليمرات التركيبية مماثلة مع تجاوز طفيف بالمقارنة. تتميز جميع البوليمرات، أطيان عضوية الأكسيد، والمواد المهجنة التي يتم الحصول عليها بعدة طرق لتحديد الهوية وفقاً تم إبراز دراسة حول قابلية الذائبية للمنتجات الناتجة. لاهتمامه بالتحليل،

الكلمات الأساسية

الأكسيد العضوي، خصائص المواد الهجينة، البوليمرات المزوجة، كبريتات الأمونيوم.

Résumé :

L'introduction des nanostructures dans le milieu des polymères donna naissance aux nanocomposites et révolutionna l'univers des matériaux. Les nanocomposites (matériaux hybrides) sont constitués d'un mélange de polymère et d'une texture inorganique avec au moins une dimension nanoscopique.

Dans le cadre de ce projet de thèse, l'étude a touché non seulement les polymères π -conjugués : polyaniline, poly(ortho-anisidine) et poly(o-anisidine-co-aniline) mais aussi l'élaboration des nanocomposites à base des mêmes polymères synthétisés.

Les polymères adoptés ont été synthétisés chimiquement par polymérisation en solution d'acide chlorhydrique et en présence d'un agent oxydant « persulfate d'ammonium ». À la suite d'un traitement physicochimique de la montmorillonite, les nanocomposites ont été préparés par polymérisation chimique in-situ dont les polymères π -conjugués ont été combinés avec la montmorillonite organomodifiée (OMt) par le tensioactif cetrimonium bromide (CTAB). L'avantage de ces polymères est dans leur conjugaison, leur conductivité électrique ainsi que leur pouvoir d'être optiquement active dans l'UV-visible ce qui permet aux nanocomposites de porter les mêmes caractéristiques fonctionnelles en particulier des propriétés optoélectroniques similaires avec une légère dérivation vis-à-vis des polymères synthétisés.

Tous les polymères et argiles organomodifiée et les matériaux hybrides obtenus sont caractérisées par plusieurs méthodes d'identification selon l'intérêt d'analyse, tels que : FTIR-ATR, UV-vis, CV, MEB, EDX, FRX, DRX et MET. Une étude de solubilité des produits résultants a été mise en évidence.

Mots clés : *Matériaux hybrides, polymères π -conjugués, poly(o-anisidine-co-aniline), montmorillonite organomodifiée, cetrimonium bromide, propriétés optoélectronique.*

Abstract :

The introduction of nanostructures into the polymer environment gave birth to nanocomposites and revolutionized the world of materials. Nanocomposites (hybrid materials) are mixed of a polymer matrix and an inorganic texture with at least one nanoscopic dimension.

In this thesis project, the study was based not only on π -conjugated polymers: polyaniline, poly (ortho-anisidine) and poly (o-anisidine-co-aniline) but also on the development of nanocomposites based on the same synthesized polymers.

The adopted polymers were chemically synthesized by polymerization into hydrochloric acid solution and in the presence of an oxidizing agent “ammonium persulphate”. Following a physicochemical treatment of montmorillonite, the nanocomposites were prepared by in situ chemical polymerization, which the π -conjugated polymers were combined with the organomodified montmorillonite (OMt) by the surfactant cetrimonium bromide (CTAB).

The advantage of these synthesized polymers is in their conjugation, their electrical conductivity as well as their ability to be optically active in UV-visible, which enabled nanocomposites to adopt the same functional characteristics in particular of similar optoelectronic properties with a slight bypass relative to the synthesized polymers.

All polymers, organomodified clays and hybrid materials obtained are characterized by several identification methods according to the interest of analysis, such as: FTIR-ATR, UV-vis, CV, SEM, EDX, XRF, XRD and TEM. A study of the solubility of the resulting products was highlighted.

Keywords: *Hybrid materials, π -conjugated polymers, poly(o-anisidine-co-aniline), organomodified montmorillonite, cetrimonium bromide, optoelectronic properties.*