

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

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



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE

Intitulée

*SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
NANOCOMPOSITES ELECTROCONDUCTEURS PAR
POLYMERISATION DE L'ANILINE et
AMINOACETOPHENONE*

Présentée par

M^{me}. Rekrak yasmine

Qualité	Nom et Prénom	Grade	Etablissement derattachement
Président	BENKOUIDER Ali Mustapha	pr.	Université de M.S.Mascara
Rapporteur	YAHIAOUI Ahmed	pr.	Université de M.S.Mascara
Co-rapporteur	REGUIG Bendoukha Abdelkarim	pr .	Université de M.S.Mascara
Examineur	BOUSALEM Smain	pr.	Université de B.B Ain témouchant
Examineur	MORSLI Amine	MCA	Université M.B Sciences et technologie
Examineur	GUELLA Sofiane	MCA	Université sidi Bel Abes

Le Mercredi 11/10/2023 à 10H30 à la salle des conférences de la faculté des Sciences Exactes

Remerciements

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

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

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

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

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

M^r. BOUSALEM SMAIN Professeur à l'Universitaire d'AIN TEMOUCHANT.

M^r. MORSLI AMINE maitre de conférences à Université M.B Science et Technologie à Université de SIDI BEL ABES.

M^r. GELLA SOFIANE maitre de conférences à Université M.B Science et Technologie à Université de SIDI BEL ABES.

De leurs présences en acceptant de juger ce travail.

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

A tous ceux que j'ai connus et aimés.

le résumé:

Les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. Cet axe de recherche a aussi pour but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux.

Ce travail a pour but de synthétiser des nanocomposites électroconducteurs à base de l'aniline et aminoacétophénone par oxydation chimique par les différents dopants comme la montmorillonite modifiée par le cetyl trimethyl ammonium bromide et la montmorillonite modifiée PIC.

Les produits synthétisés seront analysés qualitativement par UV et FT-IR et spectroscopie de diffraction aux rayons X et la voltamétrie cyclique.

Une étude des propriétés des produits résultants concernant la solubilité et la conductivité sera mise en évidence.

Mots clé

Nanocomposites, polymère conducteur, Montmorillonite, PIC

ABSTRACT

Conductive polymers are the subject of great interest in the electronics sector. This line of research also aims to improve the stability of these materials in order to increase the life of the final devices.

This work aims to synthesize electroconductive nanocomposites based on aniline and aminoacetophenone by chemical oxidation by different dopants such as montmorillonite modified by cetyl trimethyl ammonium bromide and montmorillonite modified PIC.

The synthesized products will be analyzed qualitatively by UV and FT-IR and X-ray diffraction spectroscopy and cyclic voltammetry.

A study of the properties of the resulting products regarding solubility and conductivity will be highlighted.

Keywords

Nanocomposite, conductive polymer, Montmorillonite, Chemical oxidation, PIC

LISTES DES ABREVIATIONS

PAC: polyacétylène .

PCI : polymère conducteur intrinsèque.

PEDOT : poly(3,4-éthylène dioxythiophène).

PSS : polystyrène sulfonate

TOS : tosylate.

HOMO: highest occupied molecular orbital.

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital.

PCE : polymères conducteurs extrinsèques.

PSE: polymère support d'électrolyte

PCX: Polymères conducteurs mixte.

Eg : la bande interdite.

BV: des électrons de la bande de valence

BC: la bande de conduction.

OLEDs: diodes organiques électroluminescentes .

transporteur d'électrons: **(ETL)**

PI : énergie nécessaire pour céder un électron

AE : énergie nécessaire pour l'injection

ITO: mélange d'oxyde d'indium In_2O_3 et

l'oxyde d'étain SnO_2

PANI : L'aniline

(PANI-PMMA-PBaA) : poly(acrylate de baryum).

PMMA: poly(méthacrylate de méthyle)

(FeCl₃) : le chlorure ferrique

(NH₄)₂S₂O₈) : le persulfate d'ammonium .

(EQCM) : la microbalance électrochimique à cristal de

Na-MMT: Montmorillonite sodé.

M-CTAB: Montmorillonite intercalé cetyl trimethyl ammonium bromide.

Mag-H⁺: Maghnite-H⁺.

COA: les complexes organo-argileux.

COIA :complexes organo-inorgano-argileux.

QS: la charge de synthèse

Qr la charge rédox

FT-IR:Infrarouge.

UV-vis:Ultra violet visible.

DRX: Diffraction des rayons X .

VC: la voltametrie cyclique.

MEB : La microscopie électronique à balayage

FRX : fluorescence X

AAP : Aminoacétophénone.

Poly (AN-co-AAP): (50-50) : Copolymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 50/50 dopé par M-CTAB.

PANI/M-CTAB: Polyaniline dopé par M-CTAB.

PolyAAP/M-CTAB:Polyaminoacétophénone dopé par M-CTAB.

CEC : échange cationique .

Poly (AN-co-AAP): (80-20) : Copolymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 80/20 dopé par M-CTAB.

Poly (AN-co-AAP): (20-80) : Copolymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 20/80 dopé par M-CTAB.

la microscopie électronique à balayage (MEB).

FRX: fluorescence X.

HCl : acide chloridrique .

MMT : Montmorillonite.

MMT-PIC/PolyAniline: préparation du polyaniline dopé par MMT-PIC

Mag-H⁺: Maghnite-H⁺.

COA: les complexes organo-argileux.

COIA :complexes organo-inorgano-argileux.

QS: la charge de synthèse

Qr la charge rédox

FT-IR:Infrarouge.

UV-vis:Ultra violet visible.

DRX: Diffraction des rayons X .

VC: la voltametrie cyclique.

MEB : La microscopie électronique à balayage

FRX : fluorescence X

AAP : Aminoacétophénone.

Poly (AN-co-AAP): (50-50) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 50/50 dopé par M-CTAB.

PANI/M-CTAB: Polyaniline dopé par M-CTAB.

PolyAAP/M-CTAB:Polyaminoacétophénone dopé par M-CTAB.

CEC : échange cationique .

Poly (AN-co-AAP): (80-20) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 80/20 dopé par M-CTAB.

Poly (AN-co-AAP): (20-80) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 20/80 dopé par M-CTAB.

la microscopie électronique à balayage (MEB).

FRX: fluorescence X.

HCl : acide chloridrique .

MMT : Montmorillonite.

MMT-PIC/PolyAniline: préparation du polyaniline dopé par MMT-PIC

PolyAAP/M-CTAB: Polyaminoacétophénone dopé par M-CTAB.

CEC : échange cationique .

Poly (AN-co-AAP): (80-20) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 80/20 dopé par M-CTAB.

Poly (AN-co-AAP): (20-80) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone= 20/80 dopé par M-CTAB.

la microscopie électronique à balayage (MEB).

FRX: fluorescence X.

HCl : acide chloridrique .

MMT : Montmorillonite.

MMT-PIC/PolyAniline: préparation du polyaniline dopé par MMT-PIC

MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétophénone):(50-50) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 50/50 dopé par M-PIC

MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(20 -80) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 20/80 dopé par M-PIC

MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(80 -20) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 80/20 dopé par M-PIC

MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(60 -40) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 60/40 dopé par M-PIC.

MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(40-60) : Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 40/60 dopé par M-PIC.

M-PIC: polyhydroxy de fer modifié dans l'argile

PPIC: polyaniline-polyhydroxy fer composite.

NMP: N-méthyl pyrrolydone.

DMSO: Diméthyle sulfoxyde.

MMT-PIC-CTAB/PolyAniline: préparation du polyaniline dopé par MMT-PIC-CTAB

MMT-PIC-TAB/poly(PANI-co-AAP):50/50: Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 50/50 dopé par M-PIC

MMT-PIC-CTAB/poly(PANI-co-AAP):20/80: Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 20/80 dopé par M-PIC-CTAB

MMT-PIC-CTAB/poly(PANI-co-AAP):80/20: Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 80/20 dopé par M-PIC

MMT-PIC-CTAB/poly(PANI-co-AAP):60/40: Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 60/40 dopé par M-PIC-CTAB

MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):40/60: Coplymère de fraction molaire aniline: aminoacétophénone = 40/60 dopé par M-PIC-CTAB.

Fe-O: l'oxyde de fer.

AAP: aminoacétophénone.

S : soluble.

IS: Insoluble.

LISTE DES FIGURES

Introduction générale

Figure 01 : Évolution des différents segments de marché de l'électronique organique

Rappel bibliographique

Figure01 : Évolution du marché de l'électronique imprimée par filière en pourcentage (en %).

Chapitre I

Figure 01 : Évolution du marché de l'électronique imprimée par filière en pourcentage (en %).

Figure 02 : La structure chimique du poly acétylène

Figure 03 : les orbitales **HOMO** et **LUMO** en fonction de nombre de carbone de chaque molécules.

Figure 04 : Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués

Figure05 :Structure et conductivité électrique de quelques polymères conducteurs .

Figure06 : Dopages **p** et **n** électrochimique d'un polymère.

Figure07 :Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (**E_g**) pour chacun d'eux.

Figure08 :Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron).

Figure09 : On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi la création d'un bipolaron, une particule sans spin.

Figure10 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques.

Figure11 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques.

Figure 12: Principe de fonctionnement d'un biocapteur.

Figure 13: Différents modes de détection électrochimique.

Figure 14: Images MEB de films de nanostructures de polypyrrole synthétisés sur un substrat d'ITO. (a) Vue de dessus et (b) Coupe transversale[85] .

Figure15 : Architecture de l'OLED conçue par Tang et Vanslyke.

Figure16 : Particules de polyaniline stabilisée par l'hydroxypropyl cellulose a) à 0°C , b) à 0°C en présence de phénylènediamine $2.3 \cdot 10^{-4}\text{M}$, c) à 40°C .

Figure17: Représentation du mécanisme de polymérisation du pyrrole.

Figure 18: Voltamogramme classique de l'électro polymérisation d'un polymère conducteur électronique.

Figure 19: Schéma illustrant la synthèse de nanostructures de polypyrrole en utilisant le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) comme « **hard-template** ».

Figure 20: Schéma illustrant la synthèse de nanotubes de polypyrrole en utilisant des micelles inversées comme « **soft-template** »[133] (AOT : Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate).

Figure 21: Illustration de la synthèse de nanotubes de PANI à partir de (A) nanofils de MnO_2 et de (B) nanotubes de MnO_2 . Images MEB (A) des nanofils de MnO_2 servant de « templates » et (A) des nanotubes de PANI résultant.

Figure 22 : définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d'après Alexandre et al.

Figure 23 : la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique.

Figure 24: Structures des nanocomposites argile /polymère

(a) Agglomérer, (b) intercalée, (c) intercalé et exfoliée (d) exfoliée, les lignes droites lourdes représentent les couches de silicate, les lignes minces aléatoires des chaînes polymériques.

Figure 25 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al.

CHAPITRE II

Figure 01: Intercalation des ions alkyl ammonium dans les couches de l'échange d'ions Montmorillonite- Na^+

Figure 02: L'homopolymérisation d'aminocétophénone dopé par la M-CTAB

Figure 03: L'homopolymérisation de l'aniline dopé par M-CTAB

Figure 04: La copolymérisation de l'aniline et l'aminocétophénone dopé par la M-CTAB

Figure 05: spectre infrarouge de la Montmorillonite sodé et la Montmorillonite CTAB.

Figure 06: Spectre infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-CTAB à

différentes fractions molaires. 1) Polyaniline, 2) Poly Aminoacétophénone, 3) Poly (AN-co-AAP): (50-50).

Figure07: Les spectre UV visibles des polymères conducteurs nanocomposites:

1-PANI/M-CTAB

2-poly (PANI-co-AAP) M-CTAB : 50/50

3-PolyAAP/M-CTAB

Figure08: spectre DRX de la Montmorillonite-Na⁺ et la Montmorillonite-CTAB.

Figure09: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-CTAB à différentes fractions molaires.1) Poly (AN-co-AAP): (50-50), 2) Poly (AN-co-AAP): (80-20),3) Poly (AN-co-AAP): (20-80) ,4) polyaniline.

CHAPITRE III

Figure 01: Schématisation de la disposition des ions du sodium dans la Montmorillonite.

Figure 02 : La synthèse des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC

Figure03: Schéma réactionnel de la polymérisation de MMT-PIC /PANI.

Figure04: spectre infrarouge de M-Na⁺ et la M-PIC.

Figure05: Spectre infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC.

1) Poly Aminoacétophénone , 2) Polyaniline , 3) Poly (AN-co-AAP): (50-50)

Figure06: les spectre UV visibles des polymères conducteurs nonocomposites M-PIC .

y1:MMT-PIC/PANI;y2:MMT-PIC/Poly(PANI-co-AAP):50/50;y3:MMT
PIC/Poly(PANI-co-AAP):20/80;y4: MMT-PIC/Poly(PANI-co-AAP):80/20

y5: MMT-PIC/Poly(PANI-co-AAP):60/40; y6: MMT-PIC/Poly(PANI-co-AAP):40/60

Figure07: Diffractogrammes RX de MMT-Na⁺ et la MMT-PIC.

Figure08: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC à différentes fractions molaires.

y1:MMT-PIC/Aniline;y2:MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):50/50;y3:MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):20/80 ;y4: MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):80/20; y5: MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):60/40 ;y6: MMT-PIC/poly(PANI-co-AAP):40/60

Figure09: Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/PANI.

Figure10: Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/AAP.

Figure 11: Voltammogramme cyclique de Poly(AAP-co-ANI).

Figure 12: Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/Poly(AAP-co-ANI).

Figure13: Images SEM polyaniline / M-PIC.

CHAPITRE IV

Figure 01 : Préparation de PIC et de matériaux électromagnétiques nanostructurés multifonctionnels.

Figure 02: spectre infrarouge de M-PIC et la M-PIC-CTAB.

Figure 03 : Spectre infrarouge de 1) M-PIC-CTAB et les nanocomposites, 2)MMT-PIC-CTAB/ Polyaniline , 3)MMT-PIC-MCTAB- Poly (AN-co-AAP): (50-50).

Figure04 : les spectre UV visibles des polymères conducteurs nonocomposites M-PIC-CTAB.

y7:MMT-PIC-CTAB/PANI ;**y8:**MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):50/50; **y9:** MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):20/80; **y10:** MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):80/20 ; **y11:** MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):60/40; **y12:** MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):40/60.

Figure 05: Diffractogrammes RX de MMT-PIC et la MMT-PIC-CTAB.

Figure 06: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC à différentes fractions molaires.

y7:MMT-PIC-CTAB/Aniline;**y8:**MMT-PIC-TAB/poly(PANI-co-AAP):50/50;**y9:**MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):20/80 ;**y10:** MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):80/20; **y11:** MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):60/40 ;**y12:** MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):40/60.

LISTES DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau01: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline et Aminoacétophénone et leurs copolymères renforcés par l'argile CTAB.

Tableau02: Attribution des principales bandes d'absorption des Polymères nanocomposites/M-CTAB.

Tableau 03: Résultats des analyses DRX du PANI/M-CTAB, AAP/M-CTAB et poly (AN-co-AAP)/M-CTAB.

Tableau04: Les valeurs de conductivité des nanocomposites de MCTAB/Polyaniline et M-CTAB/Poly(AN-co-AAP).

Tableau 06 : Les testes de solubilité des nanocomposites (polymères/M-CTAB).

Chapitre III

Tableau 01 : Composition chimique de l'argile purifiée et sodique.

Tableau 02: regroupe les conditions des nanocomposites: polymères conducteurs MMT- PIC/poly(Aniline-co aminoacétophénone).

Tableau03: regroupe les conditions des *nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC/Aniline*.

Tableau04: Les rendements des nanocomposites obtenu à base d'aniline et aminoacétophénone/ MMT-PIC.

Tableau05: Attribution des principales bandes d'absorption des Polymères conducteurs/M-PIC.

CHAPITRE IV

Tableau 01 : regroupe les conditions des nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC -CTAB/Aniline.

Tableau 02 : regroupe les conditions de la synthèse des nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC-CTAB /Aniline.

Tableau 03: Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline et aminoacétophénone dopés par MMT-PIC-CTAB .

Tableau 04: Attribution des principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-AAP)/M-PIC-CTAB.

Tableau 05 : La distances interfoliaires (d_{001}) regroupée.

Tableau06: Les tests de solubilité des nanocomposites (polymères/M-PIC -CTAB).

Sommaire Générale

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques... ..	10

CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction... ..	11
II. Les polymères semi-conducteurs	13
II.1. Historique et définition... ..	13
II. 2. Méthode de synthèse de latex aqueux des polymères semi- conducteurs et propriétés.....	14
II.2.1. Conduction dans les polymères conjugués.....	14
III- LES POLYMERES CONDUCTEURS	19
III-1-synthèse et propriétés des polymères conducteurs.....	19
III.2. Types de polymères conducteurs	20
III.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	20
III.2.2. Polymères conducteurs mixte(PCX)	20
III.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	21
III.2.2.4 Quelques exemples sur des polymères conducteur polyhétérocycliques.....	22
III.3-Dopage des polymères conducteurs Intrinsèque.....	23
III-3-a.Dopage par voie chimique	24
III-3-b.dopage par voie électrochimique.....	24
III-3-a- Dopage de type p	24
III-3-b- Dopage de type n.....	24
III-4.Les mécanismes de conductivité électrique des polymères conducteurs.....	26
III.5- Quelques facteurs influant sur la polymérisation électrochimique.....	31
III.5.1- La nature des électrodes.....	31
III.5.1.a-L'électrode de travail	31
III.5.1.b-La contre électrode.....	31
III.5.1.c -L'électrode de référence.....	32
III.6. Applications des polymères conducteurs	32
III.6.1 – Les applications de type (bio)capteurs	32
III.6.1.1-Structure et fonctionnement des diodes électroluminescente organiques	35

Sommaire Générale

III.7. -Utilisation des polymères conducteurs pour la bio. Electronique.....	36
III.7.1 -La structure chimique	38
IV- La synthèse des polymères conducteurs	40
IV-1.Synthèse par voie mécano-chimique	40
IV-2. Synthèse par voie chimique	40
IV-3 . Synthèse par voie électrochimique	41
IV-4.Nanostructuration : synthèse avec utilisation d'une matrice support(« template »).....	43
IV-4-a. La méthode « hard-template »	43
IV-4-b .la méthode « soft-template »	44
V.4- Nanostructuration : synthèse sans utilisation d'une matrice support template	46
V.4.a- les nanocomposite	46
V.b-Les nanocomposites polymères	47
VI.1-Synthèse des nanocomposite a base d'argile	49
VI. 1.2- Par voie thermique	49
VI.1.2.a-La polymérisation in situ	49
VI.1.2.b L'intercalation en solution	49
VI.2.La préparation en phase fondue	50
VII-Biofonctionnalisation des polymères conducteurs	52
Références bibliographiques	54

chapitre II

Synthèse et caractérisation des polymères électroconducteurs à base de l'aniline et du aminoacétophénone dopé par cetyl trimethyl ammonium bromide.

I. Introduction.....	69
II. synthèse des polymères électroconducteurs a base de l'aniline et du aminoacétophénone dopé par la CTAB	69
II. 1.Matériaux.....	69
II. 1. 1. Les matrices	69
II.1.2.L'oxydant.....	69
II. 1.3. Les charges	69
II.3. L'omopolymérisation d' aminoacétophénone et l'aniline	70
II.4. La synthèse des nanocomposites poly(AN-co-AAP)... ..	74
III. Caractérisation des nanocomposites (polymères/M-CTAB)	75
III. 1. Etude par IR.....	73
IV. 2. Etude par UV.....	79
IV. 3. Etude par DRX.....	81
IV.4. Etude de la conductivité.....	84

Sommaire Générale

IV.5. Teste de solubilité	84
V. Conclusion	83
Les références bibliographiques	86

Chapitre III: *préparation et propriété d'un système tendre hybride inorganique-organique polyaniline Argile sodé polyhydroxy composite de fer*

I. Introduction	88
II. Caractérisation de la Montmorillonite	88
II. 1. Etude par FRX	88
III- synthèse de MMT-PIC/polymères conducteurs	89
III.1 Synthèse de PIC	89
III.2 Modification de l'argile	89
III.3.Synthèse des nanocomposites MMT-PIC /Poly (AN-co-AAP)	90
IV.4.Synthèse des nanocomposites MMT-PIC /Polyaniline	90
V. Caractérisation des nanocomposites (MMT-PIC/ polymère)	92
V. 1. Etude par IR	92
V.2. Etude par UV	96
V.3. Eude par DRX	97
V.4 Etude de la conductivité	97
V.5. Eude par la Voltamétrie cyclique VC	100
V.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)	104

Sommaire Générale

VI. Test de solubilité 105

VIII. Conclusion 105

Les Références bibliographiques 107

Chapitre IV :

*préparation et propriété d'un système tendre hybride
inorganique- organique poly(aniline-co-aminoacétophénone)
Argile CTAB polyhydroxy composite de fer.*

I. Introduction 110

II. Caractérisation des matériaux électromagnétiques nanostructurés multifonctionnels
..... 110

III. synthèse de MMT-PIC-CTAB/Aniline et MMT-PIC/POLY(Aniline-co-
Aminoacétophénone) 111

III.1 Synthèse de PIC 111

III.2 Modification de l'argile 111

III.3 Modification de l'argile organophile : Loïc LEPLUART 111

III.4 Synthèse de nanocomposites MMT-PIC-CTAB POLY(aniline-co-
aminoacétophénone) 111

IV. Caractérisation des nanocomposites (MMT-PIC-CTAB/ polymère) 112

IV. 1. Etude par IR 113

Sommaire Générale

IV.2. Etude par l'UV.....	115
IV.3. Etude par DRX.....	116
V. Test de solubilité.....	119
VI.CONCLUSION.....	120
Référence bibliographiques.....	120
La partie expérimentale.....	117
La conclusion générale.....	130

Sommaire Générale

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTIO GENERALE

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien, en effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques (le polyéthylène) aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas nylons, à côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons.

L'électronique dite « organique » désigne le domaine dans lequel les composants et circuits électroniques sont réalisés avec des matériaux organiques plutôt qu'avec des matériaux inorganiques, comme le silicium ou l'arséniure de gallium.

L'électronique organique a fait son apparition à la fin des années 1970 avec la découverte du premier « **polymère conducteur** ».

Les matériaux conducteurs et semi-conducteurs organiques sont en voie de s'imposer comme les matériaux tels l'électronique à faible coût (**Fig01**) [1], les diodes électroluminescentes organiques (**DELOs**) sont l'une des applications phares de ces matériaux commercialisés dès **1999**, elles équipent aujourd'hui de nombreux baladeurs MP₃.

On constate l'observation de l'évolution de la microélectronique que l'augmentation considérable de ses performances est liée étroitement aux matériaux organiques ou polymères. Cependant les matériaux organiques sont souvent utilisés comme isolants passifs n'ayant pas de rôle actif dans ces composants, ils ne conduisent pas de courant et n'émettent pas de lumière.

D'autre part, il est clair que les tendances de la recherche et des applications industrielles s'orientent vers une utilisation accrue des polymères qui sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc.....

Les écrans plats sont le domaine d'application le plus mature actuellement ce qui démontre bien l'intérêt pour la filière organique. Un autre type de composant électronique organique est le transistor à effet de champ (**OFET Organic Field Effect Transistor**), dont on envisage l'utilisation par exemple pour la réalisation d'étiquettes

Introduction Générale

électroniques à radio fréquence (les RFID : **R**adio **F**réquence **I**dentification) directement imprimée sur les emballages, outre les produits tels que diodes et transistors organiques, déjà disponibles sur le marché.

Beaucoup d'autres applications sont à l'étude (**Fig01**) : écrans couleur flexibles enroulables sur une feuille de plastique, biocapteurs, capteurs de gaz, puces tout organique, etc...

Enfin, l'activité dans le domaine des cellules solaires organiques ne fléchit pas, cette nouvelle technologie permettant de convertir l'énergie solaire en électricité est très prometteuse notamment pour sa production d'énergie à coût moindre, ainsi que le développement d'énergie renouvelable.

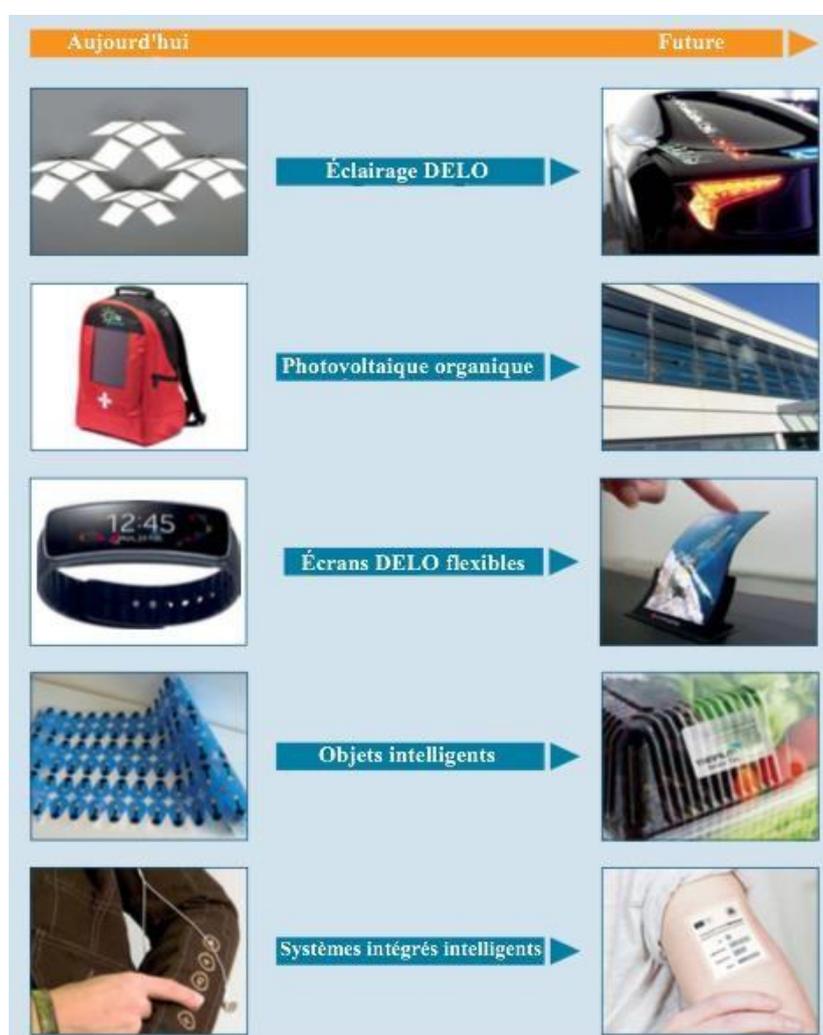


Figure 01 : Évolution des différents segments de marché de l'électronique organique

Introduction Générale

L'apparition de ces matériaux obtenus par l'enchaînement structurellement identiques a constitué l'une des révolutions industrielles les plus importantes du XXème siècle. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques parfois supérieures à celles des métaux tels que la légèreté, la facilité de mise en œuvre et la résistance mécanique, mais dans le domaine de l'électricité et de l'électronique leur rôle fut longtemps limité à celui d'isolants ou diélectriques.

"Les métaux dans ce domaine restent bien les meilleurs conducteurs".

Beaucoup de laboratoires ont orienté leurs recherches dans le domaine des polymères conducteurs car ils possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes, en effet, beaucoup d'études ont été réalisées pour trouver un matériau associant à la fois les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux, ces propriétés sont liées à la nature du monomère précurseur et les conditions de polymérisation. Cette amélioration des propriétés se fait par la synthèse de nouveaux matériaux et par le développement de nouvelles méthodes de préparations.

En 1977 **MacDiarmid [2], Heeger [3,4] et Shirakawa** découvraient les polymères conducteurs intrinsèques et ouvraient une perspective nouvelle aux polymères. Leur découverte fut récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2000.

Le développement de la recherche dans le secteur des matériaux composites à base de polymères a rapidement intéressé les industriels.

Kodak a été parmi les premières entreprises à ouvrir ses activités de recherche, ce domaine a commercialisé actuellement des appareils photo numériques avec les écrans organiques électro luminescents. D'autres entreprises ont investi dans cette voie comme par exemple Pioneer qui commercialise des autoradios dont l'affichage est fait à base de diodes Électro lumineuses organiques (**OLED " Organic Light Emetting Diode"**). **Hewlet-Packard** et **Philips** ont emboîté le pas de Kodak et mènent des programmes importants dans ce domaine.

Les polymères semi-conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés électriques, optiques et mécaniques. Grâce à ces propriétés, les polymères semi-conducteurs sont particulièrement intéressants dans plusieurs domaines d'applications commerciales :

Introduction Générale

- Dans l'optoélectronique, les polymères semi-conducteurs sont entrés comme matériaux actifs dans les diodes organiques électroluminescentes (**OLED**) [5-7].
Ces diodes peuvent être utilisées dans les dispositifs d'affichage en émettant de la lumière après une excitation électrique.
- Dans le domaine de l'électronique on trouve des applications des polymères semi-conducteurs dans les transistors organiques [8,9].
- Dans le domaine des capteurs, les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques, ils peuvent détecter des molécules biologiques [10,11], des ions chimiques comme les ions de potassium [12], ou d'argent [13], des molécules de méthanol [14], ou d'autres liquides ou vapeurs [16 -18] Ils sont aussi utilisés dans la détection de pH [15].
- Dans la protection anticorrosion, on trouve les polymères semi-conducteurs dans les peintures [19,20].
- Dans le domaine des dispositifs électro chromes, certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation. Par exemple, la polyaniline bleue à l'état neutre devient vert à l'état dopé [21,22], D'autres polymères conducteurs à base de dérivé du pyrrole [23], et du thiophen [24,25].
- Dans les cellules photovoltaïques, les polymères semi-conducteurs trouvent leur place comme remplaçant de l'électrode d'**ITO** et comme matériaux actifs pour les cellules solaires [26 -29].

Les technologies actuelles sont toujours à l'affut de nouveaux matériaux polymères de plus en plus performants, parmi ces matériaux, le développement des polymères conducteurs qui est depuis quelques décennies, l'une des premières préoccupations des chercheurs. En effet , leurs propriétés électroniques intéressent les scientifiques pour développer de nouveaux concepts physiques et de nouvelles applications technologiques et optiques de métaux ou des composés inorganiques semi-conducteurs, de plus, en comparaison avec leur homologues inorganiques.

Les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique, la conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état

Introduction Générale

isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs, ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques.

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électron [30].

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine de l'électronique organique se répartit majoritairement selon deux axes : le développement des nouveaux matériaux d'une part et celui des technologies de fabrication d'autre part. La recherche sur les matériaux organiques a pour but de développer de nouvelles molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la mobilité électronique ou l'absorption de la lumière.

Cet axe de recherche a aussi pour but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux.

L'axe de recherche sur les technologies de fabrication s'intéresse, quant à lui, à l'optimisation des procédés de dépôt des différentes couches qui composent les dispositifs, afin d'augmenter la résolution des motifs et d'améliorer leur fonctionnement.

Cet axe compte aussi le développement de la passivation des dispositifs en déposant des couches agissant comme barrière avec l'environnement extérieur afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs.

Depuis l'émergence des polymères conducteurs, de nombreuses perspectives d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeur, bien que l'engouement du secteur de la microélectronique envers ces nouveaux matériaux soit principalement économique, on peut les considérer comme des alternatives aux matériaux classiques pour d'autres raisons, ils possèdent notamment des propriétés uniques telles qu'une structure flexible et souple et une solubilité accrue, les rendant particulièrement intéressants pour un large éventail d'applications comme par exemple les batteries flexibles, ou encore les capteurs de gaz intégrés aux tenues des soldats.

Bien que les polymères soient aujourd'hui les matériaux les plus utilisés dans le domaine de l'électronique organique, ils possèdent plusieurs inconvénients, ils sont

généralement difficiles à synthétiser, à purifier, et ils présentent des problèmes de reproductibilité. Les réactions hautement sélectives et reproductibles comme la polymérisation.

Ce manuscrit s'articule autour d'une introduction générale suivie de cinq chapitres.

Le premier chapitre s'introduit avec des généralités, suivi d'un bref rappel sur les polymères organiques conducteurs et semi-conducteurs. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux applications potentielles de ces polymères conjugués. On termine ce chapitre par une synthèse bibliographique sur les polymères conducteurs et les nanocomposites, leurs morphologies et applications.

Passant au deuxième chapitre qui sera dédié à l'omopolymérisation des polymères semi-conducteurs et par la suite la synthèse des polymères conducteurs et l'élaboration des nanocomposites à base de l'aniline et aminoacétophénone en présence de la **CTAB** ainsi qu'une étude cinétique.

Le troisième chapitre consiste à synthétiser des polymères conducteurs en présence de l'argile-Sodé modifié en **PIC**.

Le quatrième chapitre consiste à synthétiser des polymères conducteurs dopé avec l'argile-**CTAB** modifié en **PIC**

Nous allons aborder par la suite les grands axes traités dans la partie expérimentale, pour enfin arriver à une conclusion générale de notre travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].Klaus Hecker; Barbara Fisher; Sonja Kuhl; Breitung, S. *Organic and Printed Electronics: Summary – OE-A Roadmap*, 6th Edition.10179-31903Summary, (3 dec 2015).
- [2].A.G. MacDiarmid, *Synthetic metals: a novel role for organic polymers*, *Synthetic metals* 125 (2001) p.11-22(2001).
- [3].A.J. Heeger, *Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials*, *Reviews of Modern Physics* 73 (2001) p.681-700(2001).
- [4].A.J. Heeger, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, *Synthetic Metals* 125 p.23-42(2002).
- [5].Long, Y. Z.; Li, M. M.; Gu, C. Z.; Wan, M. X.; Duvail, J. L.; Liu, Z. W.; Fan, Z. Y.Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science*, 36, 1415-1442 (2011).
- [6].Forzani, E. S.; Zhang, H. Q.; Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Tsui, R.; Tao, N. J. A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection. *Nano Letters*, 4, 1785-1788 (2004).
- [7].Burroughess, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns P. L.; Holmes, A. B.; *Nature*,.347, 539 (1990) .
- [8]. Bao, Z. *Adv. Mater.*, 12, 227 (2000).
- [9]. Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; *Chem. Rev.*, 2007, 107, (4), 1296
- [10].Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck W. R.; *Nature*, 397, 121 (1999) .
- [11].Ho, P.K. H.; Kim, J.-S.; Burroughes, J. H.; Becker, H.; Li, S. F. Y.; Brown, T. M.; Cacialli, F.; Friend, R.H.; *Nature*, 404, 481(2000) .
- [12]. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malnauskas *Electrochem. Acta*, 51, 6025 (2006).
- [13]. P. –C. Nien, T. –S. Tung, K. –C. Ho. *Electroanalysis*, 2006, 18, 1408 (2006).

- [14]. A. A. Entezami, B. Massoumi. *Current trend trend in polymer science*, 9, 81 (2004).
- [15]. H. Peng, C. Soeller, M. B. Canell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, T. Travas-Sejdic. *Biosensors & Bioelectronics*, 21 (9), 1727 (2006).
- [16]. P. Pawlowiski, A. Michalska, K. Maksymiuk. *Electroanalysis*.18, 1339 (2006).
- [17]. Z. Ousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska *J. Electroanal. Chem.* (2006) .593, 219 (2006).
- [18]. P. Malkaj, E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos. *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 1853 (2006).
- [19]. S. –H. Liang, C. –C. Liu, C. –H. Tsai. *J. Electrochem. Soc.*153, H138 (2006).
- [20]. L. L. Miller, J. S. Bankers, A. J. Schmidt, D. C. Boyd. *J. Phy. Org. Chem.* 13, 808. (2000).
- [21]. B. J. Hwang, J. A. Yang, C. W. Lin. *J. Electrochem. Soc.* 146, 1231 (1999).
- [22].A.Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte, U. W. Scherer. *Sensors*.6, 262 (2006).
- [23]. S. Biallozor, A. Kupniewska. *Synth. Met.* 155(3) 443.
- [24]. G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin. *Prog. In org. coat.* 54(1) 63 (2005).
- [25]. D. –S. Lin, C. –T. Chou, Y. –W. Chen, K. –T. Kuo, S. –M. Yang. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 4023 (2006).
- [26]. E. Kim, Y. Kim, *Molecul. Cryst. Liq. Cryst* . 447, 491 (2006).
- [27]. R. M. Walczak, J. R. Reynolds. *Adv. Mater.* 18, 1121(2006).
- [28]. L. Sacan, A. Cirpan, P. Camurlu, L. Toppare. *Synthetic Metals*, 156, 190(2006).
- [29]. O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, E. A. Aydin, L. Toppare. *J. Electroanal. Chem.*, 591, 53(2006).
- [30]. J. Gao, G. Yu, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* 10, 692. (1998).

Chapitre-I
Généralité sur les
polymères conducteurs
et
nanocomposites

I-INTRODUCTION

L'élaboration de nouveaux polymères organiques conjugués ayant des propriétés spécifiques, avec le minimum de coût possible, présente l'un des enjeux actuels de la chimie des polymères.

Néanmoins, la compréhension du comportement électrochimique et des mécanismes du dopage /dédopage de ces matériaux, demeure d'une grande importance.

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques et électriques de ces nouveaux matériaux, sont nommés « **polymères conducteurs** » qui sont aujourd'hui un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués.

Le développement d'une intense recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, ayant pour principal intérêt, l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques. Ces polymères présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles, que leurs conductivités soient remarquable, grâce à leurs diversités et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications notamment en tant qu'électrolytes solides, dans les batteries au lithium ou membranes de pile à combustible [1].

Ils sont depuis plusieurs décennies, les matériaux semi-conducteurs comme le silicium et l'arséniure de gallium, des isolants comme l'oxyde de silicium et des métaux comme l'aluminium ou le cuivre constituant les éléments de base de la microélectronique et de l'industrie des semi-conducteurs.

L'objet de ce travail est de répondre à la question suivante :

Existe-t-il une alternative à ces matériaux et aux matériaux en général en microélectronique?

Ainsi depuis une vingtaine d'années de nombreuses entreprises et de nombreux centres de recherche fournissent un effort important dans le domaine de l'électronique à base de matériaux composites de polymères pour améliorer les propriétés conductrices, semi-conductrices et électro lumineuse récentes des matériaux organiques en général et des polymères en particulier.

Rappel Bibliographique

La conductivité (σ) qui est l'inverse de sa résistivité propre (ρ), est mesurée en **S/cm**. Plusieurs méthodes sont utilisées pour mesurer la conductivité des polymères semi-conducteurs comme la technique des quatre pointes qui est la plus utilisée pour mesurer la conductivité des films et des disques compressés.

Depuis **1977** la naissance des polymères conducteurs, les chercheurs n'ont cessé d'essayer de développer les méthodes de synthèse de ces matériaux ainsi que les différents domaines d'application dans lesquels ils peuvent être utilisés, c'est grâce à leurs efforts que les polymères conducteurs nanostructures ont vu le jour.

Ces derniers sont de plus en plus utilisés et leur présence dans des applications industrielles est de plus en plus fréquente [2-3].

L'apparition de ces matériaux obtenus par l'enchaînement structurellement identiques a constitué l'une de révolutions industrielles les plus importantes du XX^{ème} siècle.

Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques parfois supérieures à celles des métaux tels que la légèreté, la facilité de mise en œuvre et la résistance mécanique, mais dans le domaine de l'électricité et de l'électronique leur rôle fut longtemps limité à celui d'isolants ou diélectriques.

« Les métaux dans ce domaine reste bien les meilleurs conducteurs ».

Plusieurs laboratoires ont orienté leurs recherches dans le domaine des polymères conducteurs car ils possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes, en effet, beaucoup d'études ont été réalisées pour trouver un matériau associant à la fois les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux, ces propriétés sont liées à la nature du monomère précurseur et les conditions de polymérisation.

Le domaine d'application est vaste, leurs propriétés sont exploitées dans les domaines : électrochimique [2-4], optique [5], chimique [6] et mécanique [7].

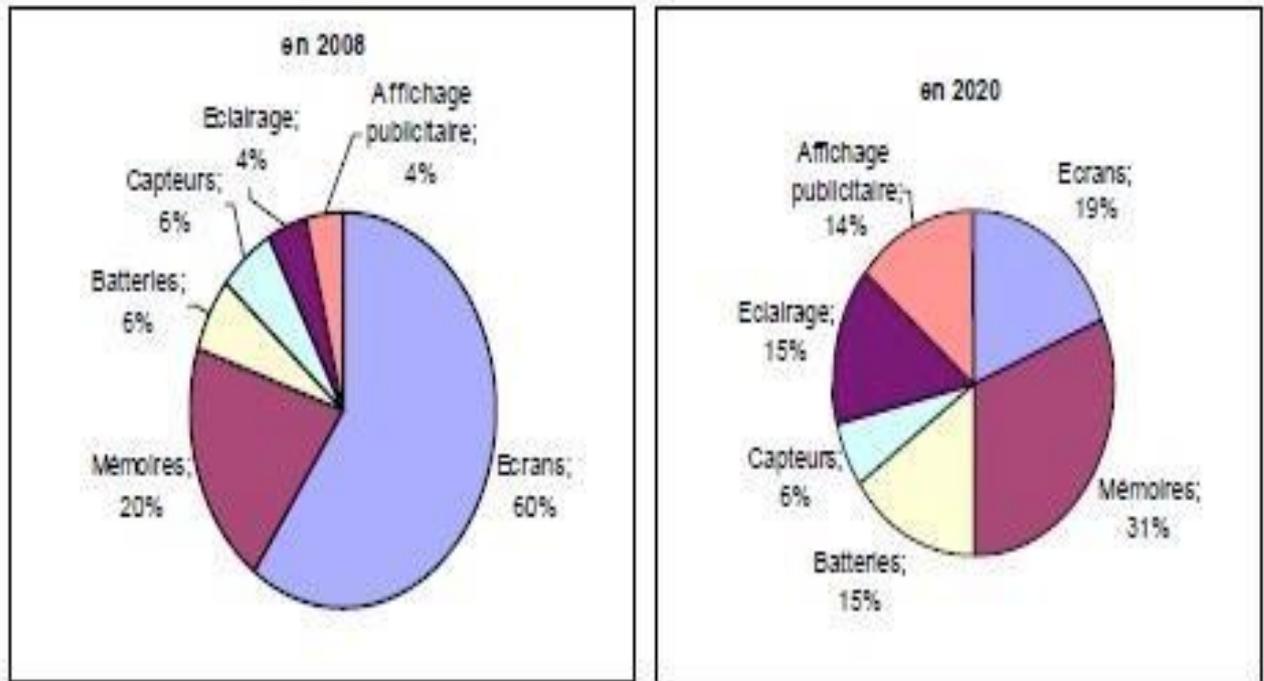


Figure01 : Évolution du marché de l'électronique imprimée par filière en pourcentage (en %).

II- Les polymères semi-conducteurs

II-1-Historique et définition :

Dans leur vaste majorité, les polymères “conventionnels” sont des matériaux isolants, il faudra attendre les années 70 pour découvrir une nouvelle famille de polymères : **les polymères semi-conducteurs**, sont caractérisés par une structure conjuguée alternantes simples et doubles liaisons, grâce à cette structure ils possèdent les propriétés électriques et optiques des métaux. Malgré les propriétés électriques et optiques intéressantes de ces polymères, leur mise en œuvre reste très difficiles, car la plupart de ces polymères sont insolubles et infusibles.

Une des techniques utilisées pour lever ces verrous et faciliter leur mise en œuvre est de les préparer sous forme de latex dans un solvant aqueux ou organique. La majorité des latex de polymères semi-conducteurs sont préparés dans l'eau, malgré les avantages économiques et environnementaux d'utiliser l'eau comme milieu dispersant.

L'utilisation de solvants organiques pour la synthèse des latex de polymères semi-conducteurs présente de nombreux avantages comme par exemple :

Rappel Bibliographique

- 1- La meilleure solubilité du monomère qui permet d'accroître sa réactivité.
- 2- La variété du choix du milieu dispersant qui entraîne une variété des caractéristiques du polymère semi-conducteur obtenu.
- 3- La facilité d'évaporation du solvant favorise le film infixation.
- 4- La moindre oxydation des circuits électroniques liée à l'absence d'eau.

L'origine de la conduction dans les polymères semi-conducteurs provient de leur structure conjuguée, les doubles liaisons possèdent des orbitales π capables par combinaison de former une structure orbitales qui peut délocaliser les électrons.

Cette délocalisation est responsable de la propriété de transport de charges, mais cela ne suffit pas, pour qu'un polymère semi-conducteur puisse avoir des propriétés de conduction, il faut créer des porteurs de charges libres, cela est réalisé par un processus appelé dopage dont on va parler plus tard.

II. 2. Méthode de synthèse de latex aqueux des polymères semi-conducteurs et propriétés :

Depuis les années 1980, la polymérisation en émulsion et en dispersion ont été utilisées pour préparer des latex de polymères semi-conducteurs dispersibles dans les milieux aqueux.

II.2.1 Conduction dans les polymères conjugués :

Un polymère organique est composé d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes. Un atome de carbone possède quatre électrons périphériques situés sur deux types d'orbitales atomiques différentes : orbitales **2s** et **2p**.

Il y a une orbitale **2s** et trois orbitales **2p** :

2px, **2py** et **2pz**. L'orbitale **2s** peut s'hybrider avec les trois orbitales **2p** pour donner quatre orbitales hybrides **sp³**, lors de cette hybridation un des deux lobes d'une orbitale **sp³** est beaucoup plus volumineux que l'autre (orbitale dissymétrique) augmentant ainsi le recouvrement avec une autre orbitale au moment de la formation d'une liaison entre deux atomes de carbone. Il en résulte des liaisons plus fortes en comparaison avec des orbitales **s** et **p** non hybridées. Cependant cette hybridation n'est pas la seule possible, il peut y avoir une hybridation entre l'orbitale **2s** du carbone et seulement deux des trois orbitales **2p**, il en résulte trois orbitales hybrides **sp²** et une orbitale non hybridée **2p**.

Rappel Bibliographique

Les trois orbitales **sp²** se trouvent dans un plan et forment entre elles des angles de **120°**, l'orbitale **p** restante est perpendiculaire à ce plan. Lorsque deux atomes de carbone hybridés **sp²** se rapprochent, ils peuvent former une liaison **σ** forte par recouvrement orbitaire **sp² – sp²**.

Les électrons mis en jeu dans cette liaison sont des électrons peu mobiles. Les liaisons **σ** constituent le squelette de la molécule, parallèlement, les orbitales **p** non hybridées peuvent se recouvrir latéralement conduisant à ce que l'on appelle une liaison **π**. L'addition d'une liaison **σ** et d'une liaison **π** forme une double liaison **C = C**. Dans une molécule conjuguée, il y a plusieurs atomes adjacents hybridés **sp²**, chacun possédant une orbitale **p** non hybridée. Chaque orbitale **p** se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons contenus dans ces orbitales ne peuvent être assignés à un atome particulier: les électrons sont délocalisés, c'est le phénomène de conjugaison.

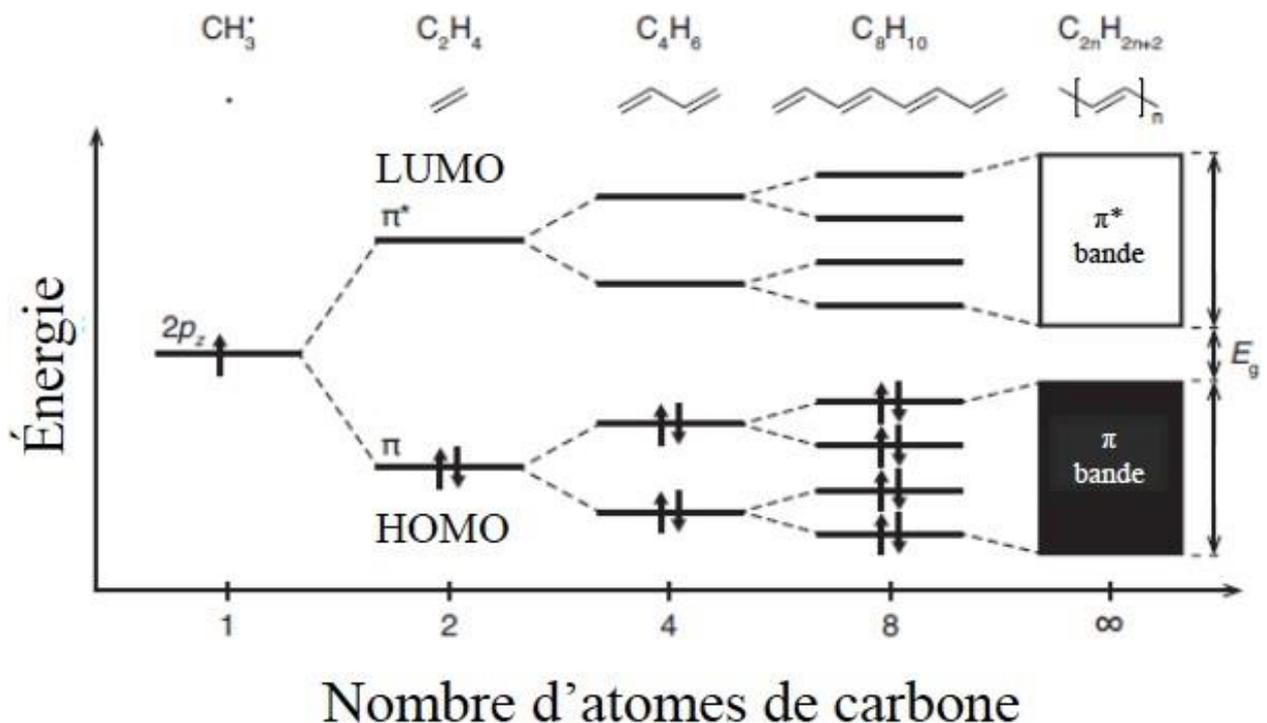
Cette délocalisation entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est à dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule : énergie de résonance.

Dans un polymère, le problème est différent, idéalement, on pourrait voir un polymère conjugué comme la répétition régulière de monomères contenant des électrons **π**, de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison : le système d'électrons **π** serait étendu sur toute la chaîne. Dans ce cas, les liaisons auraient toutes la même longueur et on obtiendrait un métal à une dimension, comparable aux molécules conjuguées où les électrons **π** ne peuvent pas être assignés à un atome de carbone particulier. Cependant, **Peierls** a montré qu'une telle structure était instable, la structure stable est une dimérisation des atomes de carbone (ils sont appariés). On obtient une alternance de simples et de doubles liaisons où la double liaison est plus courte que la simple. Cet effet appelé distorsion de **Peierls** a pour conséquence un dédoublement de la bande d'énergie de la chaîne carbonée. Ainsi au lieu d'avoir une bande d'énergie totalement remplie dans le cas où il n'y a pas de dimérisation, on a deux bandes, l'une pleine et l'autre vide, séparées par un gap énergétique.

Leur comportement peut être comparé dans une certaine mesure à celui des semi-conducteurs inorganiques. Le gap énergétique dont nous venons de parler est compris typiquement entre **1 et 4 eV [8]**, par une étendue en énergie des bandes

Rappel Bibliographique

Dans ce cas, à chaque orbitale liante σ ou π correspond une orbitale anti liante (σ^*) ou (π^*) [10] , selon la terminologie des orbitales moléculaires, dans un polymère conducteur les bandes de valences correspondent à l'orbitale moléculaire π occupée (**liante**) la plus haute énergie (**HOMO**, highest occupied molecular orbital) et les bandes de conduction à l'orbitale moléculaire (π^*) non occupée (**antiliante**) à la plus basse énergie (**LUMO**, lowest unoccupied molecular orbital) [11] .



La Figure 03 : les orbitales **HOMO** et **LUMO** en fonction de nombre de carbone de chaque molécule.

L'augmentation de la conductivité des semi-conducteurs organiques est possible par la voie du dopage, le mécanisme du dopage dans le cas des semi-conducteurs organiques est différent de celui qui est utilisé pour les semi-conducteurs inorganiques, le dopage des semi-conducteurs inorganiques correspond à la substitution d'un atome du réseau par un atome de valence différente qui peut être un donneur (**le dopage de type n**) ou un accepteur (le dopage de l'augmentation de la conductivité des semi-conducteurs organiques est possible par la voie (**du type p**) d'électrons.

Rappel Bibliographique

Dans ce cas, seulement quelques parties par million (**ppm**) de dopant suffisent pour améliorer largement la conductivité [12].

Dans le cas des semi-conducteurs organiques, le dopage est de type rédox (échange d'électrons entre le polymère conducteur et le dopant), On a alors apparition d'une charge positive ou négative, qui est compensée par les contre-ions du dopant [13] semi-conducteurs avec l'avantage de combiner des propriétés électriques, optiques et mécaniques comme la plasticité.

Pour changer la conductivité d'un polymère conducteur on a besoin d'une quantité plus importante de dopant (plus de 10%) par rapport au dopage des semi –conducteurs inorganiques [14].

Le dopage de type (**p**) est préférable pour la plus grande partie des polymères conducteurs, les ions, les petites molécules chargées ou les poly électrolytes peuvent servir de dopants pour les semi-conducteurs organiques.

Le dopant peut être incorporé pendant la synthèse chimique, l'électro polymérisation ou la polymérisation en phase vapeur , par exemple les dopants les plus utilisés du poly (3,4-éthylène dioxythiofène) (**PEDOT**) sont le polystyrène sulfonate (**PSS**) , le tosylate (**TOS**) et les petites molécules chargées négativement [15], la charge positive du poly **PEDOT** est créé par le groupement sulfonate de la chaîne du **PSS** , qui prend un électron de la chaîne du **PEDOT**, Cette charge positive est distribuée parmi quelques monomères du **PEDOT** en créant le « **polaron** » , pendant l'application de la tension, qui se déplace le long de la chaîne du polymère conducteur assurant la conductivité électrique.

Dans les transistors électrochimiques la conductivité des polymères conducteurs est altérée par les ions du milieu, qui sont capables d'entrer ou de sortir du film de polymère, il s'agit d'un « **dopage électrochimique** », qui prévoit la compensation de la charge électronique par les électrodes en métal [12-15].

III- LES POLYMERES CONDUCTEURS

III.1. Synthèse et propriétés des polymères conducteurs :

La méthode de l'induction centrifuge « *spin coating* » est la plus utilisée dans le cas de la fabrication des couches minces de polymères conducteurs sur un substrat non conducteur (**verre et céramique**) elle est la technique de dépôt utilisée dans ce travail. Pour le dépôt des polymères conjugués sur le substrat conducteur, la méthode de la polymérisation électrochimique, ou électro polymérisation, est le plus souvent utilisée, elle consiste en la polymérisation à l'électrode d'un monomère en solution.

Les électrodes pour les dispositifs électroniques organiques sont obtenues par micro fabrication.

La micro fabrication est la méthode de l'induction centrifuge (*spin coating*) qui est un ensemble de procédés: photolithographie, dépôts de couches minces, gravure, galvanoplastie et lithographie douce, etc...

Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures telles que les poudres ou les fibres métalliques ou le noir de carbone dans une matrice de polymère isolant « dit hôte ».

La conductivité est assurée par un phénomène de percolation de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil, toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale, et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites.

C'est en **1974** que le chimiste **Hideki Shirakawa**, de **Tokyo Metropolitan University** au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (**PCI**), il s'agissait d'un film de polyacétylène (**PAc**) de couleur argentée, ils ont réussi à augmenter la conductivité du (**PAc**) dopé de 11 ordres de grandeur (**de l'ordre de 10^{-9} S/cm à 10^2 S/cm**).

Des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit plusieurs chercheurs à orienter leurs travaux vers la préparation des polymères conducteurs extrinsèques (**PCE**), par inclusion des charges conductrices dans une matrice polymère [16-18].

Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline occupe une place de choix dans l'étude et l'application [19].

III.2. Types de polymères conducteurs :

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères Conjugués [20].

III.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Les polymères conducteurs extrinsèques (**PCE**) sont appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice soit de particules métalliques finement divisées, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion, récemment, des micro actionneurs à base de **PCE** capable de fonctionner à l'air libre ont été réalisés.

Les dispositifs sont identiques dans leur architecture à leurs homologues macroscopiques et se présentent sous la forme de films « **tri couche** » composés d'un polymère support d'électrolyte **PSE** (couche conductrice ionique) sur lesquelles deux couches de **PCE** sont déposées de part et d'autre.

La déformation de ces systèmes multicouches résulte des changements opposés de dimension du **PCE** lors d'un processus de dopage (oxydation) à l'anode et de dédopage (réduction) à la cathode lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, de tels films présentent ainsi un mouvement de flexion de poutre.

Le **PSE** joue ici principalement le rôle de « réservoir » d'ions nécessaire au processus d'oxydo-réduction

III.2.2. Polymères conducteurs mixte(PCX) :

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

années **80** [21]. Les applications sont les batteries Li polymère et les membranes des piles à combustible [22].

III.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Par analogie ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons, cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau (π) délocalisé, responsable de la conductivité électrique étant de type polaronique. La mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité **n** ou **p**) est généralement faible, c'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités de semi-conducteurs inorganiques. On appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

Le procédé de dopage-dédopage dans les polymères conducteurs électroniques est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique des espèces acceptuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires [23].

En conséquence des charges électriques positives ou négatives apparaissent sur les chaînes macromoléculaires, le dopage peut être soit de type **n** (excès d'électrons) soit de type (**p**) (déficit d'électrons), les espèces induites lors du dopage sont souvent appelées dopants ou contre ions, et demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères en assurant l'électro neutralité de l'ensemble.

En général, les polymères dopés (**n**) sont moins stables car ils sont sensibles à la présence d'oxygène, d'eau ou de protons, par conséquent, le dopage (**p**) est préférentiellement utilisé, le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base.

Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ion en quantité adéquate.

III.2.2.4 Quelques exemples sur des polymères conducteurs polyhétérocycliques:

La synthèse du polyacétylène était le point de départ pour un nombre considérable d'études ; Cependant, l'électrodeposition d'un film de polypyrrole à partir d'un milieu organique [24] a ouvert une voie de recherche intensive dans les polymères conducteurs polyhétérocycliques [25].

Depuis, l'oxydation électrochimique de molécules aromatiques est devenue la méthode de choix pour la préparation des polymères conducteurs conjugués. D'autres systèmes aromatiques ont été électropolymérisés comme le thiophène [26-27], l'aniline [28-29], le fluorène [30].

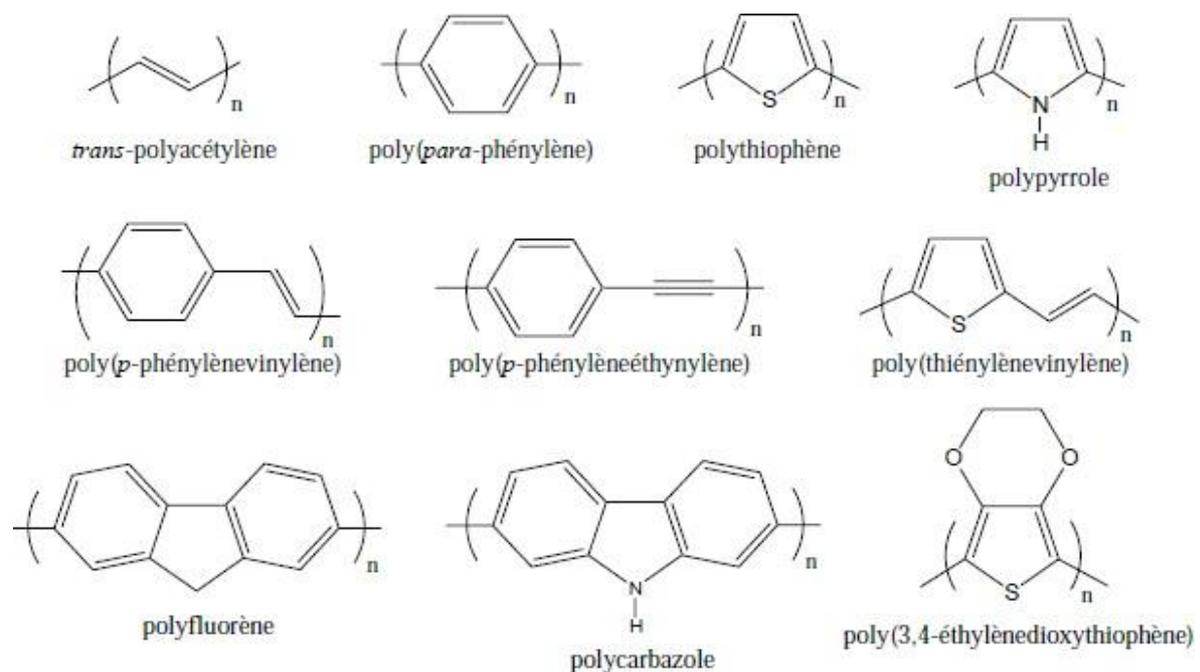


Figure 04 : Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués

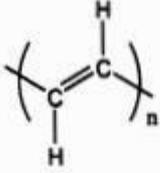
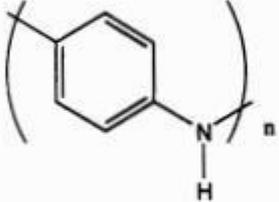
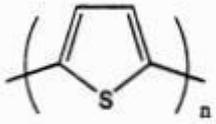
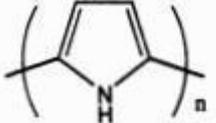
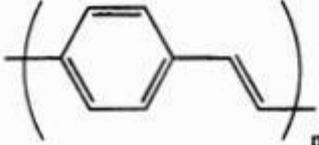
		Conductivité (S/cm)
<i>PA</i>		10^2-10^4
<i>PPP</i>		10^2-10^3
<i>PANI</i>		$1-10^2$
<i>PT</i>		10^1-10^3
<i>PPy</i>		10^1-10^3
<i>PPV</i>		10^2-10^4

Figure05 : Structure et conductivité électrique de quelques polymères conducteurs [31].

III.3-Dopage des polymères conducteurs Intrinsèque :

Une légère délocalisation des charges assure ces liaisons conjuguées, dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur, pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction.

Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique

Rappel Bibliographique

Totalement différente. La conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 107 S/m ce qui est comparable à celle du cuivre (5.7×10^7 S/m), la plupart des polymères organiques conjugués ont une même propriété élémentaire qui est l'incapacité à conduire l'électricité, ce qui les distingue des métaux, cependant ils peuvent passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, ce changement est associé dans la plupart des cas à une transition optique.

III-3-a. Dopage par voie chimique :

Le dopage chimique des polymères conducteurs est un processus réversible (**Fig06**), alors que le dopage des semi-conducteurs inorganiques ne l'est pas.

Le dopage chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de dopage introduit dans le matériau ne correspond pas toujours au taux de dopage souhaité.

III-3-b. Dopage par voie électrochimique :

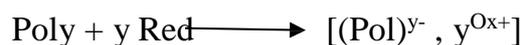
Par contre, la plupart des polyhétérocycles sont plus faciles à synthétiser et plus stables à l'air.

Le polypyrrole, et la polyaniline peuvent être synthétisés à l'air par voie électrochimique [32,36] pour obtenir des couches minces ou par voie chimique [37-39] en solution aqueuse ou organique en utilisant des oxydants chimiques (FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 et etc...).

III-3-a- Dopage de type p :



III-3-b- Dopage de type n :



Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique qui permet de contrôler le taux de dopage, ce qui est plus difficile par dopage chimique, l'électrode injecte la charge dans le polymère semi-conducteur, et les ions venant de l'électrolyte diffusent à travers la structure du polymère pour compenser la charge électrique.

Rappel Bibliographique

A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est contrôlé par la tension entre le polymère et la contre-électrode [40,41], les poly hétérocycles peuvent être dopés de type(n) par voie électrochimique qui nécessite un potentiel d'électrode négatif très élevé, ce type de dopage n'est pas totalement réversible comme le dopage de type (p) [42].

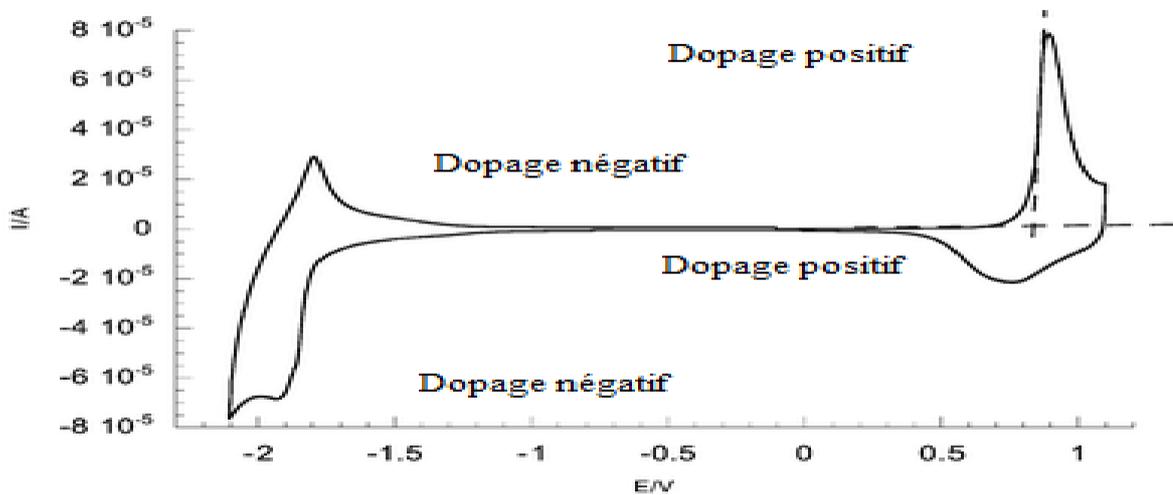


Figure06 : Dopages p et n électrochimique d'un polymère.

Dans le cas de la synthèse par voie électrochimique, le taux de dopage peut être déterminé à partir des charges coulombiques intervenant au cours de l'électrosynthèse. Ces charges coulombiques Q_s et Q_r correspondent respectivement à la charge de synthèse et à la charge rédox [43].

Ces valeurs sont obtenues par intégration des voltammogrammes, le taux de dopage est donc défini par l'équation suivante:

Par exemple, dans le cas du polypyrrole, un taux de dopage de 0,33 a été retrouvé par l'équipe de Pletcher, c'est-à-dire une charge pour trois motifs de pyrrole quel que soit le milieu [44], alors que dans le cas des polyfluorènes, le taux de dopage trouvé par microcoulométrie varie de 0,25 à 1 électron par motif fluorénique [44,45] Il est également possible de déterminer l'épaisseur l du film polymère électrodéposé à partir de la charge coulombique de synthèse Q_s d'après l'équation suivante :

Rappel Bibliographique

M_n représente la masse molaire du monomère et **M_j** la masse molaire du contre ion. **F** correspond à la constante de Faraday et est égale à **96500 C/mol** et correspond à la densité du polymère.

Le dopage **n** n'est pas une caractéristique intrinsèque de tous les polymères organiques électro actifs, c'est la nature des porteurs de charges qui détermine le type de dopage du polymère.

Le dopage **p** correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage **n** correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

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

L'introduction de solvants organiques va produire des changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changement dans la morphologie.

L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes).

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

III-4. Les mécanismes de conductivité électrique des polymères conducteurs :

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau (voir Fig07).

Rappelons que lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie, l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme la bande de valence **HOMO** alors que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée est dite

anti-liante et forme la bande de conduction **LUMO**. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite **E_g**.

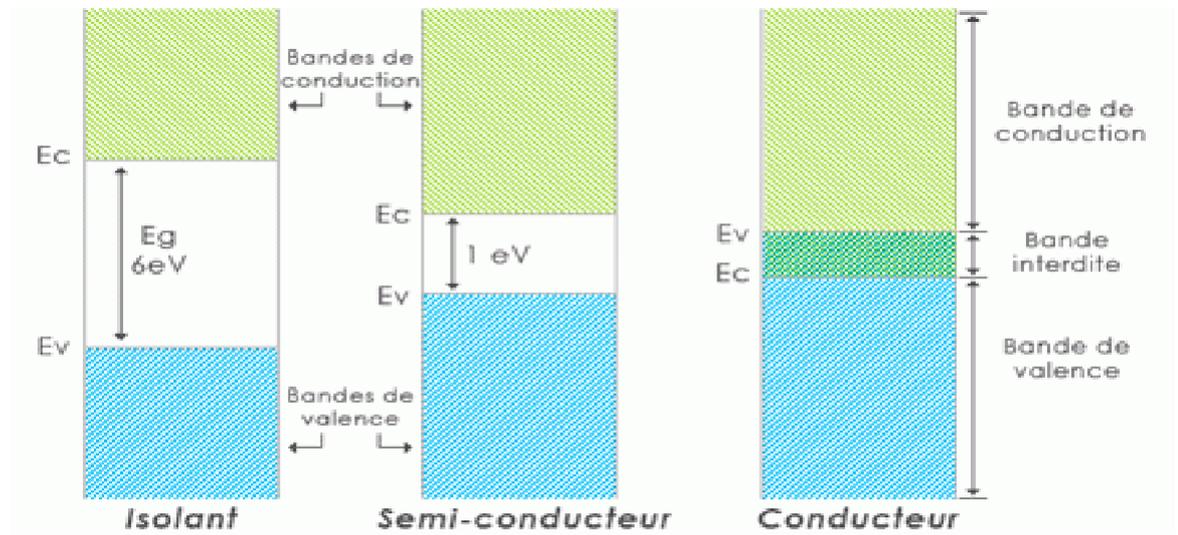


Figure07 : Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (**E_g**) pour chacun d'eux.

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

Dans le cas **d'un isolant**, la bande interdite est très large (**E_g > 3,0 eV**), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence **BV** à la bande de conduction **BC**.

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

Dans **un métal**, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite (**E_g = 0**), ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique, bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects., créant des bandes d'énergie non remplies dans lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres. Cependant, cette hypothèse a rapidement été mise en défaut.

Rappel Bibliographique

En effet plusieurs études ont montré que des polymères conjugués présentaient une conductivité associée à des porteurs de charges sans spin [46–48], donc pas à des électrons ou des trous qui eux ont un spin demi-entier. Le phénomène de conductivité dans les polymères conjugués est donc différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Pour bien comprendre ces phénomènes électroniques, il faut faire intervenir la notion de ‘**polarons**’ et de ‘**bipolarons**’[49].

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

Dans un semi-conducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre ni de relaxation ni de distorsion du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semi-conducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement. En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage ΔE de la **HOMO** et de la **LUMO** vers le milieu du gap. Si cette énergie ΔE est supérieure à l'énergie nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement. Cette charge associée à une modification de la structure de la chaîne est appelée “**polaron**”.

Un **polaron** est un ion radicalaire de spin $\frac{1}{2}$ associé à une modification de la géométrie de la structure et à la présence d'états électroniques localisés dans le gap : états polaroniques.

D'après les calculs de **Brédas** et al [49], la formation de **polarons** est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de **polarons**, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide.

Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.

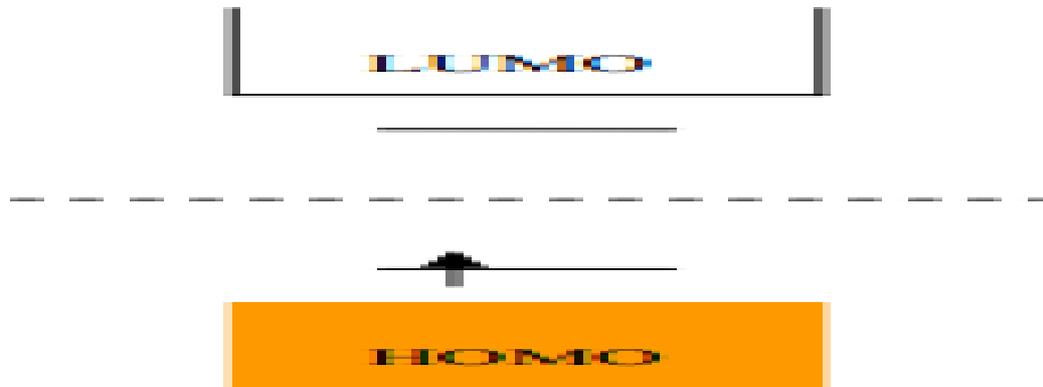


Figure08 : Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron).

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

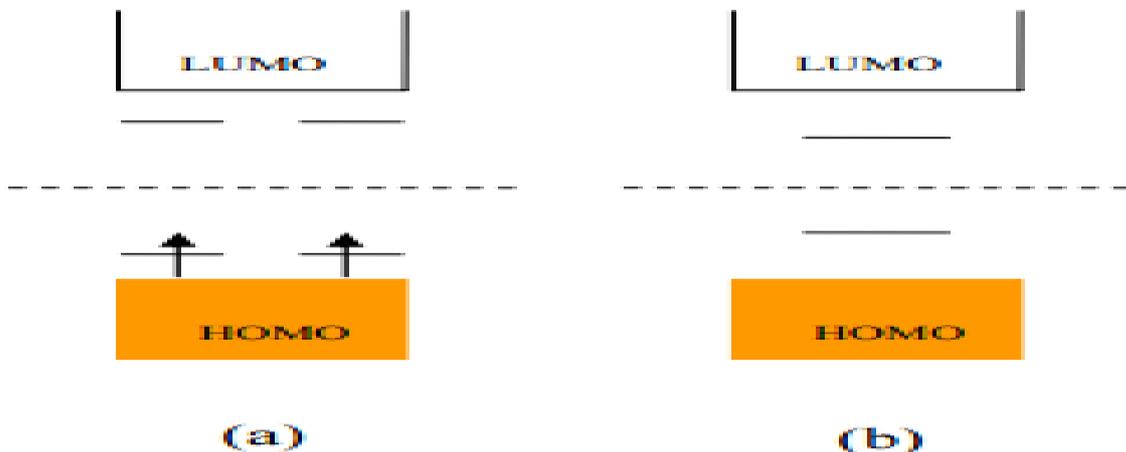


Figure09 : On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin.

Rappel Bibliographique

La relaxation de la structure autour de deux charges est plus forte qu' autour d'une seule charge, c'est pourquoi les états bipolaroniques sont plus proches du centre du gap que les états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al [49], le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.

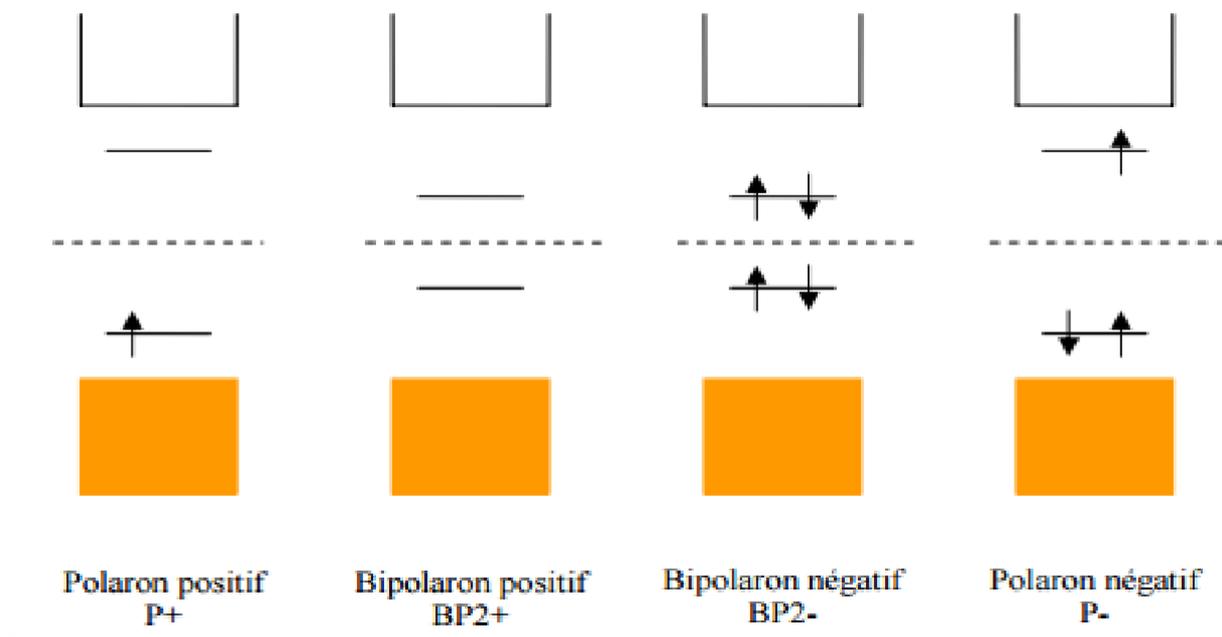


Figure10 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques.

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

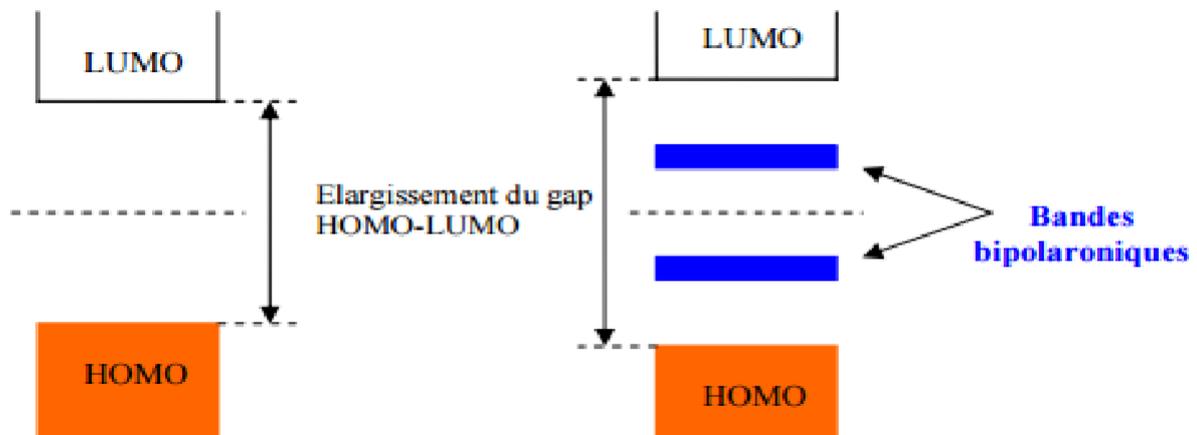


Figure11 : Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec la formation de bandes bipolaroniques.

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

III.5- Quelques facteurs influant sur la polymérisation électrochimique :

III.5.1- La nature des électrodes :

III.5.1.a-L'électrode de travail :

C'est l'électrode opérative sur laquelle se fait le transfert d'électrons. Son potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, placée très près pour minimiser la chute ohmique.

La différence de potentiel que l'on fait varier est établie entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire ou contre-électrode. Le courant I circule ainsi entre ces deux électrodes.

En pratique, on a recours aux électrodes de platine malgré leur coût élevé parce que le platine est le métal qui satisfait le mieux aux exigences formulées aussi bien en oxydation qu'en réduction.

III.5.1.b-La contre électrode :

Généralement en platine ou en carbone vitreux, elle sert à fermer le circuit d'électrolyse.

III.5.1.c -L'électrode de référence :

Elle est isolée de la solution étudiée par une jonction électrolytique de même composition.

Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps.

Le milieu électrolytique, solvant additionné d'un sel de fond, constitue le facteur expérimental à choisir avec une grande attention L'effet de l'électrolyte-support est également important puisqu'il intervient comme anions ou cations dopants dans la matrice du polymère [50] .

III.6 Applications des polymères conducteurs :

En vertu de leurs excellentes propriétés électriques et électrochimiques, nous retrouvons les polymères conjugués dans la composition de piles [51], ils ont également permis le développement d'électrodes modifiée [52] et de transistors [53] , Ils possèdent aussi des propriétés optiques très intéressantes. Ils sont utilisés dans le domaine de l'optique non-linéaire pour la fabrication de guides d'onde [54] Ils sont également sur le point de révolutionner le développement de biocapteurs

[55–57] Ceux-ci permettent la détection d'agents pathogènes ou de métabolites vitaux dans le domaine de la santé, de l'environnement et de l'industrie. De plus, les polymères conjugués sont luminescents, c'est pourquoi, ils sont utilisés dans la confection de diodes organiques électroluminescentes (OLEDs).

Ces films peuvent servir comme couches actives pour l'élaboration de systèmes optiques qui sont les diodes organiques luminescentes OLEDs.

Nous allons dans ce qui suit répondre à des questions simples sur le principe de fonctionnement de ces dispositifs: **Comment fonctionnent-elles? Et quels sont les phénomènes et les processus physiques mis en jeu?** Nous définirons la structure des OLEDs, puis nous analyserons de façon plus approfondie les différents processus mis en jeu.

III.6.1 – Les applications de type (bio)capteurs:

Les propriétés intrinsèques au polypyrrole permettent son utilisation dans diverses applications telles que les capteurs et biocapteurs chimiques[58],[59] ,[60] [61],[62],

[63] les dispositifs biomédicaux [64],[65] les batteries[66],[67] ,[68] les piles à combustible[69],[70] ,[71] les super condensateurs électrochimiques[72, 73,74] la protection des métaux contre la corrosion[75],[76] ect...[77] ,[78] Nous allons particulièrement nous intéresser à l'utilisation de polypyrrole nanostructuré dans les applications de type capteurs et biocapteurs pour la détection et la détermination des analytes en solution ou des gaz.

Depuis la première mesure électrochimique de concentration en glucose en 1962 par Clark et Lyons [79], la recherche sur le développement des biocapteurs a connu un essor considérable. Le champ d'application de ces dispositifs n'a cessé de s'étendre allant du domaine médical au contrôle environnemental en passant par la chimie ou l'agro-alimentaire.

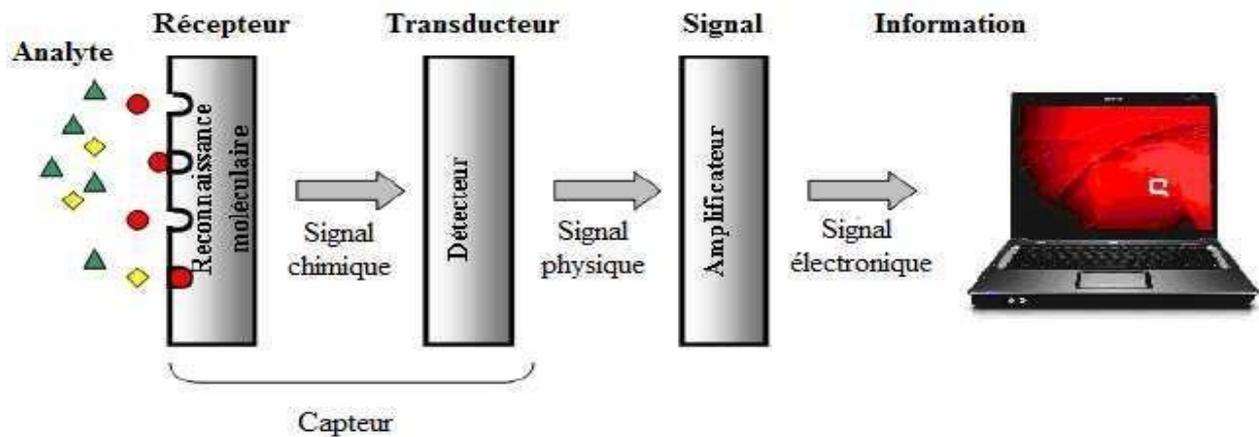


Figure 12: Principe de fonctionnement d'un biocapteur.

Un biocapteur peut être défini comme étant un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène de reconnaissance en un signal mesurable. Il associe un composant biochimique appelé biorécepteur (enzyme, anticorps, antigène, ADN, etc.) à un transducteur qui représente le mode de détection et qui transforme la reconnaissance moléculaire en un signal mesuré. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est décrit sur la (fig 12).

Un biocapteur électrochimique est un biocapteur avec un transducteur électrochimique [80]. Il existe différents types de capteurs électrochimiques classés selon leur mode de détection : les capteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques.

La figure 13 résume les différents modes de détection électrochimique.

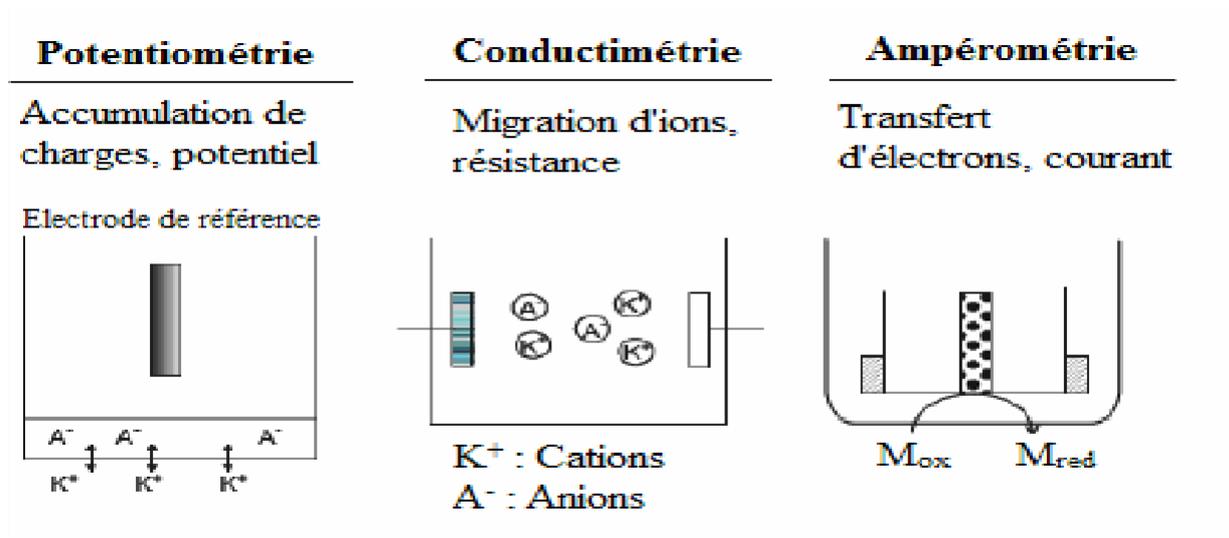


Figure 13: Différents modes de détection électrochimique.

L'utilisation de films de polymères conducteurs électroniques pour l'immobilisation d'enzymes a fait l'objet de nombreuses recherches au cours des deux dernières décennies [81,82]. En effet la polymérisation électrochimique en présence d'enzymes est un moyen simple et rapide pour immobiliser ces molécules à la surface d'une électrode [83,84].

Pour les capteurs ampérométriques et conductimétriques, les films de polypyrrole nanostructurés, du fait de leur très grande densité surfacique, permettent d'une part d'avoir une plus grande sensibilité et d'autre part de réduire le temps de réponse des capteurs par rapport aux films compacts

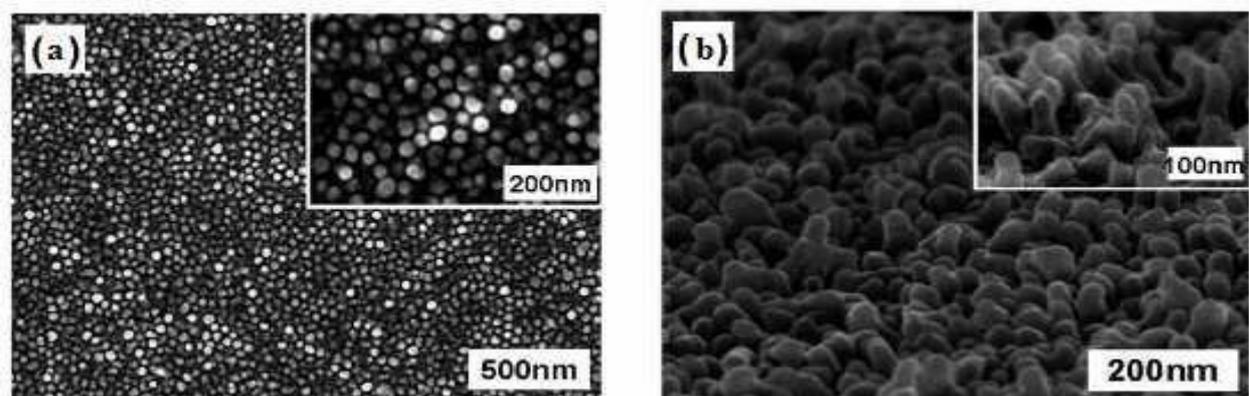


Figure 14: Images MEB de films de nanostructures de polypyrrole synthétisés sur un substrat d'ITO. (a) Vue de dessus et (b) Coupe transversale [85].

III.6.1.1. Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques

En 1987, il y a eu un grand tournant dans l'optoélectronique organique dans les laboratoires de Kodak grâce à l'élaboration de la première diode électroluminescente organique par Tang et Van Slyke [86,87], cette dernière fonctionnait efficacement sous une faible tension inférieure à 10 V.

Le dispositif a été réalisé à base de deux électrodes inorganiques (**ITO et un alliage de Mg/Ag**), ainsi que deux couches organiques déposées successivement par évaporation sous vide. La première couche est composée d'une diamine aromatique, transporteuse de trous (HTL), alors que la deuxième couche est constituée du tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (**Alq₃**), à la fois transporteur d'électrons (**ETL**) et couche émissive (**voir Fig.15**).

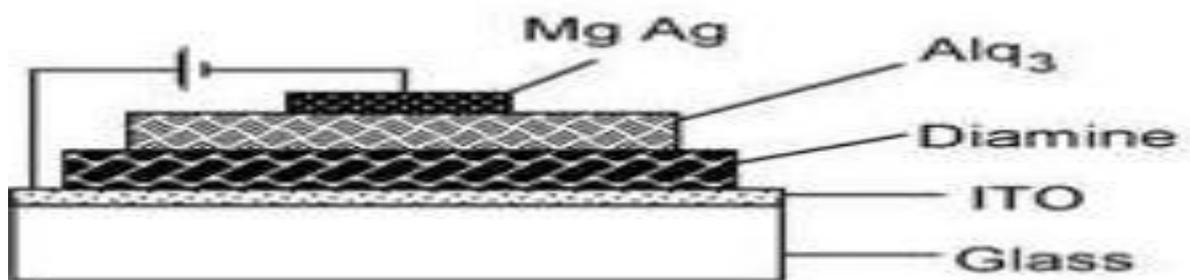


Figure15 : Architecture de l'OLED conçue par Tang et Vanslyke [86].

La structure simple de l'OLED précédemment citée a évolué vers des dispositifs multicouches plus complexes [88,89].

Dès lors, beaucoup d'investigations approfondies ont été menées pour l'amélioration des performances et des conditions opérationnelles des OLEDs[90].

Hwang et al [91] ont expliqué que des particules sphériques peuvent être obtenues si la vitesse d'adsorption du stabilisant est supérieure à la vitesse de la polymérisation. Cela a été démontré par Stejskal et al [92] qui ont obtenu des particules sphériques de PANI stabilisées par l'hydroxypropylcellulose à 0°C.

Ces particules s'agglomèrent pour former des fibres, lorsque la polymérisation est accélérée sous l'effet de la température ou par l'addition de p-phenylènediamine, qui active la réaction (**Fig16**).

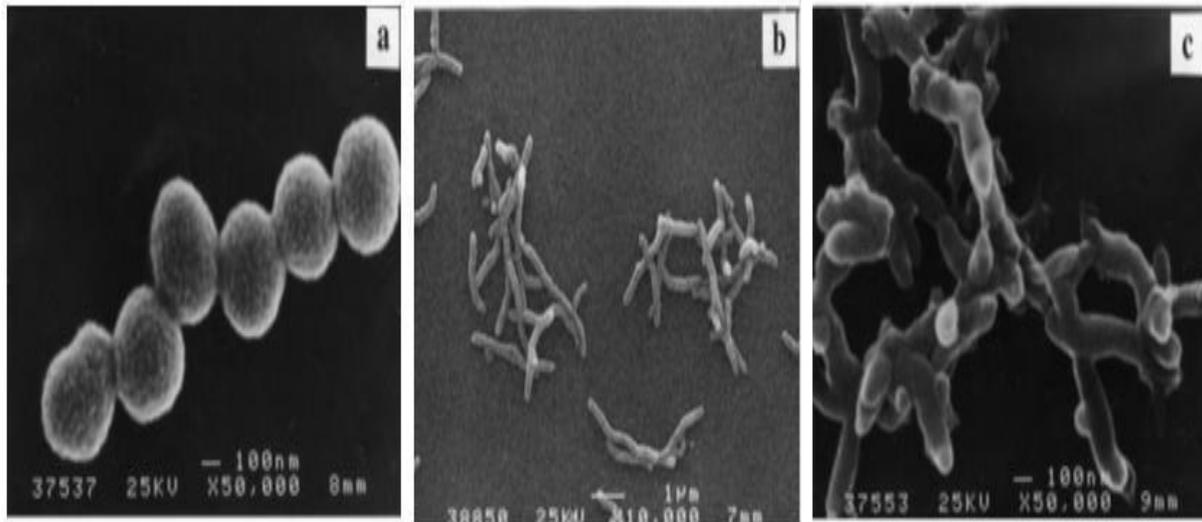


Figure16 : Particules de polyaniline stabilisée par l'hydroxypropyl cellulose [92] .

a) à 0°C, b) à 0°C en présence de phenylènediamine $2.3 \cdot 10^{-4}M$, c) à 40°C .

Le dopage acido-basique est réalisé par traitement du polymère avec une solution d'acide. Par exemple, la polyaniline se transforme en milieu acide de l'état neutre (leucoéméraldine) (isolant) à l'état dopé (éméraldine) (conducteur), cette transformation qui est totalement réversible, est accompagnée par un changement de couleur du bleu au vert.

III.7. -Utilisation des polymères conducteurs pour la bioelectronique :

Les polymères conducteurs les plus utilisés sous forme de couches minces dans le domaine biomédical sont: le poly(pyrrole), le poly(aniline) ,et le poly(3,4-éthylène dioxythiophène) et le poly(thiophène).

La conductivité des couches minces de polymères conducteurs peut varier dépendamment de la méthode de dépôt, du type de dopant utilisé, du pH, du potentiel appliqué, et de l'environnement des mesures. Les méthodes pour la déposition de polymères conducteurs sont simples, rapides et moins coûteuses que la procédure de micro fabrication applicable aux semi-conducteurs inorganiques [12].

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

C'est pourquoi pendant quelques dizaines d'années ils ont été parmi les matériaux les plus intéressants dans le domaine de la fabrication des biocapteurs électrochimiques. Les capteurs à base de polymère conducteur sont sensibles et donnent les signaux de haute qualité. Ils permettent l'obtention de surfaces à impédance moins élevée et la transduction du courant ionique du milieu en un courant électronique [93,94], ceci est rendu possible grâce à la conductivité électrique et au transport de charge des polymères conducteurs. Le poly(pyrrole) est largement utilisé pour le développement de biocapteurs, d'implants neuronaux et d'électrodes ainsi que pour augmenter la biocompatibilité des matériaux [96], les polymères conducteurs sont en effet compatibles avec des biomolécules dans les solutions aqueuses de pH neutre [95]. Plusieurs enzymes : **la cholestérolésterase, les cholestéroloxidases et peroxidase** ont été immobilisées sur un film PANI par réticulation au **glutaraldéhyde**. L'immobilisation de **glucose oxidase** et de **viologène** sur la couche de poly(pyrrole) en utilisant le greffage avec l'acide acrylique a été rapporté.

Pour ce faire, le film de poly(pyrrole) dans la solution d'acide acrylique a été traité à la lumière ultraviolet visible (UV).

Dans ces conditions, les résidus d'acide acrylique interagissent avec la surface polymère conducteur, après quoi les groupements de carboxyle sont disponibles pour l'immobilisation d'enzyme [97].

Il existe plusieurs exemples d'utilisation du poly(pyrrole) comme substrat « **biomimétique** ». Les substrats dits « **biomimétiques** » sont des films de polymère qui sont capables de réagir de manière spécifique avec certaines molécules. Par exemple, un capteur piézoélectrique à base de poly(pyrrole) a été mis au point pour la détection de caféine. La technique de l'impression moléculaire a permis de polymériser le pyrrole en présence de caféine puis de retirer ces molécules par lavage, ce qui crée des sites tridimensionnels capables de reconnaître les molécules de caféine [98].

Cependant, lorsque le nombre d'unités répétitives devient important, on passe d'une suite discrète de valeurs d'énergie à une situation de quasi continuum des niveaux d'énergie qui sont regroupés en deux bandes (**Fig11**), les nombreuses orbitales moléculaires liantes aux niveaux énergétiques semblables (**les états HOMO**) mènent à la formation d'un continuum d'énergie appelé bande de valence (**BV**), quant aux orbitales moléculaires anti-liantes (**les états LUMO**), elles forment également un continu d'énergie appelée bande de

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

conduction (**BC**), la zone énergétique comprise entre ces deux niveaux est appelée la bande interdite elle est caractérisée par sa valeur de gap énergétique (**E_g**) qui détermine les propriétés optoélectroniques des polymères conjugués [67], la largeur de cette bande interdite (**E_g**) peut être aussi calculée à partir de la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état **HOMO**) et l'affinité électronique (AE : énergie nécessaire pour l'injection d'un électron dans le plus bas état **LUMO**).

D'après la théorie des bandes, c'est la valeur de ce gap qui fixe les propriétés électriques du matériau, il est ainsi possible de faire une distinction qualitative entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs, selon la valeur de leur gap E_g .

Pour les conducteurs : la bande de valence et la bande de conduction la valeur du gap est nul, les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le matériau.

Les isolants : possèdent une bande interdite trop importante (**supérieure à 4 eV**) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. **Les semi-conducteurs** : ont une bande interdite suffisamment petite comprise entre 0 et 3 eV pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelque dizaine de S.cm⁻¹ [99].

III.7.1 -La structure chimique :

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire, cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (**électrons π**).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage, ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

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 (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement,

D'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Au milieu du XIXe siècle, Henry Letheby [100] fut le premier à synthétiser la polyaniline (**PAnI**) à partir des produits d'oxydation électrochimiques et chimiques de l'aniline dans des milieux acides sur une électrode de platine. Il a noté que la forme réduite du polymère était incolore alors que les formes oxydées étaient de couleur bleue [101,102].

Plusieurs techniques sont utilisées pour préparer des composites de PANI. L'aniline peut être ajoutée à une solution contenant le polymère isolant et l'oxydant.

La polymérisation du monomère en présence du polymère isolant conduit à la formation du composite.

Singh et al [103] ont préparé un composite de **PANI** avec du poly (méthacrylate de méthyle) et du poly (acrylate de baryum) (**PANI-PMMA-PBaA**).

L'aniline a été polymérisée par l'**APS** dans une solution organique de méthanol contenant du **PMMA** et du **PBaA**.

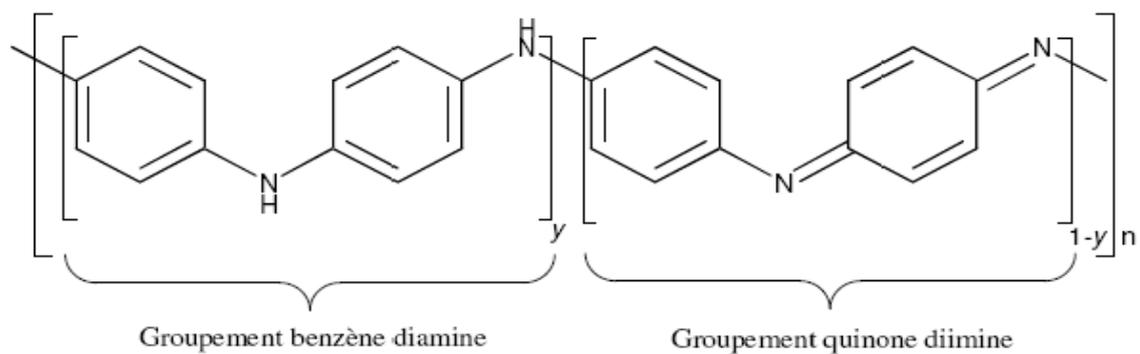
La polyaniline (**PANI**) est l'un des polymères semi-conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques intéressantes.

C'est un des rares polymères semi-conducteurs qui peut être dopé/dédopé par traitement acido-basique. La polyaniline totalement réduite (**la leucoéméraldine**) est constituée d'unités benzénoïdes pontées par des atomes d'azote.

Elle peut exister sous plusieurs états oxydés. Ces états vont de **la leucoéméraldine** (totalement réduite) via **la protoéméraldine**, **l'éméraldine**, **la nigraniline** à la

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

pernigraniline, qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement [73].



IV- La synthèse des polymères conducteurs

IV-1-Synthèse par voie mécano-chimique :

La polyaniline est facilement préparée par la polymérisation du monomère aniline cette polymérisation résulte d'une oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline en solution en milieux aqueux ou organiques, la polyaniline est fréquemment préparée par oxydation à l'aide d'un persulfate d'ammonium dissoute en solutions acides.

IV-2- Synthèse par voie chimique :

Les agents oxydants classiquement employés pour la préparation par voie chimique du polypyrrole sont le chlorure ferrique (FeCl_3) et le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

A noter qu'un hétéropolyanion tel que ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$) permet également d'obtenir du polypyrrole, la synthèse par voie chimique a été utilisée afin de préparer des polymères conducteurs par couplage oxydant de clusters de monomères. En effet il est possible d'obtenir en présence d'un acide de Lewis ou d'un acide fort [104,105] et par l'intermédiaire d'un couplage cationique de monomères, des produits de condensation composés des différentes structures des polymères et essentiellement de trimères [106].

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

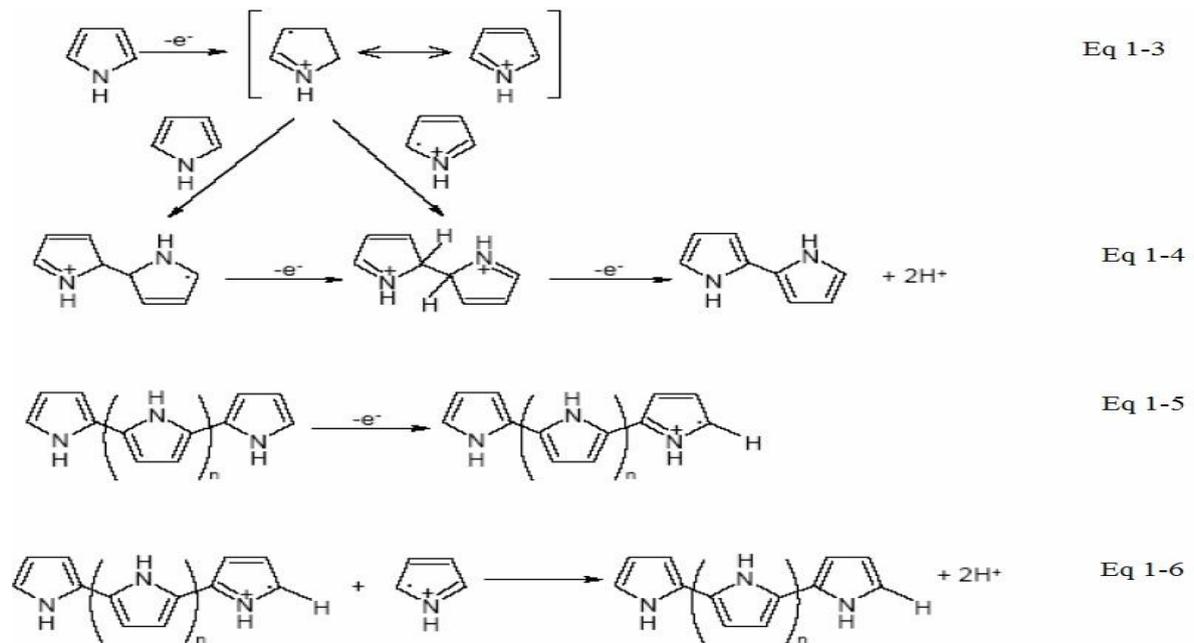


Figure17: Représentation du mécanisme de polymérisation du polypyrrole.[107]

En général, en solution, les nanoparticules de polymères conducteurs obtenues par oxydation des monomères sont protégées de l'agglomération par des stabilisants stériques adsorbés ou liés de manière covalente à la surface des particules [108,109]. Cependant des nano structures de polypyrrole ont récemment été synthétisées sans utilisation de stabilisant mais juste en utilisant un processus de polymérisation interfaciale (solution aqueuse/organique ou solution aqueuse/liquide ionique) [110]. D'autre part il a été démontré que lors de la synthèse par voie chimique de polymères conducteurs, l'oxydant utilisé joue un rôle important sur la taille des structures du polymère[111].

O.Saiah et al [112] a synthétisé des nanocomposite conducteur a base de l'aniline et le furane en présence de la Montmorillonite(Maghnite-H⁺) comme doppant.

IV-3. Synthèse par voie électrochimique :

De nombreux travaux ont été menés au sujet de la synthèse de polymères par voie Electrochimique, en effet, cette dernière a été très largement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs, et ce d'une manière satisfaisante. Cette technique consiste à déposer un film de polymère par oxydation (**polymérisation anodique**) à la surface d'une électrode de métal noble

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

(ou platine) ou d'autres matériaux conducteurs (**carbone vitreux**)[113 ,114 ,115], les films obtenus par polymérisation électrochimique sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées.

La polymérisation électrochimique présente des avantages tels qu'une relative facilité de mise en œuvre, l'obtention de films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles, l'adhérence et l'homogénéité des films, la possibilité d'étudier la croissance et la caractérisation des films *in situ* par des techniques spectroscopiques et électrochimiques comme par exemple la microbalance électrochimique à cristal de quartz (**EQCM**).

Différents modes de synthèse des polymères existent et les plus utilisés sont généralement le mode galvanostatique (dépôt à courant constant ; deux électrodes), le mode galvano dynamique (impulsions de courant), le mode potentiostatique (dépôt à potentiel constant ; montage à trois électrodes) [116] et le mode potentiodynamique (voltamétrie cyclique ou impulsions de potentiel) [116] (**fig18**).

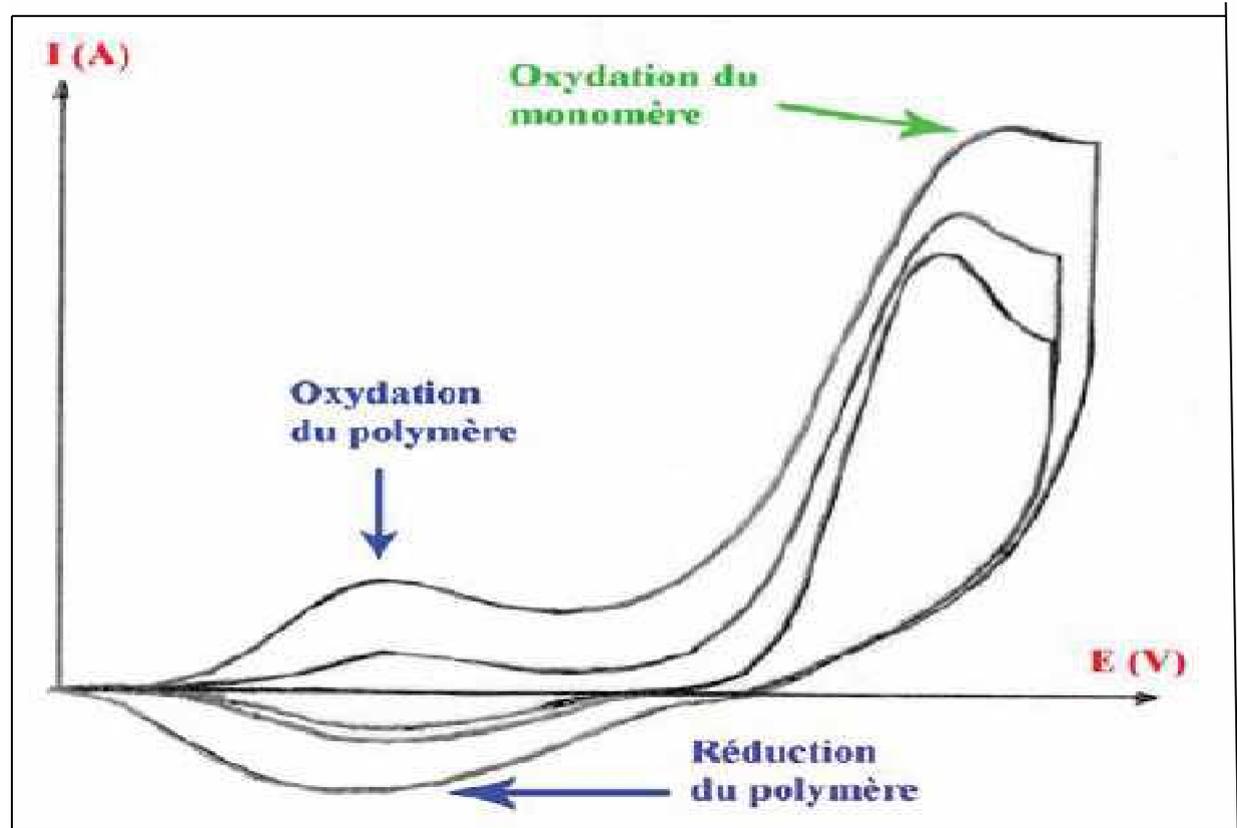


Figure 18: Voltamogramme classique de l'électro polymérisation d'un polymère conducteur électronique [117].

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

IV-4. Nanostructuration : synthèse avec utilisation d'une matrice support (« template ») :

La synthèse avec « template » (ou gabarit) est l'une des méthodes les plus utilisées pour la fabrication de nanomatériaux tels que les métaux, les semi-conducteurs inorganiques, les céramiques ou encore les composites, c'est également une méthode efficace pour la synthèse de nanostructures de polymères conducteurs, elle permet d'en contrôler la forme et les dimensions, l'inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire à la fin de la synthèse de retirer la matrice support, ce qui peut avoir pour conséquence la détérioration partielle du matériau synthétisé.

Il existe différents types de synthèse avec « **template** » mais les plus répandues sont : la méthode utilisant des « **templates** » durs dite « **hard-template** » , la méthode utilisant des «**templates** » souples dite **soft-template**.

IV-4-a. La méthode « hard-template » :

La méthode « **hard-template** » introduite par **Martin [118, 119,120]** , permet de synthétiser des nanostructures de polymères conducteurs. Pour cette technique, sont utilisés souvent des membranes poreuses telles que l'oxyde d'aluminium anodisé (AAO)[121 , 122,123].Leurs pores et la polymérisation a lieu dans les canaux par l'intermédiaire de réactions chimiques ou électrochimiques, l'uniformité de la profondeur et de la largeur des pores contenus dans les « **hard-templates** » permet de contrôler de manière efficace la taille, la forme et l'orientation des polymères produits.

La figure19 montre des nanostructures de polypyrrole préparées en utilisant la méthode «**hard-template** » , grâce à la bonne stabilité des « hard-templates », la morphologie et la taille des nanostructures des polymères conducteurs peuvent facilement être contrôlées en adaptant les conditions de synthèse.

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

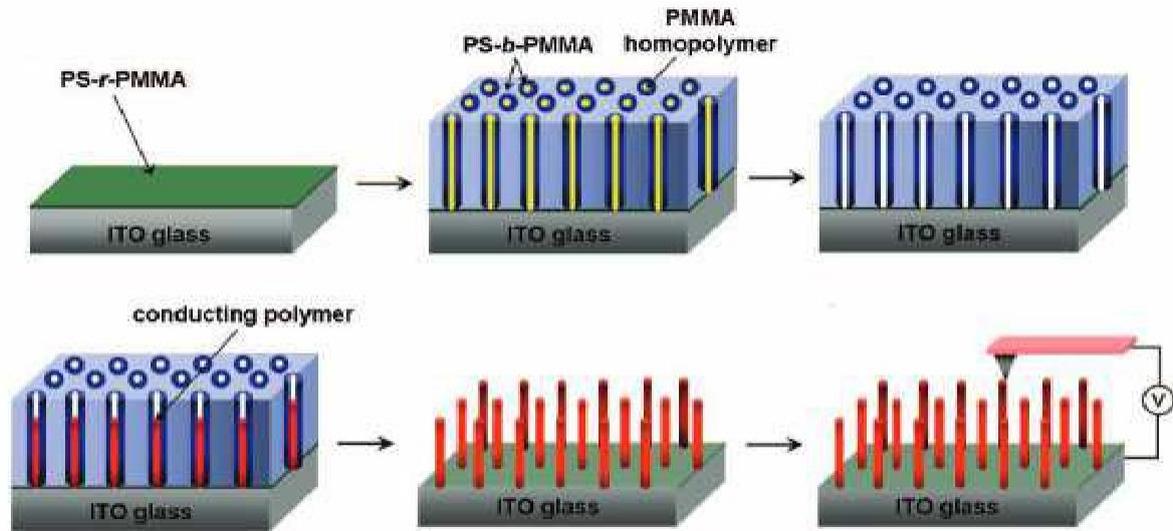


Figure 19: Schéma illustrant la synthèse de nanostructures de polypyrrole en utilisant le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) *comme* « **hard-template** » [124].

Afin d'obtenir un nano composite il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façon individuelles.

IV.3.b - La méthode « soft-template »:

La méthode « soft-template » aussi appelée méthode d'auto-assemblage est une autre approche pour synthétiser des nanostructures de polymères conducteurs qui emploie des micelles formées par des agents tensioactifs pour confiner la polymérisation des monomères (**voir figure 20**).

Elle a été largement étudiée au cours de ces dernières années. Les « templates » généralement utilisés sont des agrégats ordonnés auto-assemblés à partir de molécules amphiphiles par des interactions hydrophiles-hydrophobes.

Différents types de composés sont utilisés afin de former des micelles ou des micelles inverses en solutions pour guider la croissance anisotrope *in situ* de polymères conducteurs long des « soft-templates ». Parmi eux on distingue les tensioactifs [125, 126,127], les cristaux liquides [128], les copolymères [129], et d'autres molécules amphiphiles [130, 131,132].

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

Les caractéristiques des produits de synthèse telles que la morphologie, la longueur et le diamètre sont principalement déterminées par les micelles préassemblées en fonction des concentrations et de la nature des composés amphiphiles.

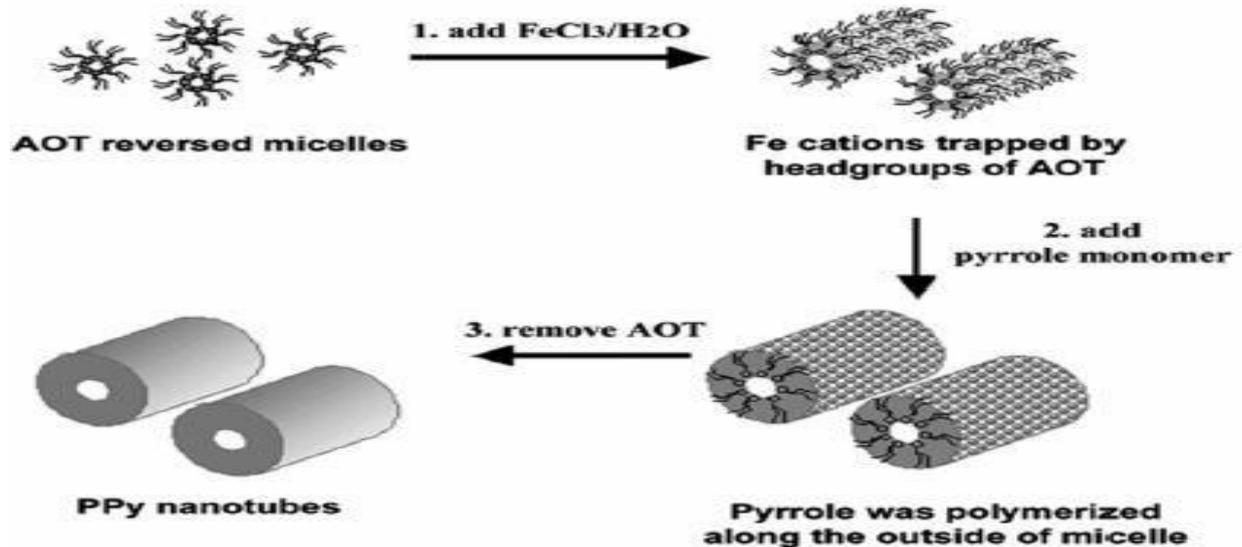


Figure 20: Schéma illustrant la synthèse de nanotubes de polypyrrole en utilisant des micelles inversées comme « soft-template » [133] (AOT : Sodium bis(2- ethylhexyl) sulfosuccinate).

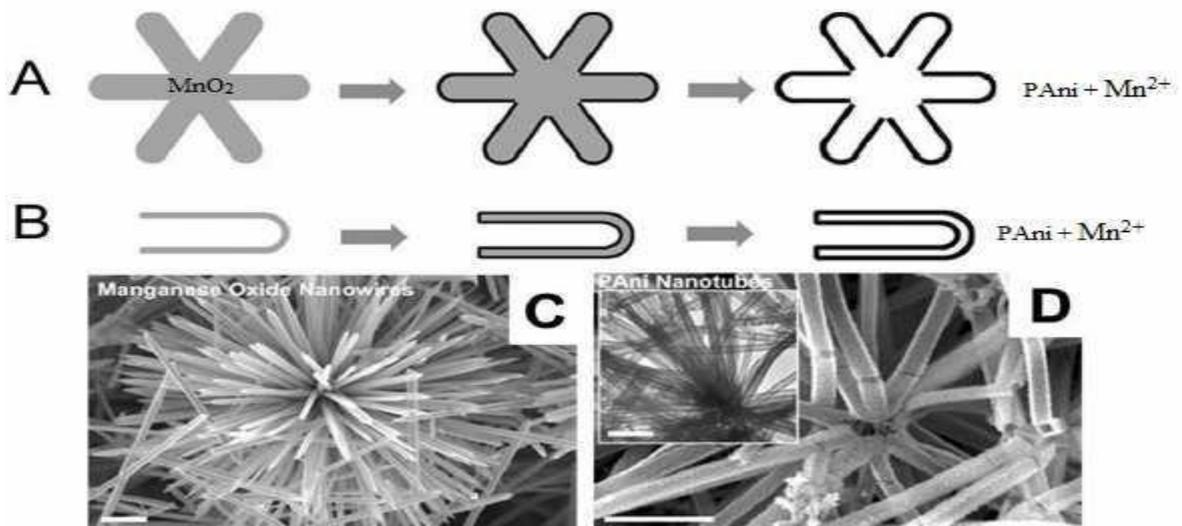


Figure 21: Illustration de la synthèse de nanotubes de PANI à partir de (A) nanofils de MnO₂ et de (B) nanotubes de MnO₂. Images MEB (A) des nanofils de MnO₂ servant de « templates » et (A) des nanotubes de PANI résultant [134] .

V.4- Nanostructuration : synthèse sans utilisation d'une matrice support (« template »)

V.4.a- les nanocomposite:

La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [135] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris "**entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres**".

Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats.

Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire.

Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères, ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur.

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

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

Si les feuillets élémentaires ou individuels d'un phyllosilicate ont bien des tailles proches du nanomètre, les argiles utilisées se présentent sous forme d'agrégats, de particules aussi appelés « **agrégat primaire** » ou « **amas** » ayant des dimensions micrométriques.

Afin d'obtenir un nanocomposite, il est nécessaire d'arriver à optimiser la dispersion des particules lamellaires de façons individuelles.

Dans (**la figure22**) on définit mieux les enjeux liés aux modes de préparations et de démonstration la nécessité des analyses structurales.

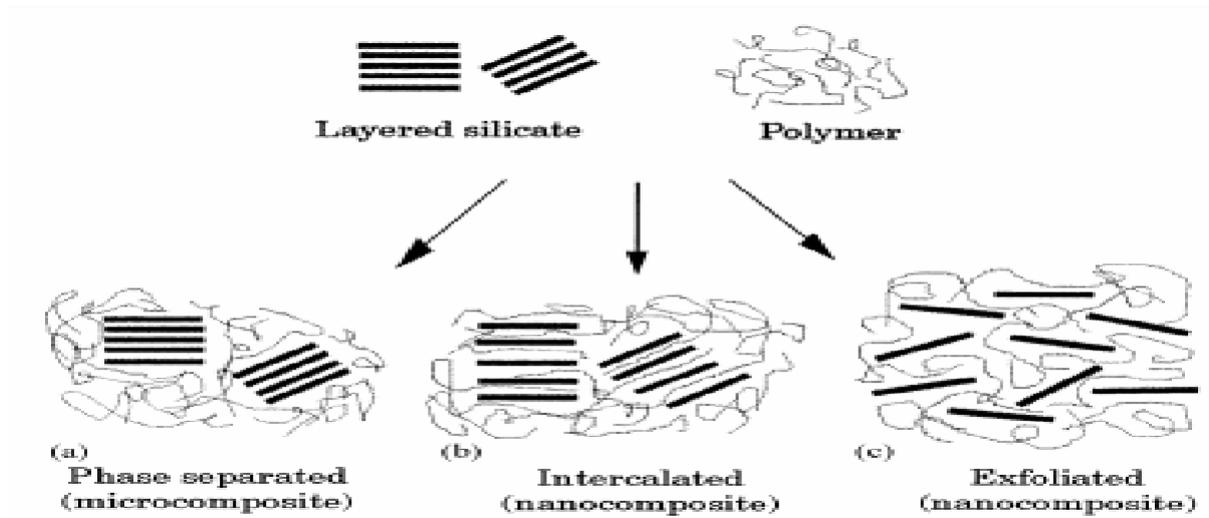


Figure22 : définissant les structures désirées et correspondantes aux nanocomposites lamellaires, d’après Alexandre et al [136].

Le principal défi est de « comptabiliser » les charges avec la matrice hôte, il est nécessaire de les rendre par exemple organophiles, augmentant ainsi leurs affinités et donc leurs miscibilités avec le polymère hôte.

Compte tenu de la forme des charges et de leur agencement primaire, le but est d’obtenir des structures dites **intercalées ou exfoliées (fig22)**.

Ces deux cas permettent d’amplifier considérablement les interactions polymère-argile et d’augmenter le volume effectif des particules.

V.b-Les nanocomposites polymères:

- ❖ Les nanocomposites polymères consistent en une matrice polymère dans laquelle des particules inorganiques de dimensions nanométriques sont dispersées, ces particules, de forme anisotrope, ont des structures lamellaires, tabulaires, ou encore fibrillaires.
- ❖ Les nanocomposites à renfort de nanofeuillets d’argiles [137,138].
- ❖ Les nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées [140].

Beaucoup de travaux dans ce domaine concernent les nanocomposites ayant comme phase dispersée des particules d’argile commercialisées sous forme d’agglomérats micrométriques de lamelles structurées en sandwich avec une épaisseur et une

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

longueur moyennes de l'ordre de 0.9-1 nm et 100 nm, respectivement. La structure d'argile a été étudiée et déterminée il ya de nombreuses années [6,7].

Chaque couche est constituée de deux feuilles de silice chargées négativement et d'un espace entre celles-ci appelé « **galerie** » qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble : $[Al_{1.67} Mg_{0.33} (Na_{0.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2]$.

La désagrégation de ces particules en entités nanométriques est obtenue en deux étapes:

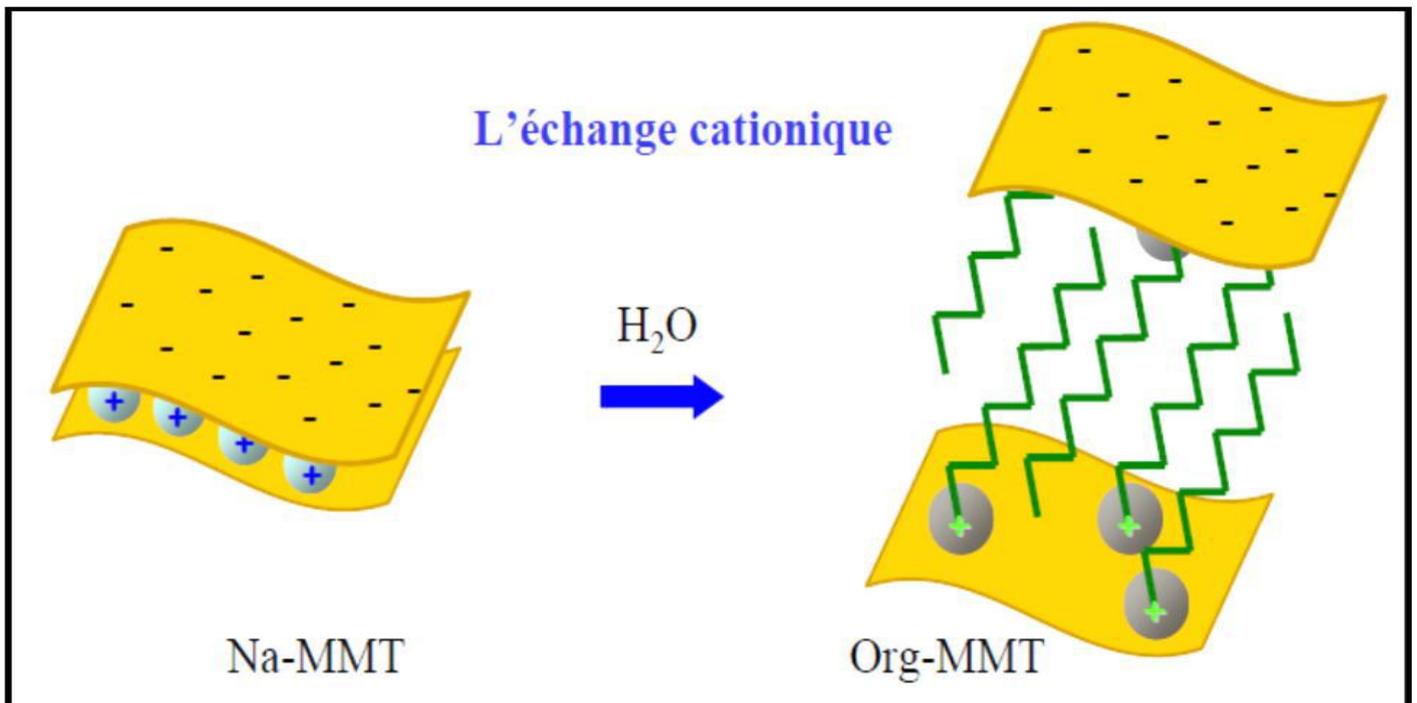


Figure 23 : la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique [141].

C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2 : appartenant à la famille des smectites, sa composition chimique, $Si_4O_{10}Al^{3+(2-x)}Mg^{2+x}(OH)_2$, dépend du gisement dont elle est extraite.

F.Zahaf et al [142], Ont synthétisés la bentonite modifiée par CTAB , le matériel obtenu a été désigné comme **M-CTAB** .

VI.1-Synthèse des nanocomposite à base d'argile

VI. 1.2- Par voie thermique :

VI.1.2.a-La polymérisation in situ :

Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile.

Le principe de cette méthode est décrit sur la (fig24)

Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère et du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation.

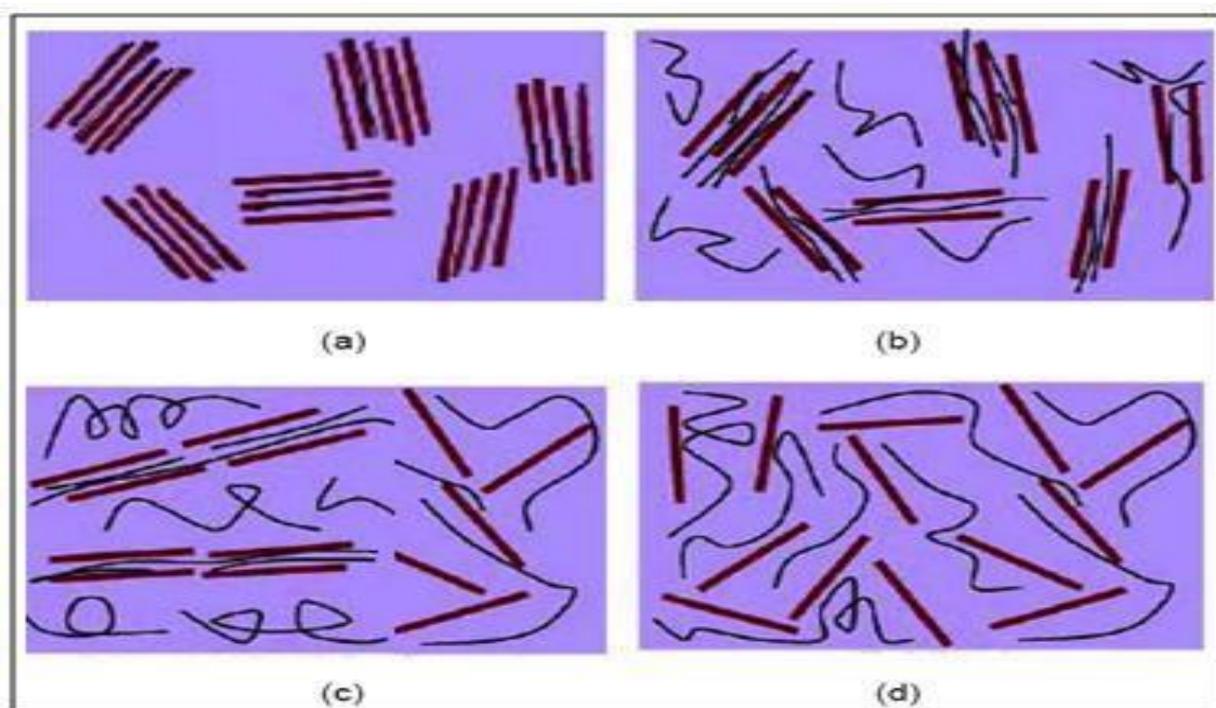


Figure 24: Structures des nanocomposites argile /polymère - (a) agglomérer, (b) intercalée, (c) intercalé et exfolié (d) exfoliée, les lignes droites lourdes représentent les couches de silicate, les lignes minces aléatoires des chaînes polymériques [143].

VI.1.2.b L'intercalation en solution :

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun pour ensuite l'éliminer afin d'optimiser cette méthode, il est

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qu'il soit a un bon solvant du polymère.

D'un point de vue thermodynamique, la perte d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant [144].

VI.2. La préparation en phase fondue :

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer.

L'intercalation en phase fondue de Vaia et al [145,146] est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. Ils ont démontré dans la (fig25) qu'il était possible dans des conditions simples (sans intervention d'un cisaillement externe) d'observer et de suivre la cinétique d'intercalation d'un thermoplastique modèle (ici un polystyrène) dans une fluoro-hectorite organomodifiée.

La quantité de polystyrène intercalé dépend de la température et de la longueur des chaînes, de plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « **casser** » l'**agrégat primaire** dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser.

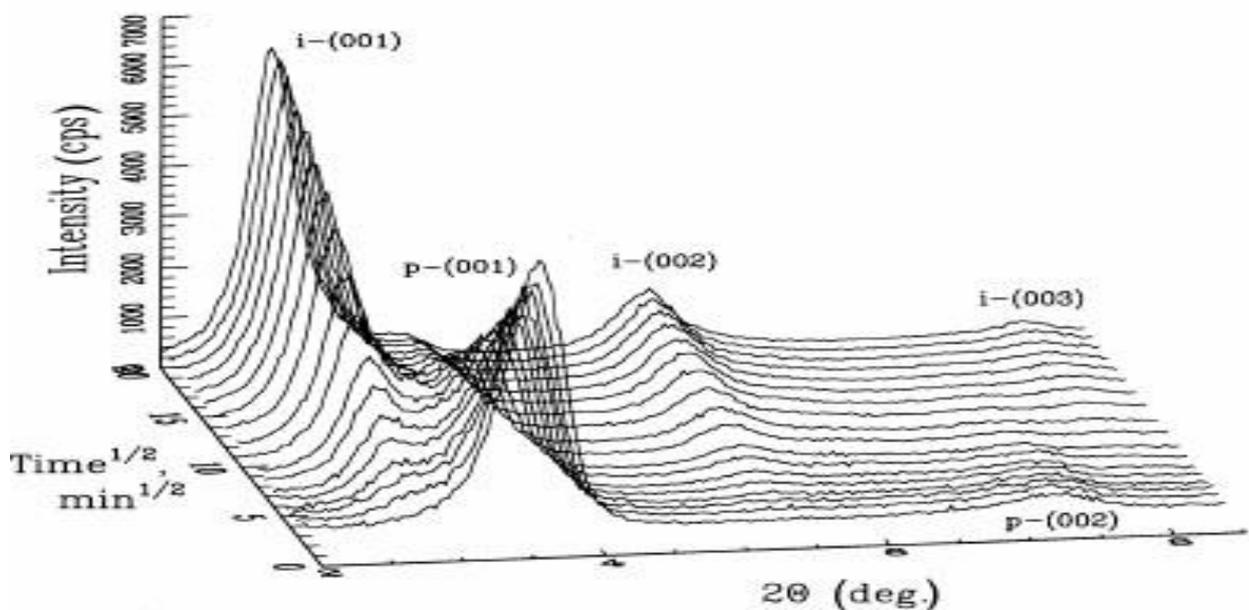


Figure25 : Analyse temporelle en diffraction de rayons X de l'intercalation d'un PS dans une argile d'après Vaia et al [146].

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

D'un point de vue théorique, l'importance de l'aspect enthalpique du mélange, **Balazs et al [147-152]** utilisent la théorie du champ self-consistent afin de déterminer les facteurs prépondérants pour l'intercalation et prennent en compte l'anisotropie des particules et suivent un modèle d'Onsager afin d'établir des diagrammes de phases.

Leurs principaux résultats sont:

- ❖ La nécessité d'avoir des tensioactifs dont la longueur de la chaîne alkyle soit Proche de celle du polymère pour obtenir une interphase améliorant la séparation des lamelles.
- ❖ Le polymère a ainsi un plus grand degré de liberté conformationnelle.

Des structures intercalées ou exfoliées peuvent être obtenues même en présence d'interactions faiblement défavorable :

- ❖ Une densité élevée des greffages peut être néfaste à l'intercalation.
- ❖ La possibilité d'obtenir des phases isotropes ou nématiques, mais aussi smectiques en colonnes, en « **château de carte** » (**plastic-solid**) et **cristallines [153]**.

Ces structures dépendent principalement de la miscibilité (qui diminue quand les Chaînes du polymère sont longues), du facteur de forme des particules et de la force des interactions inter-particules.

Fornes et al [154,155] ont regardé l'influence de la longueur des chaînes d'un Nylon sur la dispersion de particules de **Montmorillonite**, les mélanges sont effectués avec un mélangeur bi-vis corotatives.

Cette proposition est en accord avec celle proposée aussi par **Huang et al [156]**.

L'émergence de nouveaux matériaux et principalement les nanotubes de carbone pourraient faire de l'ombre aux phyllosilicates, mais, les principales applications rencontrées pour les nanocomposites à base de nanotubes sont la dissipation des charges électrostatiques, de plus le point faible reste le coût élevé de ce matériau.

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

La recherche sur les nanocomposites conduit toujours à la découverte et à l'utilisation de nouveaux matériaux. On peut imaginer que certaines équipes se tournent prochainement vers la Halloysite, qui est un nanotube minéral naturel.

VII-Biofonctionnalisation des polymères conducteurs

À ce jour beaucoup d'efforts ont été investis afin de contrôler la biocompatibilité des polymères conducteurs. Plusieurs molécules bioactives ont été incorporées dans les films des polymères conducteurs pour améliorer la prolifération cellulaire sur ces surfaces [157,158].

Il faut cependant trouver un compromis entre les qualités électrochimiques, mécaniques, biologiques et de biocompatibilité du film obtenu pour la création d'une surface multifonctionnelle, les stratégies visant au recrutement de biomolécules sont nombreuses, l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature. L'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [159]. Ces dernières, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [160].

Aujourd'hui, les argiles sont encore l'une des plus importantes matières premières industrielles. Leurs utilisations comme adsorbants, présentent un intérêt dans le traitement des eaux. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m²/g) et de grandes capacités d'échange cationique et ils peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption [161].

Des groupements hydroxyles de surface formés par hydratation, permet l'adsorption de cations métalliques [162], les argiles échangées présentent une acidité de surface comportant des centres acides de types Bronsted et de Lewis et peuvent par conséquent avoir une activité d'adsorption appréciable.

Dans le domaine de l'adsorption, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

pesticides, des colorants, Quelques autres chercheurs ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation « **complexes organo-inorgano-argileux** » (**COIA**) ou **argiles pontées mixtes** destinées exclusivement au traitement des eaux usées par adsorption [163].

A.Boukari a travaillé sur l' élimination du Manganèse en solution par le Kaolin: Etude Cinétique et thermodynamique. (Revue des Energies Renouvelables. Vol.16 (2), 313-335, (2013)). On fait parfois appeler l'adsorbant inorgano- organo argileux utilisant l'échangeur d'ions solide, on peut associer sa fonction ammonium quaternaire R^4N^+ ou $R^3 NH^+$ a des anions minéraux. Les métaux lourds présents dans les eaux usées forment des complexes anioniques avec les iodures, les cyanures , les chlorures etc... [164]. Dans notre étude nous nous sommes intéressés au gisement de l'Ouest Algérien et plus précisément de Hamam Bouhrara (Maghnia), ce dernier gisement est exploité depuis les années trente et comporte une rangée de carrière (Torba, Dar Embarek, Roussel etc.), dont les réserves sont estimés à un million de tonnes échangé par le cation Na^+ intercalé par la **CTAB**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spahr, M. Schuster, "Transport in proton conductors" for fuel-cell applications: Simulation, elementary reactions and phenomenology, *Chem. Rev.*, **104**, 4637 (2004) .
- [2]. MacDiarmid A.G. Mu S.L., Somasiri N.L.D. Wu W. Electrochemical characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous electrolytes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 187-190 (1985) .
- [3]. Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density, *Nature*, **373**, 598-600 (1995).
- [4]. Qi X. M., Du Y.F., Zhang G.R., Zhao P., Lu J.X. Electrosynthesis of polyaniline in ionic liquid and its electrocatalytic properties, *Front. Chem. China.*, **3**, 345-349 (2006) .
- [5]. Lu W., Andrei G.F., Qi B.H., Elisabeth S. Benjamin R.M., Ding J., Geoffrey M.S., Jakub M. Zhou D.Z., Gordon G.W., Douglas R.M., Stewart A.F., Maria F., Use of ionic liquids for π - conjugated polymer electrochemical devices , *Science*, **297**, 983-987 (2002) .
- [6]. Sansinena J.M., Gao J., Wang H.L., High-performance, monolithic polyaniline electrochemical actuators, *Adv. Funct Mater.*, **13**, 703-709 (2003) .
- [7]. H. H. Kausch, N. Heyma C. J. Plummer, et P. Decroly, Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques, vol. 14. PPUR presses polytechniques (2001) .
- [8]. Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L. & Mau, A. W. H. Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications. *Adv. Mater.* **13**, 915–925 (2001).
- [9]. M. Pla-Roca and D. Juncker, in *Biological Microarrays*, eds. A. Khademhosseini, K.-Y. Suh and M. Zourob, Humana Press, 2011, vol. 671, pp. 177-194 (2011) .
- [10]. B. Liberelle, A. Merzouki and G. De Crescenzo, *J. Immunol. Methods*, **389**, 38-44 (2013).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [11] . X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C.van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck and M. Berggren, *Chem.Mater.*, **18**, 4354-4360 (2006) .
- [12]. A. Elschner and W. Lovenich, *MRS Bull.*, **36**, 794-798 (2011) .
- [13]. N. K. Guimard, N. Gomez and C. E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci*, **32**, 876-921 (2007) .
- [14].A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, BM. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen and M. M. de Kok, *Adv. Mater*, **19**,1196(+) ou (-) (2007) .
- [15] . Y. J. Xing, N. Dementev and E. Borguet, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **11**,86-91 (2007) .
- [16] . S. Noel, B. Liberelle, L. Robitaille and G. De Crescenzo, *Bioconjugate Chem.*, **22**,1690-1699 (2011).
- [17]. Jun Tsukamoto, Akio Takahashi, Kikuko Kawasaki. « Structure and ElectrProperties of PolyacetyleneYielding a Conductivity of 105 S/cm». *J. Appl. Phys.*29pp.125-130 (1990).
- [18]. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, « ElectricalConductivity in DopedPolyacetylene ». *Phys. Rev. Lett.*39, 1098–1101 (1977).
- [19]. H Naarmann, N Theophilou, « New process for the production of metal-like, stablepolyacetylene» *SyntheticMetals*Volume 22, Issue 1, pp. 1-8 (1987).
- [20] T. Nakajima, T. Kawagoe. « Polyaniline: Structural analysis and application for battery». *SyntheticMetals*Volume 28, Issues 1-2, pp. 629-638 (1989).
- [21].D.L Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, Cooper, T.M. Gresser, J.D.; Marcel Dekker,N.Y,167 (1997) .
- [22]. M. Armand, *Solid States Ionics*, 9-10, 745 (1983).
- [23]. K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, 104, 4637 (2004).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [24]. A. François, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites: Polyaniline/Polyméthacrylate de méthyle*, Université de Joseph Fourier (Doctoral dissertation) (2003).
- [25]. A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 115 (1989) .
- [26]. R. J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64, 76 (1986).
- [27]. G. Tourillon, F. Garmer, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173 (1982) .
- [28]. R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, 87, 1459 (1983) .
- [29]. G. McDiarmid, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 25, 248 (1984).
- [30]. E. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195, 109 (1985) .
- [31]. Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*, Second Edition, CRC Press, (1997) .
- [32]. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Metal.* 3, 329 (1980).
- [33]. A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi. *C. R. Acad. Sci. Ser.* 1968, C267, 433. (1968), A. Diaz, *Chemica Scripta*, 17, 145 (1981).
- [34]. A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. of Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 111, 111 (1980).
- [35]. G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 4247 (1981).
- [36-39]. T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 161, 399 (1984) .
- [40,41]. A. J. Heeger, *Synth. Metal.* 2001, 125, 4 (2001) .
- [42]. H. Jürgen, *Electronically Conducting Polymers Topics in Current Chemistry*, 152, 1-47 (1990), Mukerjee, B. M. Mandal. *Langmuir*, 16, 2482 (2000).
- [43]. Fabien Miomandre & P. Audebert. in *Conjugated Polymers* CRC Press, at <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18> (2006) .
- [44]. Chandler, G. K. & Pletcher, D. The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution. *J. Appl. Electrochem.* 16, 62-68 (1986).
- [45]. Joelle Rault-Bertholet. Thèse d'état.

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [46].Peo, M. et al. Apparent absence of Pauli paramagnetism in metallic polyparaphenylene. *Solid State Commun.* **35**, 119–122 (1980).
- [47].Ikehata, S. et al. Solitons in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1123–1126 (1980).
- [48].Scott, J. C., Pfluger, P., Krounbi, M. T. & Street, G. B. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons. *Phys. Rev. B* **28**, 2140–2145 (1983).
- [49].Bredas, J. L. & Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* **18**, 309–315 (1985).
- [50].Levi, M. D., Lopez, C., Vieil, E. & Vorotyntsev, M. A. Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* **42**, 757–769 (1997).
- [51].Curtet, J. P., Djurado, D., Bée, M., Michot, C. & Armand, M. Structure of new mixed conducting alternate copolymers. *Synth. Met.* **102**, 1412–1413 (1999).
- [52].Rault-Berthelot, J., Orliac, M.-A. & Simonet, J. The polyfluorenes: a family of versatile electroactive polymers—III. Poly (9,9-dimethylfluorene) as an electrode modifier in the study of some systems known to be reversible on platinum. *Electrochimica Acta* **33**, 811–823 (1988).
- [53].Katz, H. E., Torsi, L. & Dodabalapur, A. Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. *Chem. Mater.* **7**, 2235–2237 (1995).
- [54].M. A. Bader, H.-M. K. Polymer-based waveguides and optical switching. *Opt. Mater.* **9**, 334–341 (1998).
- [55].Faïd, K. Leclerc, M. Responsive Supramolecular Polythiophene Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5274–5278 (1998).
- [56].Mikkelsen, S. R. Electrochemical Biosensors for DNA Sequence Detection. *Electroanalysis* **8**, 15 – 19 (1996).
- [57].Wang, J. & Jiang, M. Toward Genoelectronics: Nucleic Acid Doped Conducting Polymers. *Langmuir* **16**, 2269–2274 (2000).
- [58].Cosnier, S.; Holzinger, M. Electrosynthesized polymers for biosensing. *Chemical Society Reviews*, **40**, 2146-2156 (2011).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [59] .Korri-Youssoufi, H.; Desbenoit, N.; Ricoux, R.; Mahy, J. P.; Lecomte, S. Elaboration of a new hydrogen peroxide biosensor using microperoxidase 8 (MP8) immobilized on a polypyrrole coated electrode. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 28, 855-860 (2008).
- [60]. Chebil, S. Elaboration de nouveaux biocapteurs électrochimiques pour le diagnostic de la thrombose veineuse profonde. Thèse de l'Université Paris 11 (Orsay) (2010).
- [61].Aravamudhan, S; Bhansali, S. Development of micro-fluidic nitrate-selective sensor based on doped-polypyrrole nanowires. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 132, 623-630 (2008).
- [62] .Wang, J. J.; Myung, N. V.; Yun, M. H.; Monbouquette, H. G. Glucose oxidase entrapped in polypyrrole on high-surface-area Pt electrodes: a model platform for sensitive electroenzymatic biosensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005, 575, 139-146 (2005).
- [63].Al-Mashat, L.; Debiemme-Chouvy, C.; Borensztajn, S.; Wlodarski, W. Electropolymerized Polypyrrole Nanowires for Hydrogen Gas Sensing. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 13388-13394 (2012) .
- [64].Sirivisoot, S.; Pareta, R. A.; Webster, T. J. Electrically-Controlled Penicillin/Streptomycin Release from Nanostructured Polypyrrole Coated on Titanium for Orthopedic Implants. In *Nanocomposite Materials*, Kny, E., Ed; Vol. 151, pp 197-202 (2009).
- [65].Shoa, T.; Madden, J. D. W.; Munce, N. R.; Yang, V. Analytical modeling of a conducting polymer-driven catheter. *Polymer International*, 59, 343-351(2010).
- [66].Ates, M; Sarac, A. S. conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications. *Progress in Organic Coatings*, 66, 337-358 (2009).
- [67].Cui, L. F.; Shen, J. A.; Cheng, F. Y.; Tao, Z. L.; Chen, J. SnO(2) nanoparticles@polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 2195-2201 (2011).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [68].Liang, X.; Liu, Y.; Wen, Z.; Huang, L.; Wang, X.; Zhang, H. A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 6951-6955 (2011).
- [69].Xia, Z.; Wang, S.; Jiang, L.; Sun, H.; Sun, G. Controllable synthesis of vertically aligned polypyrrole nanowires as advanced electrode support for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 256, 125-132 (2014).
- [70].Kim, J.; Kim, S. I.; Yoo, K. H. Polypyrrole nanowire-based enzymatic biofuel cells. *Biosensors & Bioelectronics*, 25, 350-355 (2009) .
- [71].Yuan, Y.; Zhou, S.; Zhuang, L. Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3490- 3493 (2010).
- [72].Ariyanayagamkumarappa, D. K.; Zhitomirsky, I. Electropolymerization of polypyrrole films on stainless steel substrates for electrodes of electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals* 2, 162, 868-872 (2012) .
- [73].Zhang, D. C.; Zhang, X.; Chen, Y.; Yu, P.; Wang, C. H.; Ma, Y. W. Enhanced capacitance and rate capability of graphene/polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196, 5990-5996 (2011).
- [74].Wang, K.; Wu, H.; Meng, Y.; Wei, Z. Conducting Polymer Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *Small*, 10, 14-31(2014).
- [75].Rahman, S. U.; Abul-Hamayel, M. A.; Aleem, B. J. A. Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2948-2954 (2006).
- [76].Van Schaffinghen, T.; Deslouis, C.; Hubin, A.; Terryn, H. Influence of the surface pre- treatment prior to the film synthesis, on the corrosion protection of iron with polypyrrole films. *Electrochimica Acta*, 51, 1695-1703 (2006).
- [77].Guo, Y.; Zhang, Y.; Liu, H.; Lai, S.-W.; Li, Y.; Li, Y.; Hu, W.; Wang, S.; Che, C.-M.; Zhu, D. Assembled Organic/Inorganic p-n Junction Interface and Photovoltaic Cell on a Single Nanowire. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 327-330 (2010).
- [78].Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M. Low-cost all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 73, 108-110 (1998).
- [79].Clark, L. C.; Lyons, C. Electrode system for continuous monitoring in

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102, 29-45(1962).

[80].Thevenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S. Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification - (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 71, 2333-2348 (1999).

[81].Bartlett, P. N.; Cooper, J. M. A review of the immobilization of enzymes in electropolymerized films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 362, 1-12(1993).

[82].Wallace, G. G.; Smyth, M.; Zhao, H. Conducting electroactive polymer-based biosensors. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 18, 245-251 (1999) .

[83] .Bidan, G.; Billon, M.; Galasso, K.; Livache, T.; Mathis, C.; Roget, A.; Torres-Rodriguez, L. M.; Vieil, E. Electropolymerization as a versatile route for immobilizing biological species onto surfaces - Application to DNA biochips. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 89, 183-193(2000) .

[84] .Kaneto, K.; Bidan, G. Electrochemical recognition and immobilization of uranyl ions by polypyrrole film doped with calix 6 arene. *Thin Solid Films*, 331, 272-278 (1998).

[85]. Lee, J. I.; Cho, S. H.; Park, S.-M.; Kim, J. K.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Russell, T. P. Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates. *Nano Letters*, 8, 2315-2320 (2008).

[86].Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915 (1987).

[87]. Tang, C. W., VanSlyke, S. A. & Chen55. Tang, C. W., VanSlyke, S. A. & Chen, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.* **65**, 3610–3616 (1989).

[88].Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. & Saito, S. Organic electroluminescent device with a three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L713 (1988) .

[89].Adachi, C., Nagai, K. Tamoto, N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679–2681 (1995) .

[90].J. Stejskal, M. Spirkova, A. Riedeb, M. Helmstedtb, P. Mokrevac, J. Prokes. *Polymer* 40, 2487 (1999).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [91].J.Y. Hwang, M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 135, 21(2003).
- [92].J. R. Crowther, in *ELISA. Theory and Practice*, Humana Press, vol. 42, pp. 1-34(1995) .
- [93].L. F. Yuan, R. A. Wirtz and R. L. Beadoin, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 1988, 17, 135-142(1988).
- [94].G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques, Second Edition*, Academic Press, San Diego (2008).
- [95].U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met*; 96 -177. (1998).
- [96].T. C. Clarke, R. H. Geiss, J. F. Kawk, G. B. Street. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 338,489-490 (1978).
- [97].Letheby, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of Chemical Society*, 15, 161-163(1862).
- [98].Gyorgy, I. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*; Springer (2008).
- [99]. Hush, N. S. An overview of the first half-century of molecular electronics. *Molecular Electronics Iii*, 1006, 1-20(2003).
- [100]. Anupam Singh, Jaiswar Gautam L., Rajesh Dhakarey. *J. Chem. Pharm. Res.* 2(3), 647 (2010).
- [101].D.Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 1 (2003).
- [102].T.Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla, Doping effect of organic sulphonic acids on the solid-state synthesized polyaniline. *J. Applied Polymer Sc.* 105, 576-584 (2007).
- [103].T.Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics*, 90 ,367-372 (2005) .
- [104] J. Huang, J.A. Moore, J.H. Acquaye, R.B. Kaner, Mechanochemical route to the conducting polymer polyaniline. *Macromolecules*, 38, 317-321(2005).
- [105]. Armour, M.; Davies, A. G.; Upadhyay, J.; Wasserman, A. Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole and thiophene. *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*, 5, 1527(1967).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [106].Bazzaoui, M. Electrosynthèse de films de polypyrrole sur substrats zingués en [milieux organiques nitrobenzène, acétonitrile et carbonate de propylène et en solution aqueuse de tartrate de sodium. Caractérisation structurale et évaluation des propriétés des revêtements, Thèse de l'Université de Porto (2002) .
- [107]. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 635-636 (1979)
- [108].Potts, H. A.; Smith, G. F. The structure of pyrrole trimer. *Journal of the Chemical Society*, 4018-4022 (1957).
- [109].Pecher, J.; Mecking, S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chemical Reviews* 2010, 110, 6260-6279(2010) .
- [110].Cawdery, N.; Obey, T. M.; Vincent, B. Colloidal dispersions of electrically conducting polypyrrole particles in various media. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1189-1190 (1988).
- [111].Li, X.-G.; Li, A.; Huang, M.-R.; Liao, Y.; Lu, Y.-G. Efficient and Scalable Synthesis of Pure Polypyrrole Nanoparticles Applicable for Advanced Nanocomposites and Carbon Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 19244-19255(2010).
- [112].O.Saiah,A.Hachmaoui,A.Yahiaoui,Mascara University,Laboratory of Organic,Macromolecular and Materials Chemistry, Faculty of Science,Mascara,Algeria(2017) .
- [113].Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 635-636(1979) .
- [114].Debiemme-Chouvy, C. Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array. *Electrochemistry Communications*, 11, 298-301(2009).
- [115].Maiti, S.; Das, D.; Sen, K. Electrochemical Polymerization of Pyrrole: Key Process Control Parameters. *Journal of the Electrochemical Society*, 159, E154-E158. (2012).
- [116].Ghanbari, K.; Bathaie, S. Z.; Mousavi, M. F. Electrochemically fabricated polypyrrole nanofiber-modified.

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [117]. Bozlar, M. Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels. Ecole Centrale des Arts et Manufactures "Ecole Centrale de Paris" (2009).
- [118]. Parthasarathy, R. V.; Martin, C. R. Synthesis of polymeric microcapsule arrays and their use for enzyme immobilization. *Nature*, 369, 298-301 (1994).
- [119]. Martin, C. R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Accounts of Chemical Research*, 28, 61-68 (1995).
- [120]. Martin, C. R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chemistry of Materials*, 8, 1739-1746 (1996).
- [121]. Han, M. G.; Foulger, S. H. 1-dimensional structures of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): a chemical route to tubes, rods, thimbles, and belts. *Chemical Communications*, 3092-3094 (2005).
- [122]. Cao, Y; Mallouk, T. E. Morphology of Template-Grown Polyaniline Nanowires and Its Effect on the Electrochemical Capacitance of Nanowire Arrays. *Chemistry of Materials*, 20, 5260-5265 (2008).
- [123]. Martin, C. R. Nanomaterials - a membrane-based synthetic approach. *Science* 266, 1961-1966 (1994).
- [124]. Lee, J. I.; Cho, S. H.; Park, S.-M.; Kim, J. K.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Russell, T. P. Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates. *Nano Letters*, 8, 2315-2320 (2008).
- [125]. Han, M. G.; Foulger, S. H. Facile synthesis of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers from an aqueous surfactant solution. *Small*, 2, 1164-1169 (2006) .
- [126]. Meng, L.; Lu, Y.; Wang, X.; Zhang, J.; Duan, Y.; Li, C. Facile synthesis of straight polyaniline nanostick in hydrogel. *Macromolecules*, 40, 2981-2983 (2007) .
- [127]. Yoon, H.; Chang, M.; Jang, J. Formation of 1D poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors. *Advanced Functional Materials*, 17, 431-436 (2007).
- [128]. Samitsu, S.; Takanishi, Y.; Yamamoto, J. Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal. *Macromolecules*, 42, 4366-4368 (2009).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [129]. Han, J.; Song, G.; Guo, R. Nanostructure-based leaf-like polyaniline in the presence of an amphiphilic triblock copolymer. *Advanced Materials*, 19, 2993 (2007)
- [130]. Anilkumar, P.; Jayakannan, M. Single-molecular-system-based selective micellar templates for polyaniline nanomaterials: Control of shape, size, solid state ordering, and expanded chain to coil-like conformation. *Macromolecules*, 40, 7311-7319 (2007).
- [131]. Anilkumar, P.; Jayakannan, M. Divergent Nanostructures from Identical Ingredients: Unique Amphiphilic Micelle Template for Polyaniline Nanofibers, Tubes, Rods, and Spheres. *Macromolecules*, 41, 7706-7715 (2008).
- [132]. Anilkumar, P.; Jayakannan, M. A Novel Supramolecular Organogel Nanotubular Template Approach for Conducting Nanomaterials. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 728-736 (2010).
- [133]. Yin, Z.; Zheng, Q. Controlled Synthesis and Energy Applications of One Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: An Overview. *Advanced Energy Materials*, 2, 179-218 (2012).
- [134]. Pan, L.; Pu, L.; Shi, Y.; Song, S.; Xu, Z.; Zhang, R.; Zheng, Y. Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide. *Advanced Materials* 2007, 19, 461 (2007).
- [135]. C. Sanchez. Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *N. J. Chem.* 18: 1007-1047 (1994).
- [136]. Dubois, P. et M. Alexandre, **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Materials Science and Engineering* 28:p. 1-63(2000).
- [137]. P. Motamedi, R. Bagheri/Composite Part B 85, 207-215(2016) .
- [138]. L. Garcu. Cruzeral/journal of Membrane Science LI98, 395-407(2016).
- [139]. G. Mittal et al /Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, 11-25(2015).
- [140]. Logaly, G, Interaction of alkylamines with different types of layered Compounds. *Solid State Ionics* 22, 43-51 (1986).
- [141]. F. Zahaf, N. Dali, R Marouf, F Ouadjenia . *Desalination and Water Treatment* 1- 9 (2015).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [142]. A Sargsyan, Quantification of the Immobilized Fraction in Polymer Inorganic Nanocomposites, thèse de doctorat, Université de Rostock, P10, (2007).
- [143]. Theng, B.K.G., Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier, (25): p. 8501-8515 (1979).
- [144]. Vaia, R.A., H. Ishii, et E.P. Giannelis, Synthetis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered *Silicates*. *Chemistry of Materials*, 5 (12): p. 1694-1696 (1993).
- [145]. Vaia, R.A., K.D. Jandt, E.J. Kramer, et E.P. Giannelis, *Kinetics of Polymer Melt Intercalation*. *Macromolecules*, 28 (24): p. 8080-8085 (1995).
- [146]. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 635-636 (1979)
- [147]. Lyatskaya, Y. et A.C. Balazs, Modeling the Phase Behavior of Polymer-Clay Composites. *Macromolecules*, 31 (19): p. 6676-6680 (1998).
- [148]. Balazs, A.C., C. Singh, et E. Zhulina, Modeling the Interactions between *Polymers* and Clay Surfaces through Self-Consistent Field Theory. *Macromolecules*, 31 (23): p. 8370-8381 (1998).
- [149]. Zhulina, E., C. Singh, et A.C. Balazs, Attraction between Surfaces in a Polymer Melt Containing Telechelic Chains: Guidelines for Controlling the Surface Separation in Intercalated Polymer-Clay Composites. *Langmuir*, 15 (11): p. 3935-3943 (1999).
- [150]. Ginzburg, V.V. et A.C. Balazs, Calculating Phase Diagrams of Polymer-Platelet Mixtures Using Density Functional Theory: Implications for Polymer/Clay Composites. *Macromolecules*, 32 (17): p. 5681 (1999).
- [151]. Ginzburg, V.V. et A.C. Balazs, Calculating phase diagrams for nanocomposites: The effect of adding end-functionalized chains to polymer/clay mixtures. *Advanced materials*, 12 (23): p. 1805-1809 (2000).
- [152]. Ginzburg, V.V., C. Singh, et A.C. Balazs, Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers. *Macromolecules*, 33 (3): p. 1089-1099 (2000).
- [153]. Pinnavaia, T.J. et G.W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, ed. J. Scheirs, et al: John Wiley Sons. 368 (2000).

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

- [154].Fornes, T.D., P.J. Yoon, H. Keskkula, et D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42 (25): p. 09929-09940 (**2001**).
- [155].Fornes, T.D., P.J. Yoon, H. Keskkula, et D.R. Paul, Erratum to "Nylon 6 nanocomposites: theeffect of matrix molecular weight": [*Polymer* 42 (**2001**) 9929-40]. *Polymer*, 43 (7): p.2121-2122 (**2002**).
- [156].Huang, J.-C., Z.-k. Zhu, J. Yin, X.-f. Qian, et Y.-Y. Sun, Poly(etherimide)/montmorillonitenanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer*, 42(3): p. 873-877(**2001**) .
- [157].Fabregat, G., Teixeira-Dias, B., del Valle, L. J., Armelin, E., Estrany, F., & Alemán, C. Incorporation of a clot-binding peptide into polythiophene: properties ofcomposites for biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(15), 11940-11954 (**2014**) .
- [158].Kim, D. H., Richardson Burns, S. M., Hendricks, J. L., Sequera, C., & Martin, D. C.Effect of immobilized nerve growth factor on conductive polymers: electrical17(1), 79-86; properties and cellular response. *Advanced Functional Materials* (**2007**) .
- [159].BoukerrouiAbdelhamid, Ali Ourari, Mohand Said Ouali, Copper (II) ions removal from aqueous Solution using bentonite treated with ammonium chloride. *American journal of Physical Chemistry*. Vol. 1(1):1-10 (**2012**) .
- [160].Shankar.Naik Maya, Sivapullaiah P.V, Syed Abu Sayeed Mohammed, Sorption of Iron and Copper on Sand Bentonite Fly ash Mixtures. *International journal of Research in chemistry and Environment*.Vol.4 (2), 1-8 (**2014**) .
- [161].Wong CheeSien, NurulAimibinitiRohaizar, Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Chicken Eggshell. *International Journal of Engineering and Techology*.Vol:13(1), 1392-4646 (**2013**) .
- [162]. T. Chouhane, S. Chouchane, A.Boukari. Elimination du Manganèse en solution par le Kaolin: EtudeCinétique et thermodynamique. *Revue des EnergiesRenouvelables*. Vol.16 (2), 313-335 (**2013**) .

Rappel BIBLIOGRAPHIQUE

[163].L.Cottet, CAP Almeida, N.Naidek, MF Viante, MC Lopez, NA Debacher.Theadsorptioncharacteristicsofmontmorilloniteclaymodifiedwithiron oxide for the removal ofmethylene blue inan aqueous medium. Applied Clay Science.Vol.95, 25-31 (2014).

[164].Fen. Rao, Shaoxin. Son, Lopez Valdiviesco, Synthesis and Characterization of Ag-PILC through the formation of Ag@Montmorillonite Nano composite. Nano: Brief and review. Vol.10.N°.2, 1550031 (2015).

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des polymères électroconducteurs à base de l'aniline et du aminoacétophénone dopé par la montmorillonite modifiée par la cetyl trimethyl ammonium bromide.

I. Introduction:

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'homopolymérisation et la copolymérisation à base de l'aniline et du aminoacétophénone avec cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB).

La **polyaniline**, souvent abrégée en **PAni**, est un polymère conducteur aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée, et de la facilité de sa synthèse et de son dopage.

Nous allons décrire ici la synthèse de la polymérisation in situ de l'aniline et d' aminoacétophénone par oxydation chimique en présence de persulfate d'ammonium dopé par la Maghnite-CTAB.

Les techniques utilisées pour caractériser les nanocomposites synthétisés sont : FT-IR, UV-vis, DRX , la conductivité et les tests de la solubilité.

II. La Synthèse des polymères électroconducteurs à base de l'aniline et du aminoacétophénone dopé par la CTAB

II. 1. Matériaux :

II. 1. 1. Les matrices :

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

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

2) aminoacétophénone :

- Formule chimique : C_8H_9NO
- Masse molaire : $135,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T^0 ébullition : $289-291 \text{ }^\circ\text{C}$
- T^0 fusion : $94-98 \text{ }^\circ\text{C}$

II.1.2. L'oxydant :

- Persulfate d'ammonium
- Formule chimique : $(NH_4)_2S_2O_8$
- Masse molaire : $228,202 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

II. 1.3. Les charges :

L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle d'une couleur blanche prélevée du gisement de hammam bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie modifiée en sodium appelé Maghnite sodique mélangée à une solution de cetyl trimetyl ammonium bromide appelé Maghnite-CTAB.

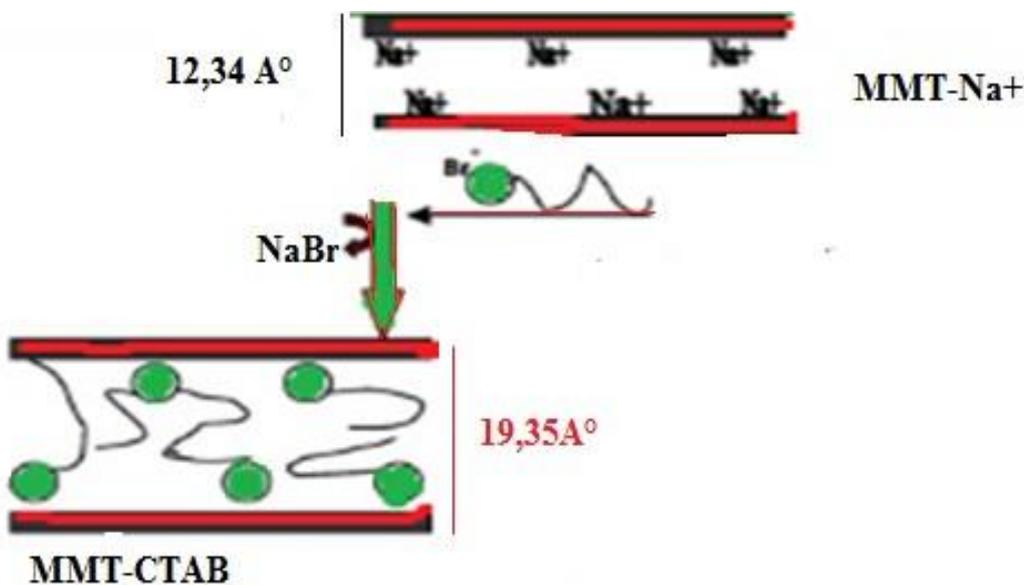


Figure 01: Intercalation des ions alkyl ammonium dans les couches de l'échange d'ions Montmorillonite-Na⁺

II.3. L'omopolymérisation d'aminocétophénone et l'aniline

Dans un ballon de 100 ml on a synthétisé la polyaminoacétophénone de 0,022M et l'oxydant de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈: (0,022M) dont le rapport molaire égale à 1:1. est soumis sous agitation pendant 24 h à une température de 25 °C.

Chapitre II

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

Le polymère obtenu d'une couleur marron, se présente sous forme de poudre.

Rendement = $(m_{\text{exp}} / m_{\text{th}}) \times 100$ donc le rendement est de $R=79,31$.

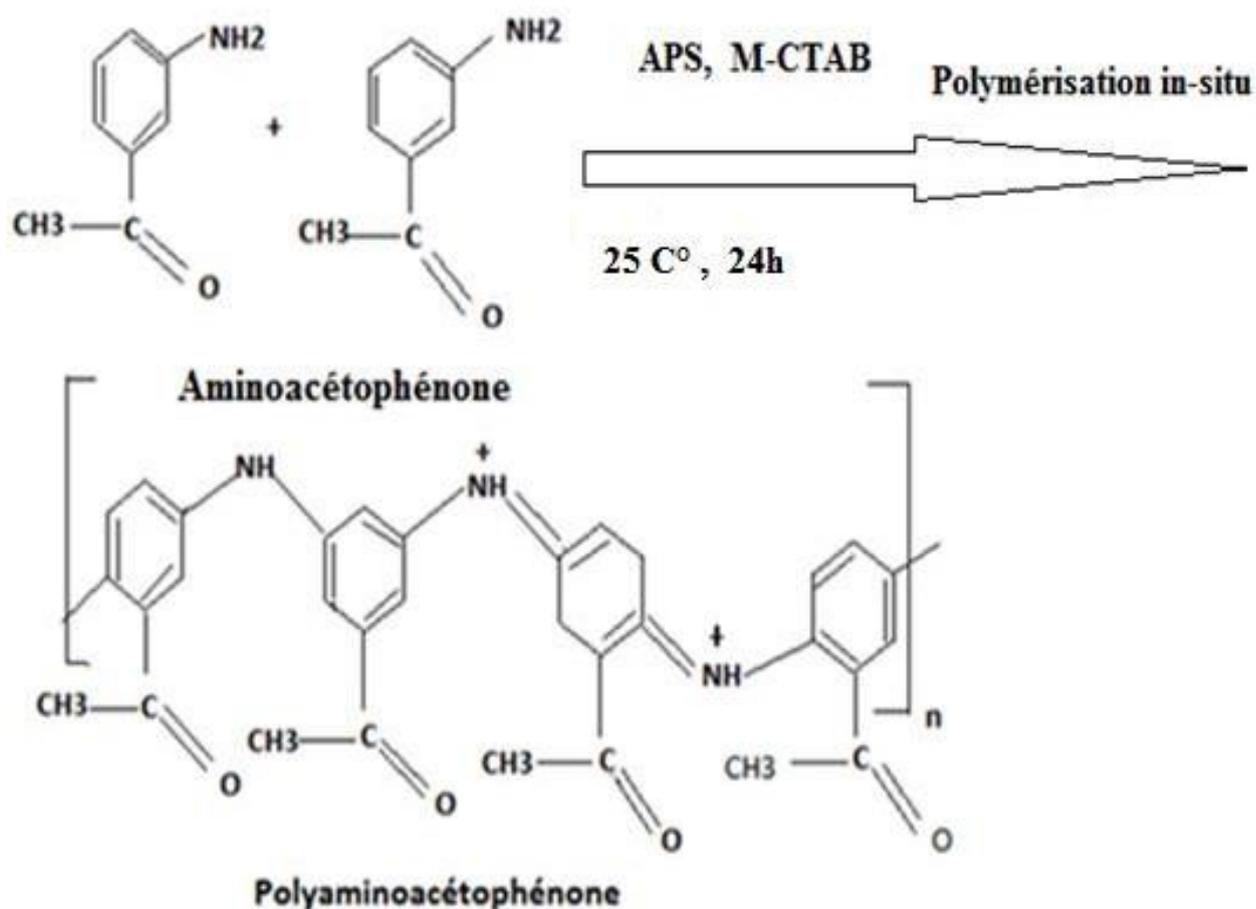


Figure 02: L'homopolymérisation d'aminocétophénone dopé par la M-CTAB

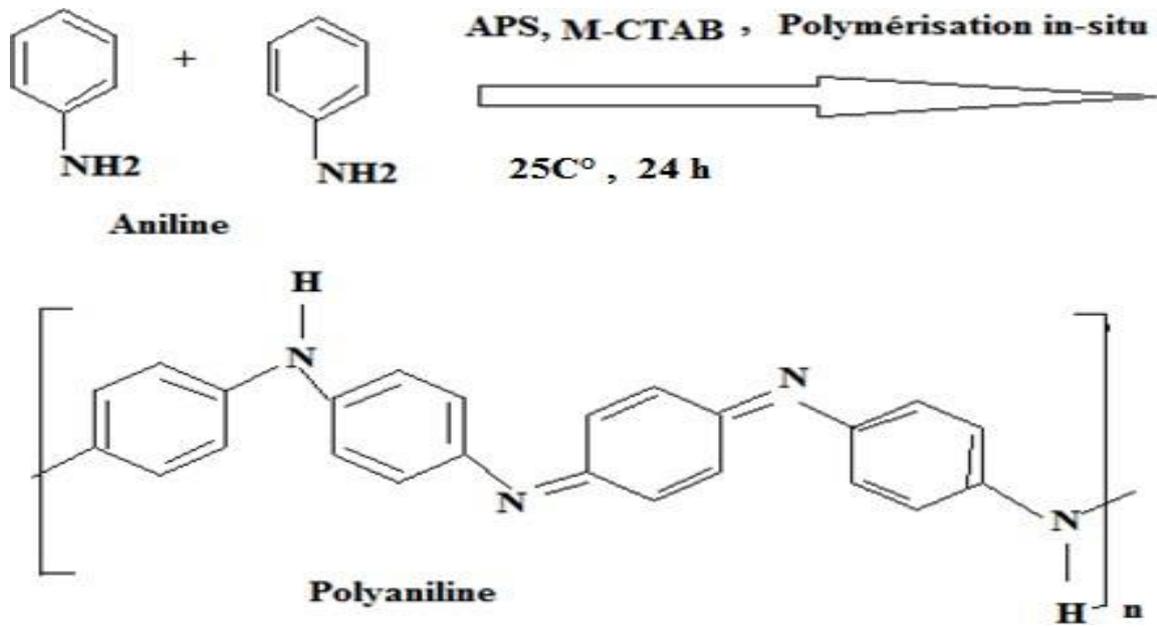


Figure 03: L'homopolymérisation de l'aniline dopé par M-CTAB

II.4. La synthèse des nanocomposites poly(AN-co-AAP)

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

Les précipités obtenus sont par la suite filtrés et rincés avec l'eau distillée afin d'éliminer les traces des oligomères et d'oxydant puis séchés à l'abri de l'air. Les fractions molaires des monomères sont: (50-50), (80-20), (20-80), polyaniline et polyaminoacétophénone.

Les nanocomposites obtenus d'une couleur noire se présentent sous forme de poudre et leurs rendements des polymères conducteurs/M- CTAB ont été calculés par une simple pesée selon l'équation suivante:

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

m_2 : Masse des nanocomposites.

m_0 : Masse des monomères : Aniline et ou Aminoacétophénone.

m_1 : Masse de la charge

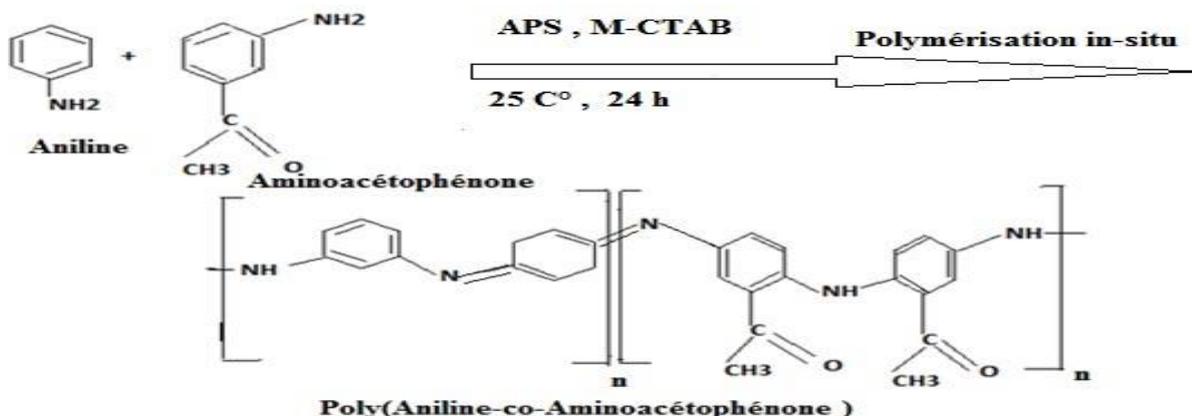


Figure 04: La copolymérisation de l'aniline et l'aminocétophénone dopé par la M-CTAB

Chapitre II

Tableau 01 : Les rendements des nanocomposites obtenus à base d'aniline et Aminoacétophénone et leurs copolymères renforcés par l'argile CTAB

Produits	Rendements(%)
PANI/M-CTAB	44.29
PAAP/M-CTAB	60.75
POLY(AN-co-AAP)/M-CTAB:(50-50)	64.17
Poly(AN-co-AAP)/M-CTAB:(80-20)	56.63
Poly(AN-co-AAP)/M-CTAB:(20-80)	66.58

Les résultats de rendement présentent des valeurs entre 44.29 et 66.58 où le rendement le plus important correspond au Poly (AN-co-AAP) dont une fraction molaire de (20- 80), cependant le rendement le plus bas est celui de Poly (AN-co-AAP): (80-20) (%), donc ces derniers dépendent des taux des monomères.

III. Caractérisation des nanocomposites (polymères conducteurs/M-CTAB)

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

III. 1. Etude par IR

*Les spectres FT-IR (**Figure III.2**) présentent des bandes d'absorption s'étalant de 500 à 4500 cm^{-1} de la Montmorillonite sodé et la Montmorillonite -CTAB.

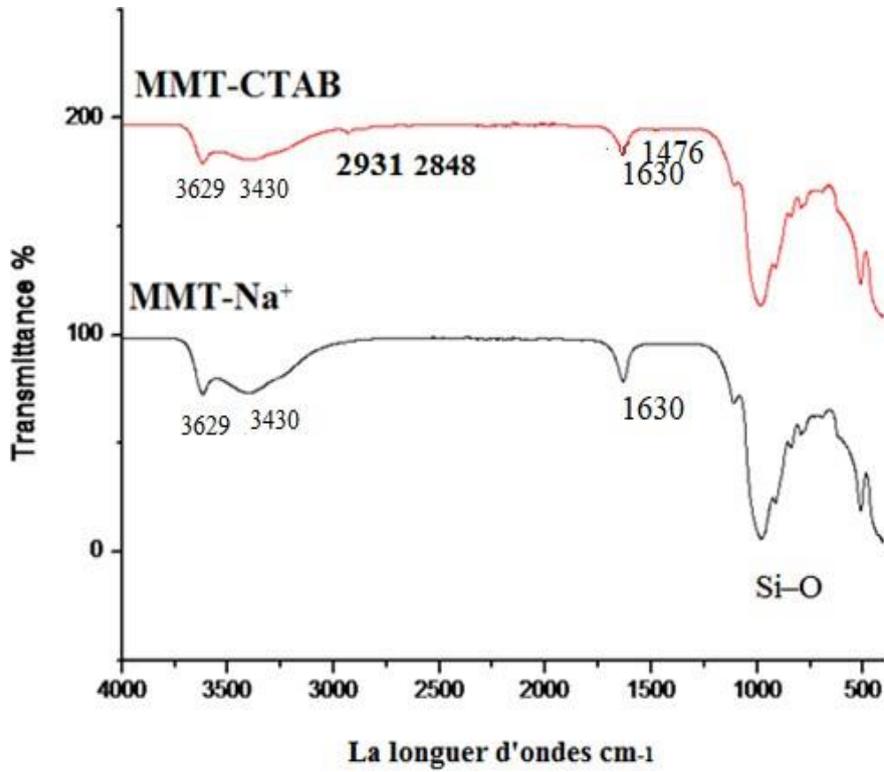


Figure 05: spectre infrarouge de la Montmorillonite sodé et la Montmrillonite CTAB

Chapitre II

La comparaison entre les deux spectres FTIR correspondant respectivement à la Montmorillonite- Na^+ et à la Montmorillonite-CTAB illustrés en (**Figure 05**), montre la modification fonctionnelle de la montmorillonite organophile et l'intercalation des ions alkylammonium dans les couches de Montmorillonite par échange du Na^+ ion par les cations cétyltriméthylammonium dans la montmorillonite- Na^+ puis apparition de nouvelles bandes d'absorption à environ 2923 et 2848 cm^{-1} attribuées aux vibrations de fréquence des groupements des chaînes alkyles ($-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$).

Les bandes caractéristiques de la Montmorillonite apparaissent dans les deux spectres, un pic correspondant à l'allongement vibratoire des groupes OH de la couche octaédrique est observé à 3629 cm^{-1} . L'atténuation du pic d'absorption à 3430 cm^{-1} correspond aux molécules d'eau adsorbées dans les galeries de Montmorillonite- Na^+ , confirmant ainsi que le caractère hydrophobe du cétyltriméthylammonium expulse l'eau adsorbée présente entre les couches de la Montmorillonite. D'autres bandes d'absorption sont observées, la bande intense à 1000 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du lien Si – O dans le tétraédrique

La bande d'absorption à 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées. La bande intense à 995 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du Si-O dans la couche tétraédrique. Les bandes de déformation angulaire à 500 et 457 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons de type Si-O-M (M = Mg, Al ou Fe) [1,2]. La bande faible apparue à 800 cm^{-1} est attribuée au silicium tétravalent en raison de la présence de silice amorphe. Différentes bandes ont été obtenues après la modification de la Montmorillonite par le CTAB Les nouvelles bandes ont été obtenues à 2848 et 2931 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des chaînes alkyls ($-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$), l'intensité de ces bandes varie en fonction de la concentration du tensioactif

Chapitre II

ainsi que la longueur de ses chaînes alkyles. Une autre bande de vibration est apparue à 1476 cm^{-1} qui est due aux vibrations d'allongement de la liaison ammonium C-N.

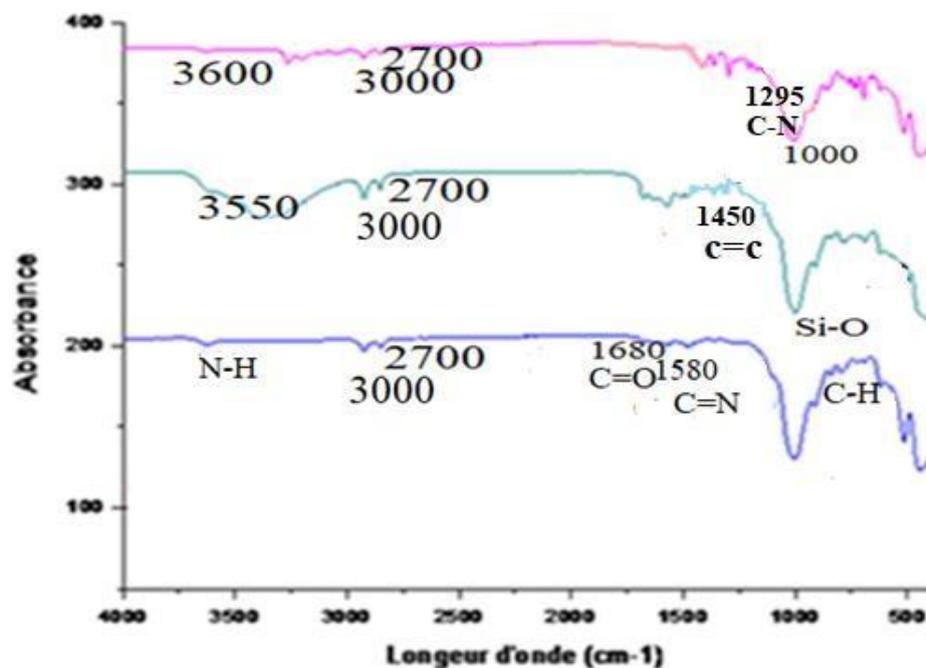


Figure 06: Spectre infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-CTAB à différentes fractions molaires. 1) Polyaniline, 2) Poly Aminoacétophénone, 3) Poly (AN-co-AAP): (50-50)

L'observation des spectres PANI/M-CTAB, AAP/M-CTAB et les poly (AN-co-AAP) /M-CTAB permet de noter l'apparition d'une bande de déformation localisée entre 3600 et 3550 cm^{-1} qui correspond à la liaison -N-H [3].

Les bandes caractéristiques à 1450 et 1507 cm^{-1} correspondent à la fréquence d'étirement $\text{C} = \text{C}$ du noyau quinoïde et du noyau benzoïde.

Les bandes d'absorption observées entre 1680 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration en extension et en flexion du groupe $\text{C} = \text{O}$ dans le monomère fonctionnel de l'acétophénone [4].

Une bande d'élongation d'une intensité moyenne entre 1580 et 1590 cm^{-1} de la liaison -C=N associé aux vibrations quinone dimines.

la bande tranchante à 2700 et 3000 cm^{-1} correspond au $\text{-CH}_2\text{-}$ et -CH_3 .

Chapitre II

Le pic entre 1294 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'amine aromatique secondaire présente dans PANI/MMT-PIC [5].

Une bande déformation d'une faible intensité de la liaison C-H située entre 788 et 790

Les bandes des liaisons Si-O de la M-CTAB sont aussi présente trouvent à 1000 cm^{-1} confirmant la présence de la phase inorganique [6].

Tableau02: Attribution des principales bandes d'absorption des Poly(AN-co-AAP)/M CTAB

Les fonctions caractérisés	PANI/M-CTAB	PolyAAP/M-CTAB	Poly(AN-co-AAP)/CTAB (50-50)
-N-H	3600	3550	3550
-C=N	1590	1570	1580
-C=C	1507	1450	1507
-C-N	1294	1295	1294
-C-H	788	790	790
-C=O	/	1680	1680
Si-O	1000	1000	1000
-CH ₂ -et CH ₃ -	3000-2700	3000-2700	3000-2700

IV. 2. Etude par UV

La figure 07 présente les spectres d'absorption UV-visible des nanocomposites: polymères conducteurs dopés par la montmorillonite-CTAB.

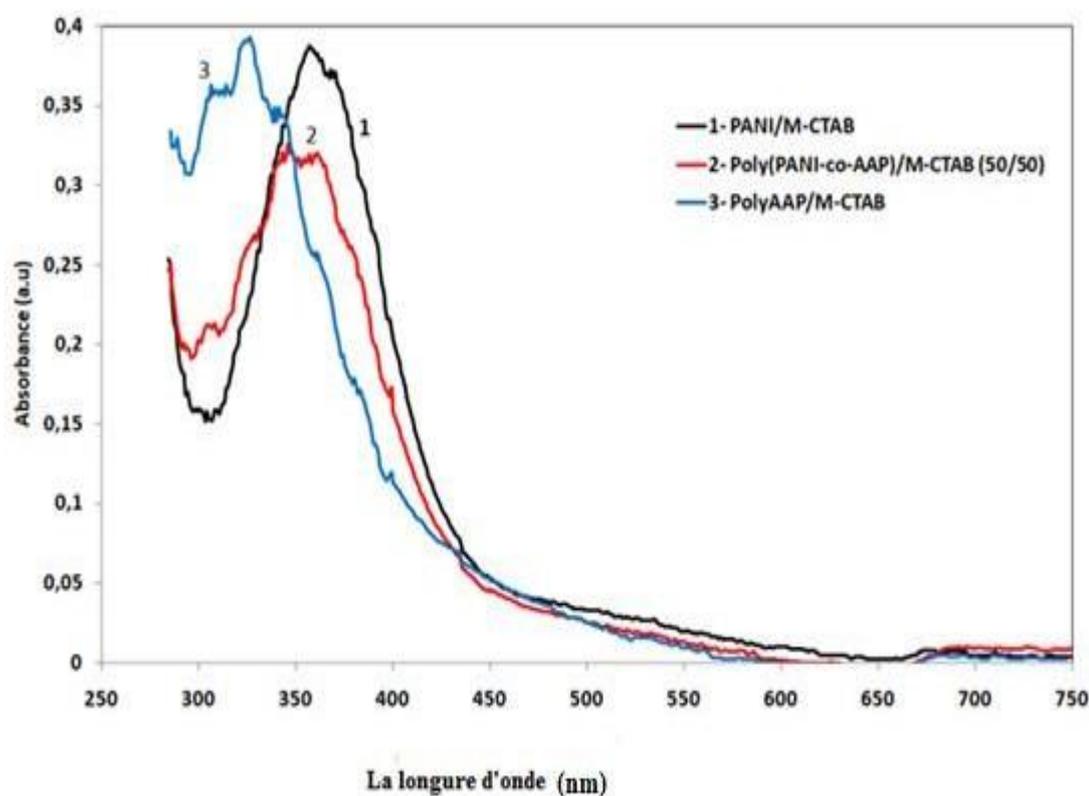


Figure 07: Les spectre UV visibles des polymères conducteurs nanocomposites:

1-PANI/M-CTAB

2-poly (ANI-co-AAP) M-CTAB: 50/50

3-PolyAAP/M-CTAB

Les spectres d'absorptions des échantillons ont été enregistrés dans le NMP comme solvant, comme le montre **la figure 07**.

La bande caractéristique de poly(PANI-co-AAP) autour de 350 nm est attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle benzénoïde et une large bande d'absorption à 637 nm est due au processus de transfert de charge qui se produit entre les segments $n - \pi^*$ benzénoïde et quinoïde.

PANI / M-CTAB a deux bandes d'absorption de caractérisation à environ 375 nm et 629 nm, qui sont respectivement attribuées à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle benzénoïde et à la transition $n - \pi^*$ du benzène au quinoïde [7].

Le polyaminoacétophénone a deux bandes de caractéristiques autour de 325 nm et 608 nm qui sont associées à l'excitation des anneaux benzénoïdes en quinoïdes.

IV. 3. Etude par DRX

Pour confirmer l'intercalation de PANI dans les couches CTAB-MMT, différents types de méthodes d'analyse peuvent être appliqués. XRD a été utilisé pour étudier l'intercalation de Poly (AN-co-AAP) dans une intercouche CTAB-MMT comme le montrent la figure 08 et le tableau 1.

Les valeurs d'espacement d (d_{001}) ont été calculées à partir de la position du pic du motif XRD en utilisant l'équation de Bragg $d = 2\pi / q$, où q est la magnitude du vecteur de diffusion défini comme $q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta)$; λ est la longueur d'onde des rayons X et 2θ est l'angle de diffusion [8].

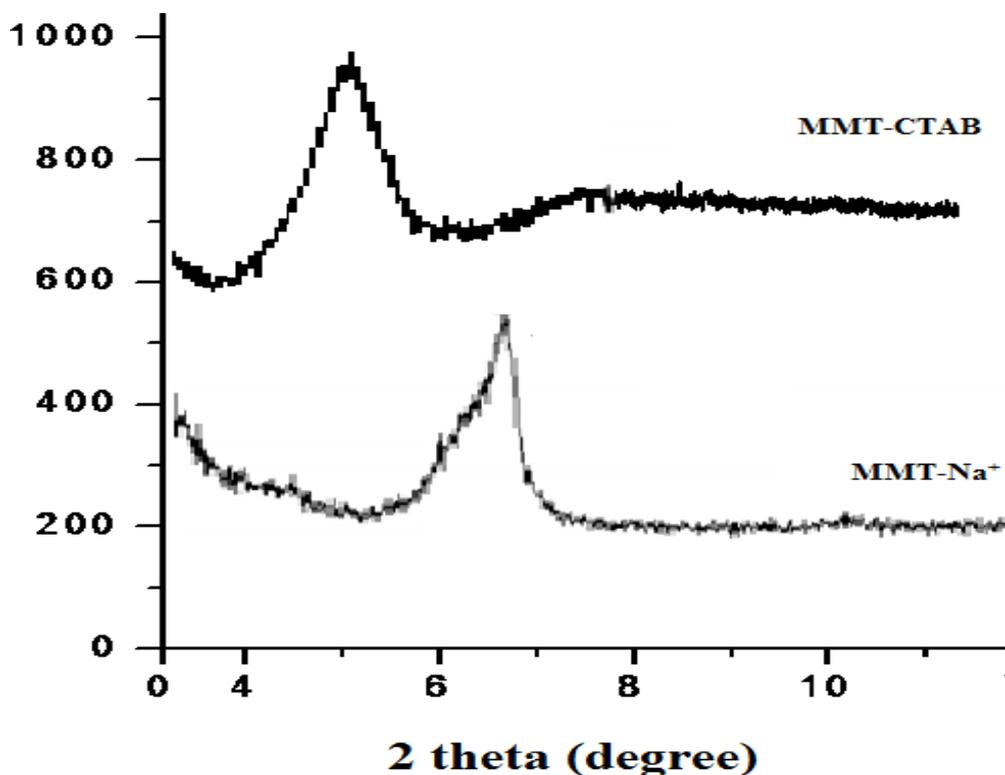


Figure 08: spectre DRX de la Montmorillonite-Na⁺ et la Montmorillonite-CTAB.

Chapitre II

Les modèles XRD de Montmorillonite et ses homologues modifiés confirment la structure de la Montmorillonite (**Figure08**).

Après la modification de la Montmorillonite par un traitement acide suivi d'un échange d'ions de Na-MMT, la distance intercouche est passée de 1,01 nm à 1,27 nm, ce qui correspond à l'échange de Na^+ dans les galeries de Montmorillonite (rayon atomique de $\text{Na}^+ = 0,22 \text{ nm}$). Comme le montre la figure, l'échange cationique de Na^+ par le CTAB a conduit à une augmentation de l'espace intercouche de 1,2 nm à 1,9 nm (pour CEC $_ 1,5$), ce qui correspond à une intercalation bicouche des chaînes alkylammonium [8]. Au-delà de cette concentration, un profil bimodal centré sur deux valeurs (1,97 nm et 3,39 nm) a été obtenu [10]. Ces résultats montrent une réorganisation partielle des espèces d'ions dans l'architecture intercouche de la montmorillonite conduisant à une structure inter-stratifiée [10]. Les points de connexion inter-particules et interagrégats conduisent à la formation d'un matériau composite hydrophobe [10]. Ces résultats montrent une réorganisation partielle des espèces d'ions dans l'architecture intercouche de la montmorillonite conduisant à une structure inter-stratifiée [9].

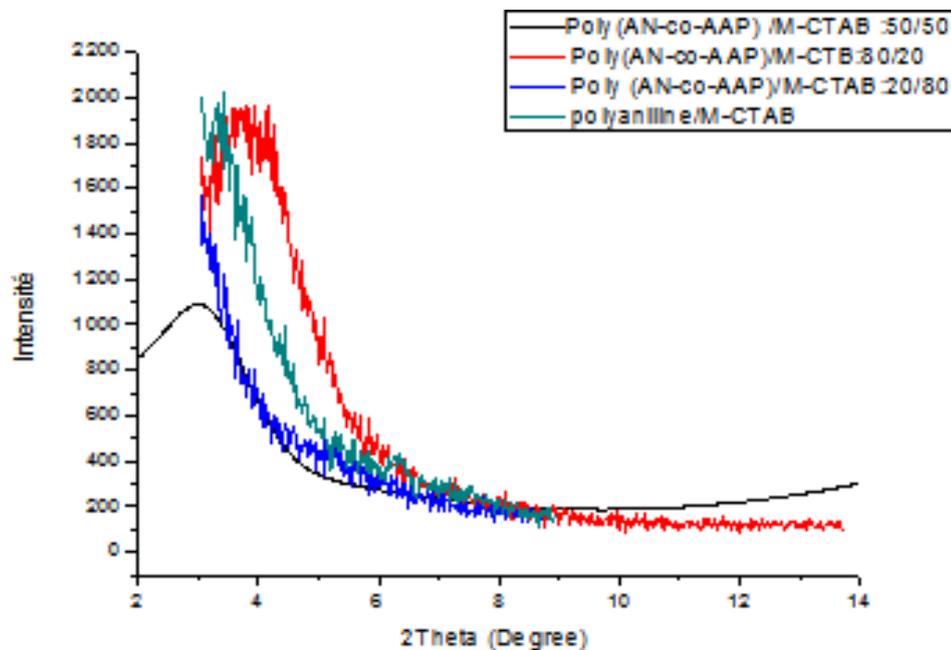


Figure09: Diffractogramme RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-CTAB à différentes fractions molaires.1) Poly (AN-co-AAP): (50-50), 2) Poly (AN-co-AAP): (80-20),3) Poly (AN-co-AAP): (20-80) ,4) polyaniline.

Chapitre II

Les distances interfoliaires des nanocomposites ont été calculées en utilisant la loi de bragg $n\lambda=2d\sin\theta$ [8] .

Les spectres DRX montrent l'augmentation de la distance interlamellaire des nanocomposites par rapport à celle trouvés pour la M-Na (12.41 Å) [11].

Yoshimoto et al ont observé un changement similaire concernant les nanocomposites élaborés de la polyaniline avec la montmorillonite [11].

XRD est une méthode appropriée pour la caractérisation des couches d'argile dont le polymère a été utilisée pour étudier l'intercalation de Poly (AN-co-AAP) à l'intérieur d'une couche intermédiaire MMT comme indiqué sur la (**figure 09**) et le **tableau03**. Les valeurs d'espacement d (d 001) ont été calculées à partir de la position du pic du motif XRD en utilisant l'équation de **Bragg** $d = 2\pi / q$, où q est la grandeur du vecteur de diffusion défini comme $q = (4\pi / \lambda) \sin (\theta)$; λ est la longueur d'onde des rayons X et 2θ est l'angle de diffusion [7] .

Pour le M – CTAB, le pic de diffraction de M-CTAB / PANI et Poly (AN-co-AAP) / M-CTAB, qui a diminué à un angle inférieur de $2\theta = 4,29^\circ$ et $3,08^\circ$ a donné un espacement d de $20,69 \text{ \AA}$ et $28,7 \text{ \AA}$.

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le **tableau 03**.

Tableau 03: Résultats des analyses DRX du PANI/M-CTAB, AAP/M-CTAB et poly (AN-co-AAP)/M-CTAB.

The samples	Peak maximum, 2θ max (deg)	Basal spacing, d (001) (Å)	Interlayer spacing, Δd (Å)
M-CTAB	5.45	19.14	-
M-CTAB/Poly(An-co-AAP):20/80	3.54	19.92	0.57
M-CTAB/PANI	4.29	20.69	0.77
M-CTAB/Poly(An-co-AAP):80/20	3.86	22.87	2.18
M-CTAB/Poly(An-co-AAP):50/50	3.08	28.7	5.83

IV.4. Etude de la conductivité

Les échantillons sont dissous dans de la N-méthyl pyrrolidone, les résultats montrent que le nanocomposite de polyaniline a une bonne que le copolymère

Tableau 04: Les valeurs de conductivité des nanocomposites de M-CTAB/Polyaniline et M-CTAB/Poly(AN-co-AAP).

Les nanocomposites	Les valeurs de la conductivité
M-CTAB/Polyaniline	$2,766 \times 10^{-7} \text{ S/Cm}$
M-CTAB/Poly(AN-co-AAP)50/50	$1,044 \times 10^{-7} \text{ S/Cm}$
M-CTAB/PolyAAP	$1.015 \times 10^{-7} \text{ S/Cm}$

IV.5. Teste de solubilité

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-AAP)/M-CTAB sont regroupés dans le tableau 05 .

Tableau 05: Les tests de solubilité des nanocomposites (polymères/M-CTAB).

Les solvants	AN	APP	Les copolymères: Poly (AN-co-AAP)/M-CTAB		
			50-50	80-20	20-80
Ethanol	S	S	IS	IS	IS
Toluène	S	S	S	S	S
N-méthyl pyrrolydone(NMP)	S	S	S	S	S

Chapitre II

Diméthyl sulfoxyde(DMSO)	S	S	S	S	S
Méthanol	IS	S	IS	IS	IS
L'eau	S	S	S	S	S
Dichlorométhane	S	S	S	S	S
chloroforme	S	S	S	S	S

S : Soluble, IS : Insoluble.

Les nanocomposites sont totalement solubles dans le diméthylsulfoxyde et le N-méthyl pyrrolidone et insoluble dans le Méthanol et l’Ethanol.

Cependant les nanocomposites à matrice AAP et les poly (AN-co-AAP) présentent une bonne solubilité par rapport à celle du PANI.

V. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé les nanocomposites: polymères conducteurs/M-CTAB. Les résultats de la fluorescence X confirment l’intercalation des ions dans les galeries interfoliées.

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

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

La solubilité de la polyaniline a été améliorée dans les solvants polaires d’après sa copolymérisation avec le polyaminoacétophénone.

Les références bibliographiques

[1]. Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63 2223–53 (2003) .

[2]. A. Greiner, H. Wendorff Joachim, Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 5670–703 (2007).

[3]. Sung J. H., Choi H. J., *J. Macromol. Sci. B.* 44 ;573 (2005) .

[4] . Barbero C., Silber J.J., Sereno L. *Journal of electrochemistry.* 263 333-352 (1989).

[5]. Palaniappan, S.; Narayana, B. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, 2431 (1994).

[6].Ebrahim SM;Gad A,Morsy A Highly crystalline and soluble dodecylbenzene sulfonic acid doped poly(o-toluide)Synthetic Met 160:2658-2663; (2010).

[7]. Samrana K., Shahzada A., Jiri P., Josef P., Yyogesh M.J., *J. Materials Science.* 47; 420-428 (2012).

[8]. Lee D, Lee SH, Char K, Kim J, *Macromol Rapid Comm* 21, 1136–1139; (2000).

[9]. G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics*, 22 43–51 (1986).

[10]. .A. Tahani, M. Karroua, H. Van Damme, P. Levitz, F. Bergaya, Adsorption of a Cationic Surfactant on Na–Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies, *Journal of Colloid and Interface Science*,216 242–249 (1999) .

[11]. M. Khaldi, A. Benyoucef, C. Quijada, A. Yahiaoui, E. Morallo, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 24, p 267-274 (2014).

Chapitre III

préparation et propriété d'un système tendre hybride inorganique-organique poly(aniline-co-aminoacétophénone) Argile sodé polyhydroxy composite de fer.

I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à synthétiser des nanocomposites dopés par le macro cation de fer (PIC) et la Montmorillonite sodé considérée comme porteur naturel facilement récupérable.

Un composite électromagnétique nanostructuré de polyaniline-polyhydroxy fer-argile et poly(Aniline-co-aminoacétophénone) (PPIC) a été préparé par Polymérisation in situ de l'aniline et aminoacétophénone en présence de cation polyhydroxyde fer (PIC) argiles intercalées.

Deuxièmement nous exposons les caractérisations des nanocomposites par la spectroscopie infrarouge (IR), l'UV visible, la microscopie électronique à balayage (MEB), la voltamétrie cyclique (VC), la diffraction des rayons X (DRX), la conductivité et les tests de solubilités.

II. Caractérisation de la Montmorillonite



Figure 01: Schématisation de la disposition des ions du sodium dans la Montmorillonite.

II. 1. Etude par FRX

Les résultats d'analyse par fluorescence X des montmorillonites purifiés et sodique sont donnés dans le **tableau 01**.

Tableau 01 : Composition chimique de l'argile purifiée et sodique.

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

III- Synthèse de MMT-PIC/polymères conducteurs

III.1 Synthèse de PIC:

Une quantité de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2M) a été dissoute dans de l'acide chlorhydrique HCl (0.1M) et agitée vigoureusement à une température ambiante ensuite on ajoute le Na_2CO_3 anhydre

III.2 Modification de l'argile:

Une quantité d'argile dans 25 ml d'eau a été ajoutée à une solution de (0.2M) de PIC ; le mélange réactionnel a été agité et ensuite séché et broyé et tamisé

Les nanocomposites sodiques ont été synthétisés par voie in-situ .La synthèse des nanocomposites est présentée schématiquement comme suit :

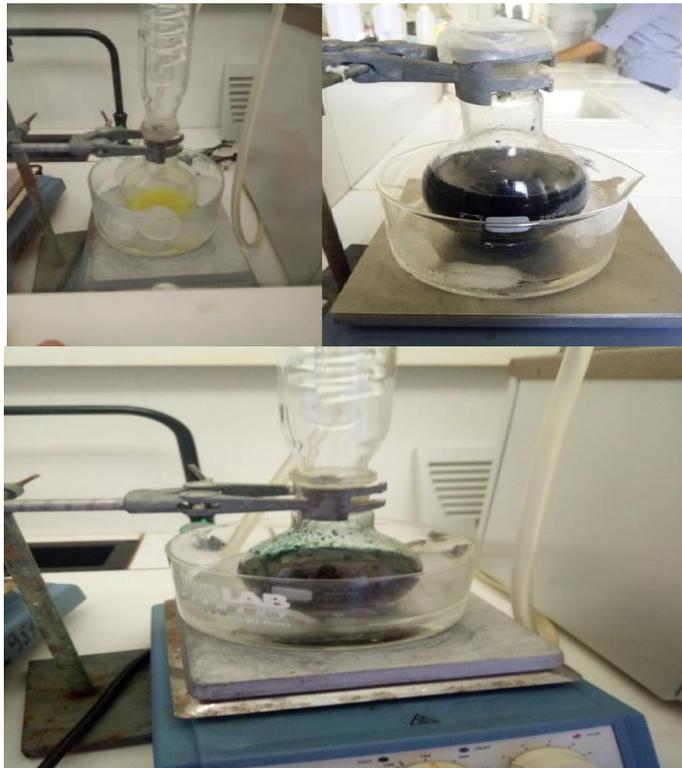


Figure 02 : La synthèse des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC

III.3.Synthèse des nanocomposites MMT-PIC /Poly (AN-co-AAP)

Tableau02: regroupe les conditions des nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC/poly(Aniline-co aminoacétophénone).

Argile	Aniline	Aminoacétophénone	Persulfate d'ammonium	Solvant	Température	Temps
0.25g dans 25ml d'eau	0.0054 (0.5g)	0.0054 (0.73g)	0.012M	50ml pour Aniline 100ml pour aminoacétophénone	5C°	6h

Les produits résolus sous forme d'une poudre noire et verte.

IV.4. Synthèse des nanocomposites MMT-PIC /Polyaniline

Tableau 03: regroupe les conditions des *nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC/Aniline*.

Argile	Aniline	Persulfate d'ammonium	Solvant	Température	temps
0.25gdans 25ml d'eau	0.01 M	0.012 M	L'eau distillé	5C°	6h

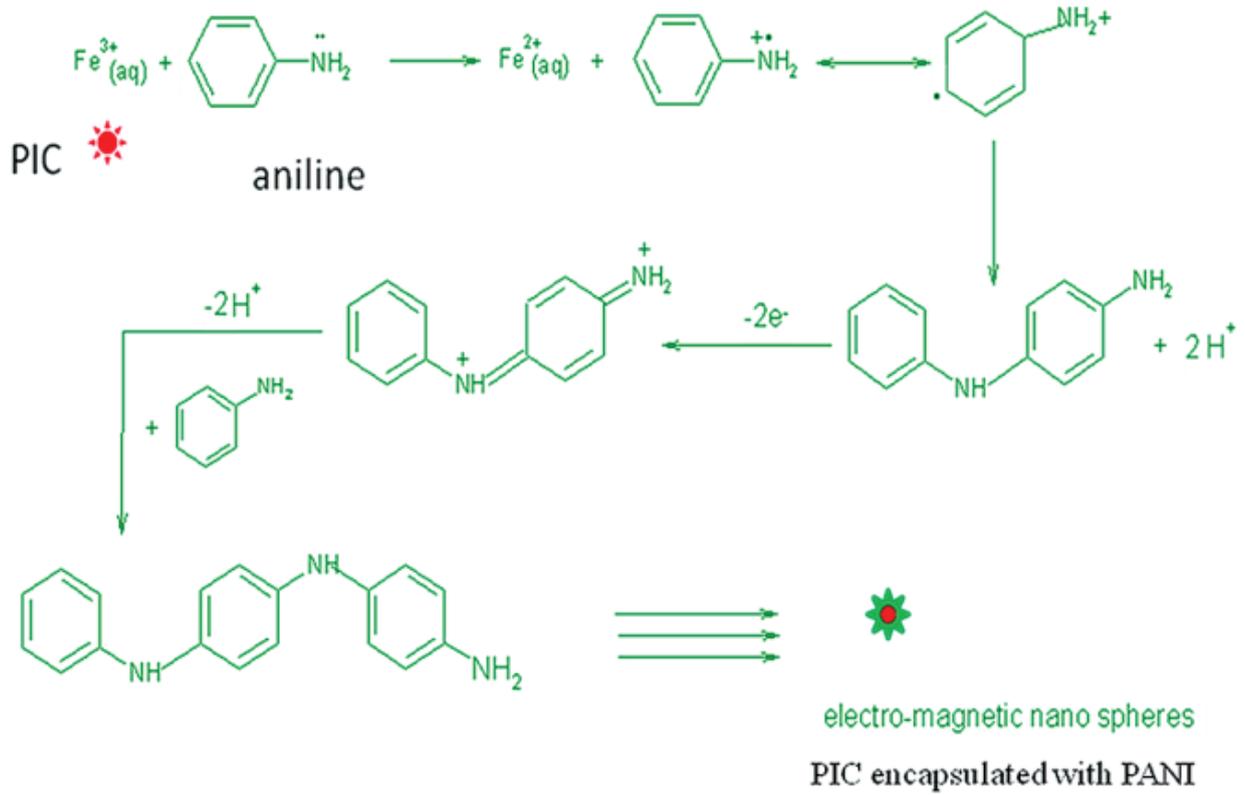


Figure 03: Schéma réactionnel de la polymérisation de MMT-PIC /PANI.[1].

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

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

m₂ : Masse des nanocomposites.

m₀ : Masse des monomères : Aniline et ou aminoacétophénone.

m₁ : Masse de la charge.

Tableau03: Les rendements des nanocomposites obtenu à base d'aniline et aminoacétophénone/ MMT-PIC.

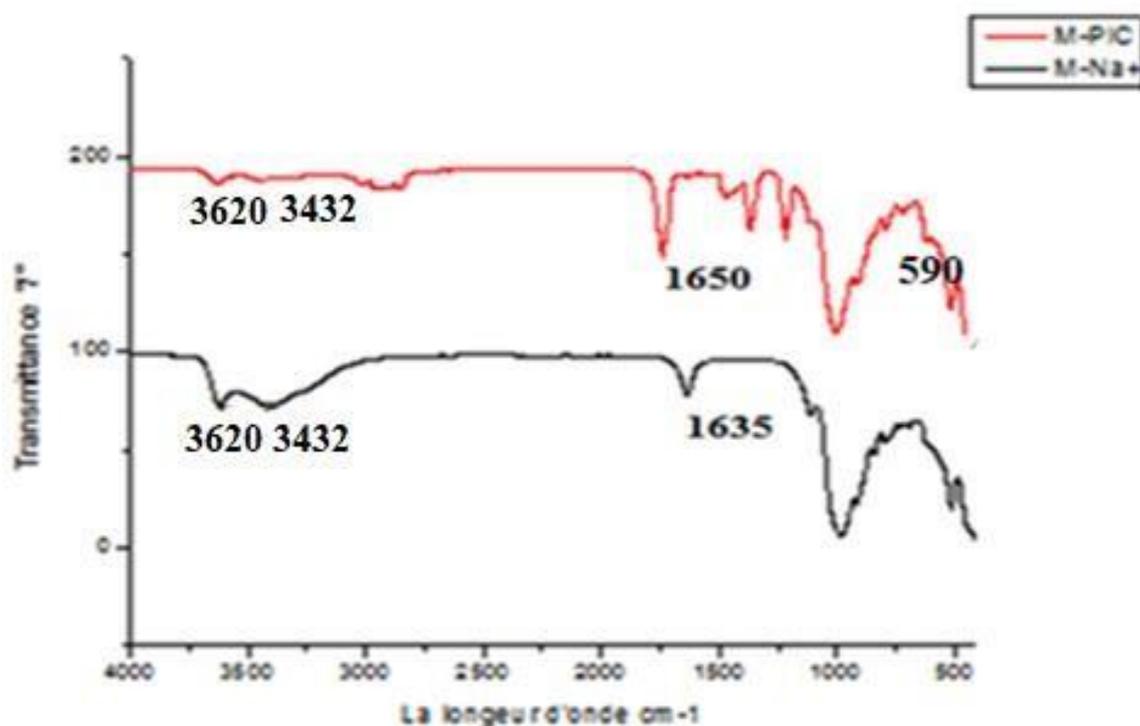
Produits	Rendements(%)
MMT-PIC/Aniline	80
MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(50-50)	46.42
MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(20 -80)	39.13
MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(80 -20)	87.34
MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(60 -40)	78.57
MMT-PIC/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(40-60)	89.88

V. Caractérisation des nanocomposites (MMT-PIC/ polymère)

Pour déterminer la structure des nanocomposites, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (FT-IR), ultra-violet (UV), la diffraction des rayons X (DRX) et le Microscopie électronique à balayage MEB.

V. 1. Etude par IR

*Les spectres FT-IR (**FigureV.3**) présentant des bandes d'absorption s'étalent de 500 à 4500 cm⁻¹ de la M- Na⁺ et M-PIC.



La Figure04: spectre infrarouge de M-Na⁺ et la M-PIC.

Les bandes caractéristiques dans FTIR correspondant à la Montmorillonite Na⁺ sont 1023 cm⁻¹ (Si-O-Si), 911 cm⁻¹ (Al-OH), et 525 cm⁻¹ (Si-O-Al) [2]. Des bandes d'absorption à 1635 cm⁻¹ et de large bandes à 3432 cm⁻¹ ont été assignés aux modes de flexion et d'étirement de l'adsorbé eau, respectivement [3]. Les bandes caractéristiques de la Montmorillonite apparaissent dans les deux spectres, un pic correspondant à l'allongement vibratoire des groupes OH de la couche octaédrique est observé à 3620 cm⁻¹. le M-PIC présente un pic supplémentaire par rapport à la Montmorillonite- Na⁺ à 590 cm⁻¹, correspondant à Fe-O.

Les spectres FT-IR (**Figure 05**) font apparaître les différentes bandes d'absorptions résultantes de la formation des nanocomposites: polymères conducteurs/M-PIC.

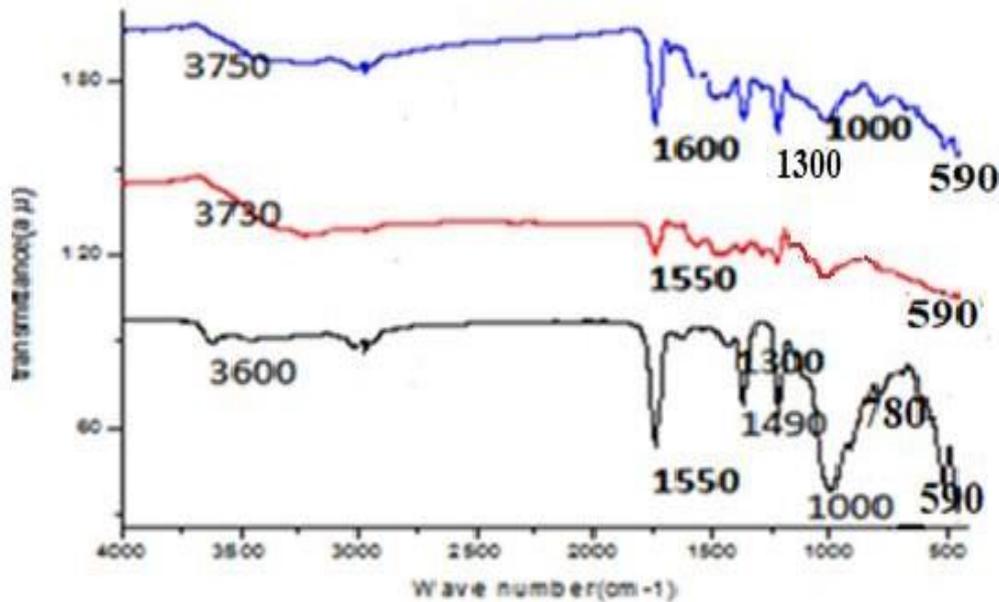


Figure 05: Spectre infrarouge des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC.

1) Poly Aminoacétophénone , 2) Polyaniline , 3) Poly (AN-co-AAP): (50-50)

Les bandes caractéristiques du FTIR, le Pic entre 3600 et 3750 cm^{-1} sont attribuées à la vibration N-H et d'étirement libre non lié et lié à l'hydrogène [4].

Les bandes caractéristiques en FTIR correspondant à Montmorillonite- Na^+ sont de 1000 cm^{-1} et à 1003 cm^{-1} attribuées à l'étirement Si-O et à 780-790 cm^{-1} qui sont associées à la flexion Al-O.

Les spectres FTIR des composites montrent que les intensités de 915 cm^{-1} (Al - OH) et 490-525 cm^{-1} (Si - O - Al) [5].

Les bandes d'absorption observées entre 1680 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration en extension et en flexion du groupe C = O dans le monomère fonctionnel de l'acétophénone.

chapitre III

Le pic supplémentaire par rapport à la Montmorillonite- Na⁺ à 590 cm⁻¹, correspondant à Fe-O. Les pics d'absorption à environ 1490 cm⁻¹ observés dans le MMT-PIC /PANI et le Poly (PANI-co-AAP) /MMT-PIC sont attribués respectivement au C = C du quinoïde et du benzénoïde [4b].

Le pic à 1295 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'amine aromatique secondaire présente dans PANI/MMT-PIC [6].

Le pic à 780-790 cm⁻¹ est attribué à la déformation hors plan de C-H dans le cycle 1,4-disubstitué benzène. Le pic à 1550cm⁻¹ correspondant à C=N. Le pic à 590 cm⁻¹ correspondant à Fe-O.

Tableau04: Attribution des principales bandes d'absorption des Polymères conducteurs(/M-PIC

Les fonctions caractérisés	PANI/M-PIC	PolyAAP/M-PIC	Poly(PANI-co-AAP)/M-PIC: 50/50
-N-H	3730	3750	3600
-C=N	1550	1550	1550
-C=C	1490	1490	1490
-C-N	1295	1300	1300
-C-H	780	780	790
-C=O	/	1680	1680
Si-O	1000	1000	1000
Fe-O	590	590	590

V.2. Etude par UV

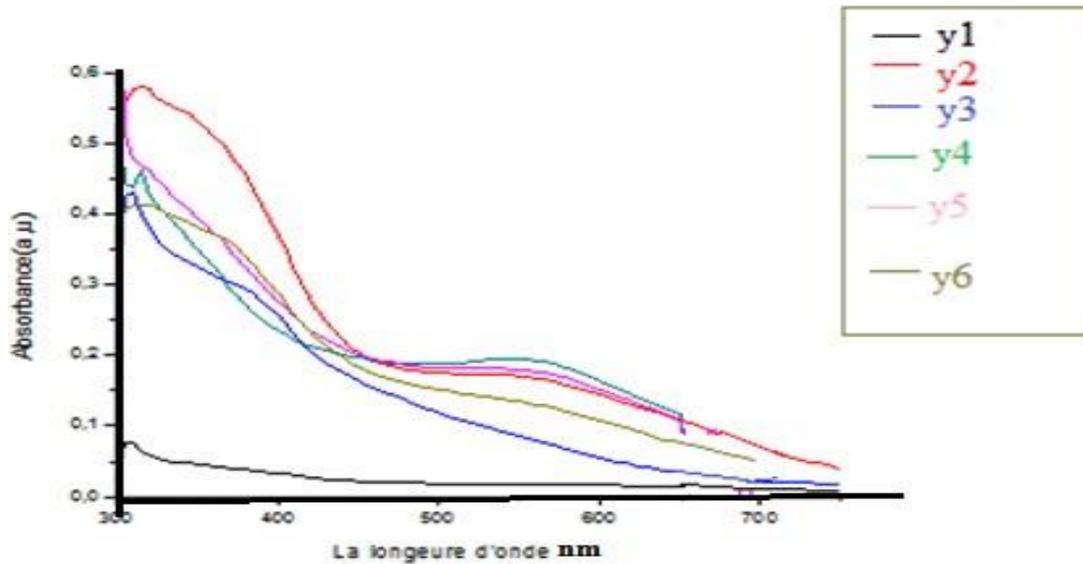


Figure06: les spectres UV visibles des polymères conducteurs nonocomposites M-PIC. **y1:**MMT-PIC/PANI;**y2:**MMT-PIC/Poly(ANI-co-AAP):50/50;**y3:**MMT PIC/Poly(ANI-co-AAP):20/80;**y4:** MMT-PIC/Poly(ANI-co-AAP):80/20 **y5:** MMT-PIC/Poly (ANI-co-AAP):60/40; **y6:** MMT-PIC/Poly(ANI-co-AAP):40/60

Les bandes d'absorptions qui se trouvent à 314 nm pour la PANI/MM-PIC et entre 344 et 374 nm pour les copolymères liés à la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides. L'intensité de cette bande dépend de la concentration des monomères (croît avec l'augmentation de la concentration de l'aniline).

Une bande d'une faible intensité est située entre 480 nm et 620 nm de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoïde.

V.3. Eude par DRX

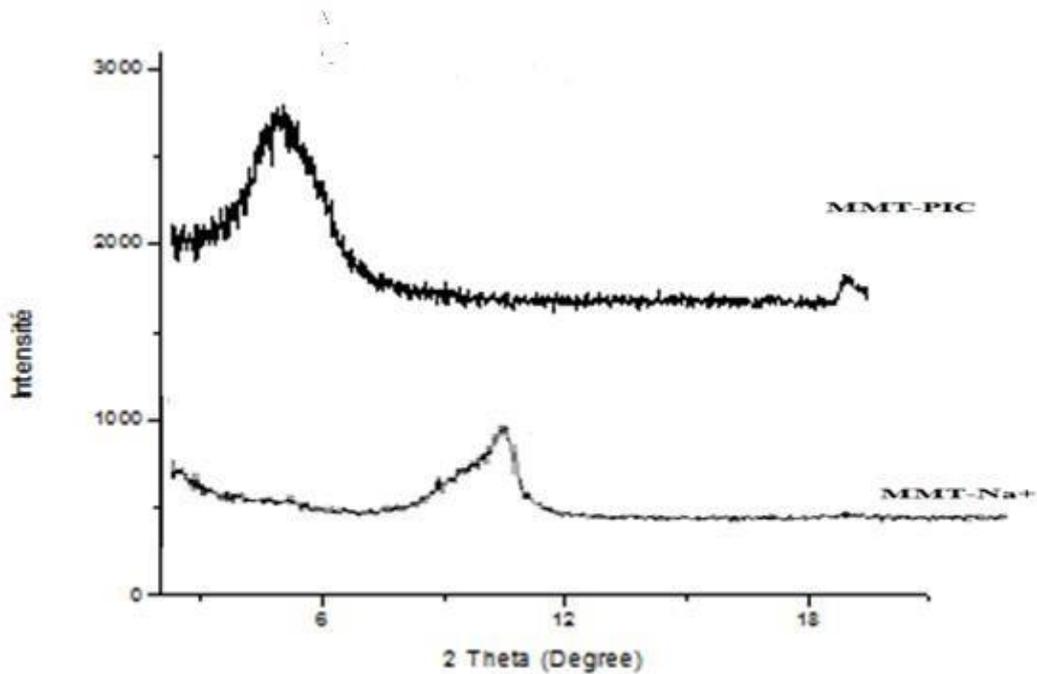


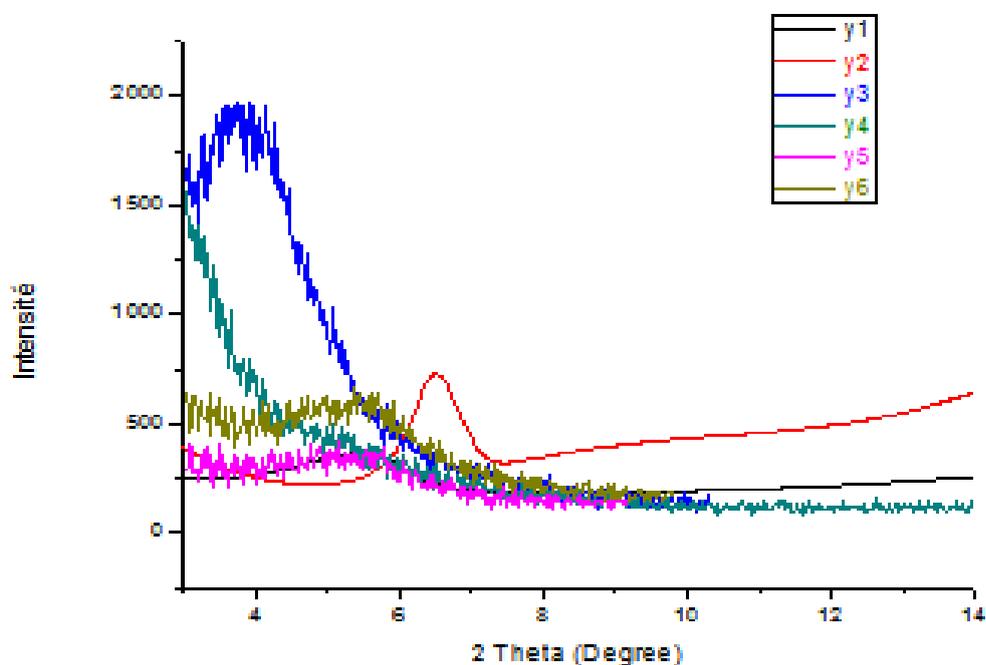
Figure07: Diffractogramme RX de MMT-Na⁺ et la MMT-PIC.

L'analyse par DRX permet d'avoir des informations sur le feuillet et l'espace interfeuillet de la montmorillonite [7,8].

une augmentation de la distance d_{001} entre les plans réticulaires passe de **11.98 Å** pour l'argile purifiée à **12.41 Å** dans celle intercalée par le sodium.

Pour le M-PIC, Le pic de réflexion basale à $2\theta = 5.57^\circ$, après intercalation du PIC dans l'argile, le diffractogramme a montré un décalage de la réflexion d_{001} à **15.93Å**, cette distance accrue est égale à la dimension de l'hydraté PIC.

La figure 08 présente les spectres DRX des nanocomposites: PANI/M-PIC, et les Poly (AN-co-PIC)/M-PIC à différente fraction.



La Figure08: Diffractogramme RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC à différentes fractions molaires.

y1:MMT-PIC/Aniline;y2:MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):50/50;y3:MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):20/80 ;y4: MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):80/20; y5: MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):60/40 ;y6: MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):40/60

Tableau05: Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées.

Les Composés	Les copolymères : Poly (AN-co-AAP)		
	(50-50)	(60-40)	(40-60)
Le pic maximum, 2θ max (deg)	6.49	5.42	5.53
Espace basal, $d_{(001)}$ (Å)	13.60	16.30	16

Les spectres DRX montrent l'augmentation de la distance interlamellaire des nanocomposites par rapport à celle trouvée pour la M-Na **12.41 Å** [9].

Les différents taux en monomères des poly(AN-co-AAP)/M-PIC provoquent un net

chapitre III

élargissement de la distance (d_{001}) avec une diminution de l'intensité des pics où le poly(AN-co-AAP): (60-40) présente la distance la plus élevée (**16.30 °A**), ce qui indique que l'augmentation de la distance favorise l'augmentation de la teneur en aniline et ce ceci nous a permis de conclure que les nanocomposites résolus présentent la morphologie intercalée.

Yoshimoto et al ont observé un changement similaire concernant les nanocomposites élaborés de la polyaniline avec la montmorillonite [9].

V.4 Etude de la conductivité

les échantillons sont dissous dans de la N-méthyl pyrrolidone, les résultats montrent que le nanocomposite de polyaniline a une bonne conductivité que le comolymère, les valeurs de conductivité des nanocomposites de M-PIC/Polyaniline et M-PIC /Poly(AN-co-AAP) sont présentés dans le tableau 06

Tableau 06 :Les valeurs de conductivité observées dans la M-PIC/Polyaniline et M-PIC/Poly (AN-co-AAP) :50/50

Les nanocomposites	Les valeurs de la conductivité
M-PIC /Polyaniline	0.0262mS/Cm
M-PIC /Poly(AN-co-AAP):50/50	0.0102mS/Cm

V.5. Eude par la Voltamétrie cyclique VC

Dans le cas du film MMT-PIC/PANI déposé (**Fig09**), le voltammogramme présente deux couples redox (E_{ox}/E_{red}), le premier signal redox plus faible à **(0,246/0,067V)** peut être relié aux transitions de l'état **leucoéméraldine** à l'**état émeraldine** [10][11]. Le deuxième signal apparaît et à **(0,556 V/0,344V)** attribué aux transitions de la forme émeraude à la forme **pérnigraniline** [12] .

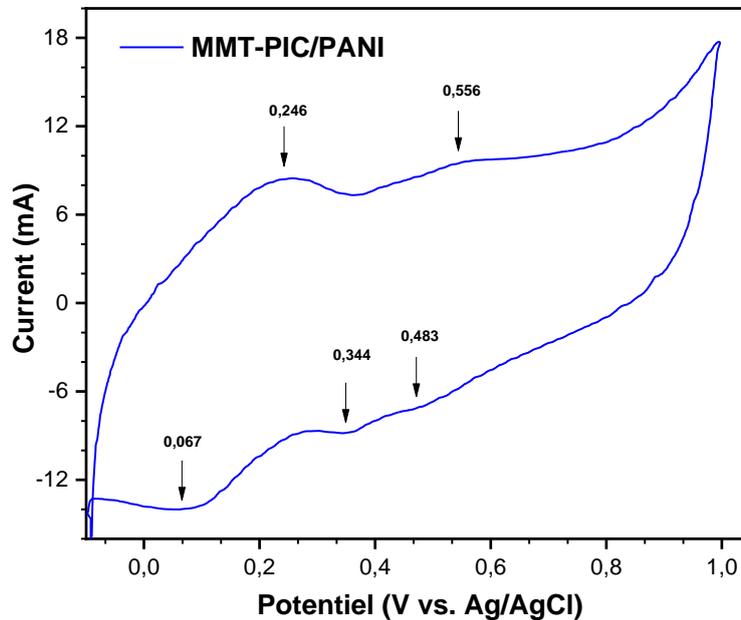


Figure09: Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/PANI

Le comportement électrochimique du nanocomposite à base de Poly(AAP) (**figure10**) montre deux pics anodiques et cathodiques assignés à **(0.265v/0.101v)** et à **(0.415v/0.346v)** liés aux formes de conversion de l'état réduit de **leucoéméraldine** à **l'éméraldine** et de **l'éméraldine** à l'oxydation forme **pérnigraniline** [12] [13]. Les données redox du Poly(AAP) sont décalées par rapport à celles du PANI du fait de la présence du groupement éthanone [13].

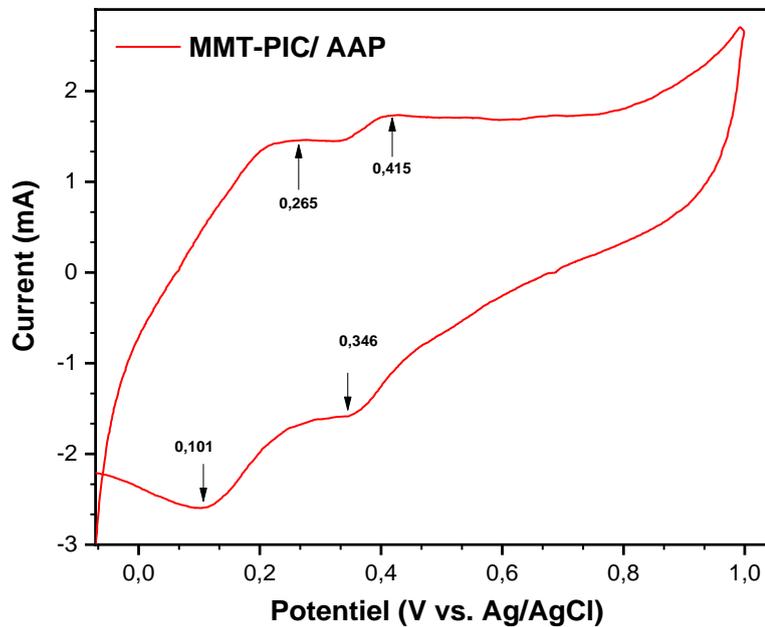


Figure10: Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/AAP.

En ce qui concerne les données de voltamétrie correspondant à l'électrode de travail revêtue de copolymère, le voltammogramme du poly (AAP-co-ANI) avec et sans argile (**Figure 11 et 12**) ressemble à une superposition des homopolymères poly (AAP) et PANI, un peu décalé des signaux redox du fait de l'environnement chimique (groupement éthanone) et du fait de la texture des nanocomposites collectés. Les états de transition sont observés aux couples redox (**0,121/0,090 V**), (**0,246/0,362 V**) et (**0,524/0,518 V**) dans le cas du Poly(AAP-co-ANI). Le MMT-PIC/Poly(AAP-co-An) montre deux points de couple redox à (**0,099/0,016 V**) et (**0,63/0,332V**) qui confirment leur activité électrique. En conclusion, on peut noter que tous les polymères et nanocomposites synthétisés font preuve d'une bonne réaction électrique ce qui ouvre un large domaine d'application notamment dans l'élaboration de dispositifs optoélectroniques.

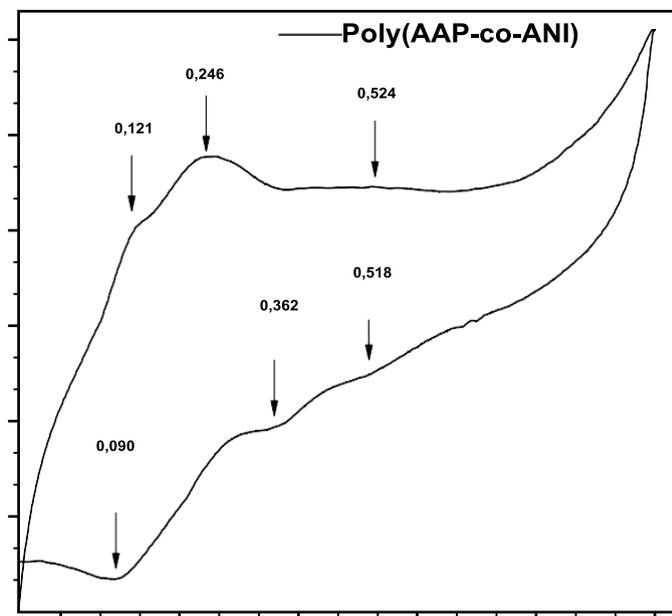


Figure 11: Voltammogramme cyclique de Poly(AAP-co-ANI).

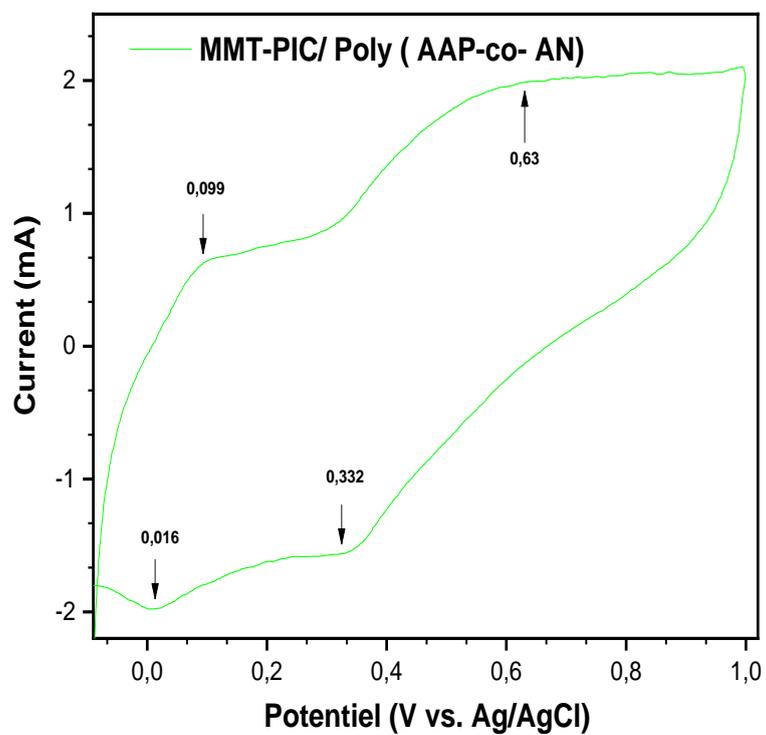


Figure 12 : Voltammogramme cyclique de MMT-PIC/Poly(AAP-co-ANI).

V.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)

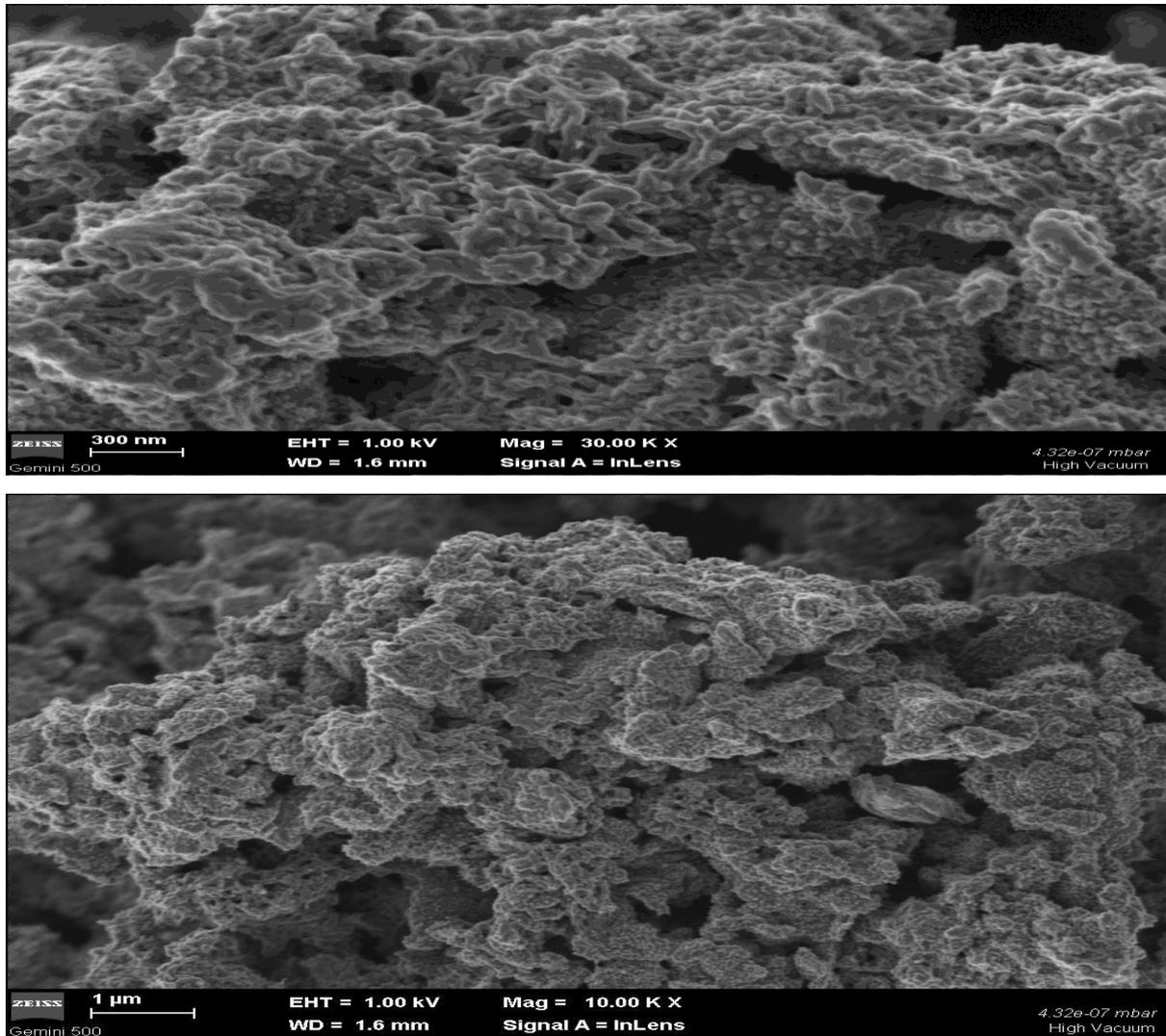


Figure13: Images SEM polyaniline / M-PIC

L'image du PPIC coulée au goutte à goutte montre des particules sphériques uniformes reliées par des nanofils/microfils (**Figure13**). Les images SEM de PPIC (polyaniline-polyhydroxy fer composite) ont préparé une morphologie core-shell à la plus faible concentration de PIC. Il est doté d'une densité électronique élevée et peut donc agir comme catalyseur et matrice lors de la polymérisation de l'aniline. Il forme une enveloppe PANI conductrice à l'extérieur de la particule magnétique. Ces nano/microsphères peuvent s'auto-assembler pour former une chaîne de

chapitre III

nano/microsphériques particules électromagnétiques de taille ~300 nm et 1, représentée dans l'encart de (**Figure13**) Il a été également observé à partir du MEB que ces nanosphères endurent bout/bord.

VI. Test de solubilité

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-AAP)/M-PIC- sont regroupés dans le **tableau07** .

Tableau 07.: Les tests de solubilité des nanocomposites (polymères/M-PIC).

Les solvants	AN	AAP	Les copolymères: Poly (AN-co AAP) /M-PIC				
			50/50	80/20	20/80	60/40	40/60
Ethanol	IS	S	IS	IS	IS	IS	IS
Toluène	S	S	S	S	S	S	S
NMP	S	S	S	S	S	S	S
DMSO	S	S	IS	IS	IS	IS	IS
L'eau	S	S	S	S	S	S	S
Acétone	S	S	S	S	S	S	S
Méthanol	IS	S	IS	IS	IS	IS	IS

VIII. Conclusion

En conclusion, un électromagnétique nanostructuré multifonctionnel composite poly (aniline-co aminoacétophénone) polyhydroxy fer-argile comprenant un système invité-hôte est préparé par émulsion in situ polymérisation de l'aniline et l' aminoacétophénone en présence de fer polyhydroxy argile intercalée ambiante.

Des Etudes de morphologie révèlent la formation de nanoparticules / microsphères incorporées dans les couches de l'argile intercalées qui sont englobées avec des réalisations de Poly (PANI-co-AAP). Ces matériaux électromagnétiques présentent une excellente conductivité électrique, magnétique raisonnables propriétés et une bonne

chapitre III

stabilité thermique et sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Ces propriétés attrayantes les rendent excellents candidats pour des applications technologiques très avancées dans le domaine des matériaux de blindage EMI, pour des capteurs chimiques, et ainsi de suite. Un futur résultat prospectif de ce travail est le développement de nanoparticules dispersibles dans l'eau, de taille uniforme particules avec d'excellentes propriétés électromagnétiques pour l'application dans des domaines tels que le blindage contre les interférences électromagnétiques, appareils et capteurs chimiques.

REFERENCES BEBLIOGRAPHIQUES

- [1]. V.L.Reena, C.Pavithran, V.Verma, and J.D.Sudha, *J.Phys.chem.B* 114, 2578 (2010).
- [2]. (a) Stubican, V.; Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 625. (b). (1961) Kanatzidis, M. G.; Wu, C. G.; Marcy, H. O.; DcGroot, D. C.; Kannewurf, C. R.; Kostikas, A. *AdV. Mater.* 2, 364. (c) He, H.; Frost, R. L.; Deng (1990).F.; Zhu, J.; Wen, X.; Yuan, P. *Clays Clay Miner.* 52, 350 (2004).
- [3]. (a) do Nascimento, G. M.; Constantino, V.R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* 2004, 37, 9373. (b) Chen, S. A.; Lee, H. T. *Macromolecules*, 28, 2858 (1995) .
- [4]. (a) do Nascimento, G. M.; Constantino, V.R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* 2004, 37, 9373. (b) Chen, S. A.; Lee, H. T. *Macromolecules*, 28, 2858 (1995).
- [5]. (a) Stubican, V.; Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1961, 44, 625. (b) Kanatzidis, M. G.; Wu, C. G.; Marcy, H. O.; DcGroot, D. C.; Kannewurf, C. R.; Kostikas, A. *AdV. Mater.* 1990, 2, 364. (c) He, H.; Frost, R. L.; Deng, F.; Zhu, J.; Wen, X.; Yuan, P. *Clays Clay Miner.* 52, 350 (2004).
- [6]. Palaniappan, S; Narayana, B. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, 2431 (1994).
- [7]. A. Yağcı, N.O. Pekmez, A. Yıldız, *Electrochim. Acta* 51, 2949 (2006).
- [8]. A. Yağcı, N.O. Pekmez, A. Yıldız, *Electrochim. Acta* 53, 2474 (2008).
- [9]. S. B. Kondawar, S. D. Bompilwar, V. S. Khati, S. R. Thakre, V. A. Tabhane, D. K. Burghate ; *Scholars Research Library*, 2 (1) p 247-253 (2010) .
- [10]. 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).
- [11]. N. F. Atta, A. Galal, and H. M. A. Amin, “Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of a Hybrid Electrode Composed of Polyaniline Encapsulated in Highly

Ordered TiO₂ Nanotubes Array,” *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, pp. 3610–3626 (2012) .

- [12]. A. Kenane *et al.*, “Science Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidine nanocomposites based on montmorillonite modified clay,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 184, p. 105395 (2020) .

[13].M. Khaldi, A. Benyoucef, C. Quijada, A. Yahiaoui, and E. Morallon, “Synthesis , Characterization and Conducting Properties of Nanocomposites of Intercalated 2-Aminophenol with Aniline in Sodium-Montmorillonite,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 24, pp. 267–274 (**2014**) .

Chapitre IV :

***préparation et propriété d'un système
tendre hybride inorganique-organique
poly(aniline-co-aminoacétophénone)
Argile CTAB polyhydroxy composite
de fer.***

I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à synthétiser des nanocomposites par la macrocation de fer (PIC) et par la Montmorillonite sodé modifiée en CTAB :MMT-PIC CTAB par la polymérisation in situ de l'aniline et aminoacétophénone avec une réaction d'oxydation chimique en présence de persulfate d'ammonium.

Nous exposons les caractérisations des nanocomposites synthétisés par la spectroscopie infra rouge (IR), l'UV visible ,la diffraction des rayon X (DRX) et les tests de la solubilité.

II. Caractérisation de matériaux électromagnétiques nanostructurés multifonctionnels :

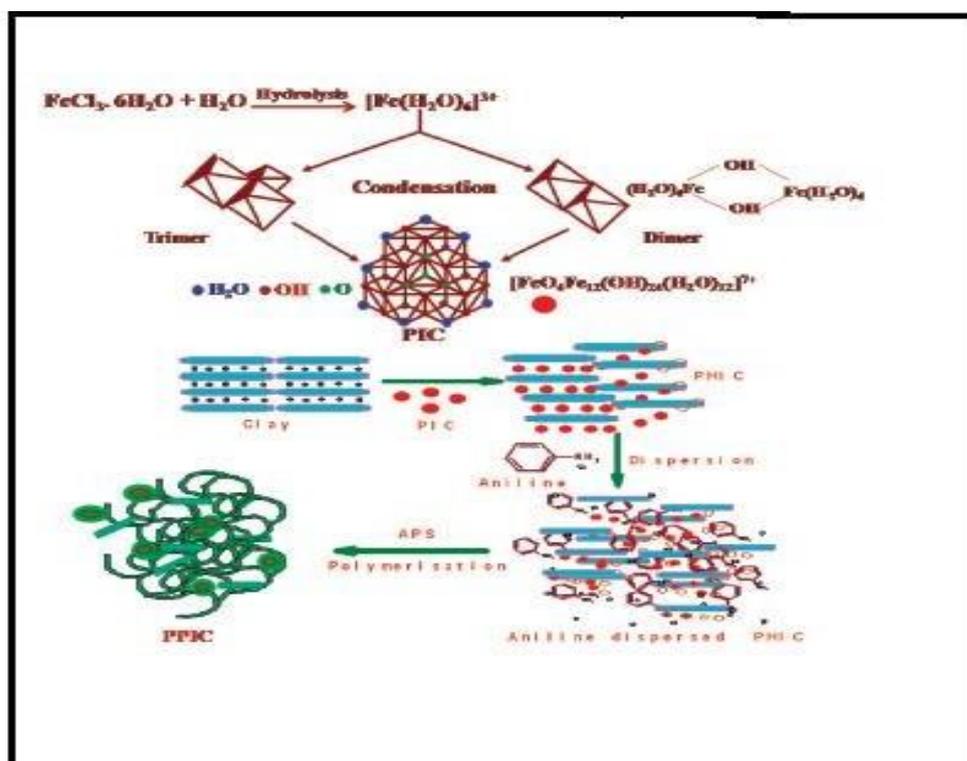


Figure 01 : Préparation de PIC et de matériaux électromagnétiques nanostructurés multifonctionnels [1].

III- synthèse de la MMT-PIC-CTAB/Aniline et MMT-PIC-CTAB/POLY(Aniline-co- Aminoacétophénone)

III.1 Synthèse de PIC:

Une quantité de FeCl₃.6H₂O (0.2M) a été dissoute dans du HCl (0.1M) et agitée vigoureusement à une température ambiante auquel on ajoute le Na₂CO₃ anhydre.

III.2 Modification de l'argile:

Une quantité d'argile dans 25 ml d'eau a été ajoutée à une solution de (0.2M) de PIC. Le mélange réactionnel a été agité et ensuite séché, broyé tamisé, les nanocomposites sodique ont été synthétisés par voie in-situ.

III.3 Modification de l'argile organophile : Loïc LEPLUART:

Nous avons préparé notre montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart [2].

III.4 Synthèse des nanocomposites MMT-PIC-CTAB /Poly(aniline-co-aminoacétophénone)

On dilue 1 ml de HCl dans 100ml d'eau distillé à 80 C°, après 15 min d'agitation on ajoute 0.01mol de CTAB d'une quantité de 3,64g et 5g de MMT-PIC et on laisse la réaction sous agitation pendant 2h.

On filtre le produit obtenu et on fait un lavement par l'eau distillé chauffé à 80C° (8 fois), après on le fait avec (eau+éthanol) à 60 C°.

Tableau01 : regroupe les conditions des *nanocomposites polymères conducteurs MMT-PIC-CTAB /Aniline*.

<i>Argile</i>	<i>Aniline</i>	<i>Persulfate d'ammonium</i>	<i>Solvant</i>	<i>Température</i>	<i>temps</i>
0.5 g	0.01 M	0.012 M	L'eau distillé	5	6h

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

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

m₂ : Masse des nanocomposites.

m₀ : Masse des monomères : Aniline et ou aminoacétophénone.

m₁ : Masse de la charge.

CHAPITRE IV

Tableau02 : regroupe les conditions de la synthèse des *nanocomposites: polymères conducteurs MMT-PIC-CTAB /Aniline*

<i>Argile</i>	<i>Aniline</i>	<i>aminoacétophénone</i>	<i>APS</i>	<i>Solvant</i>	<i>T</i>	<i>t</i>
0.25g	0.5g (0.0054mol)	0.73g (0.0054mol)	2.85g (0.012mol)	50mlpour l'aniline et 100ml pour aap	5C°	6h

Tableau03: Les rendements des nanocomposites obtenu à base d'aniline, la aminoacétophénone/MMT-PIC -CTAB et leurs copolymères renforcés par l'argile organophile Modifiée

Produits	Rendements(%)
MMT-PIC-CTAB/Aniline	79
MMT-PIC-CTAB/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(50-50)	50
MMT-PIC-CTAB/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(20 -80)	43
MMT-PIC-CTAB/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(80 -20)	89
MMT-PIC-CTAB/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(60 -40)	73
MMT-PIC-CTAB/Pol(Aniline-co-Aminoacétpphénone):(40-60)	69

IV. Caractérisation des nanocomposites (MMT-PIC-CTAB/ polymère)

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

IV. 1. Etude par IR

*Les spectres FT-IR (**Figure02**) présentent des bandes d'absorption s'étalant de 500 à 4500 cm^{-1} de la M- PIC et M-PIC-CTAB.

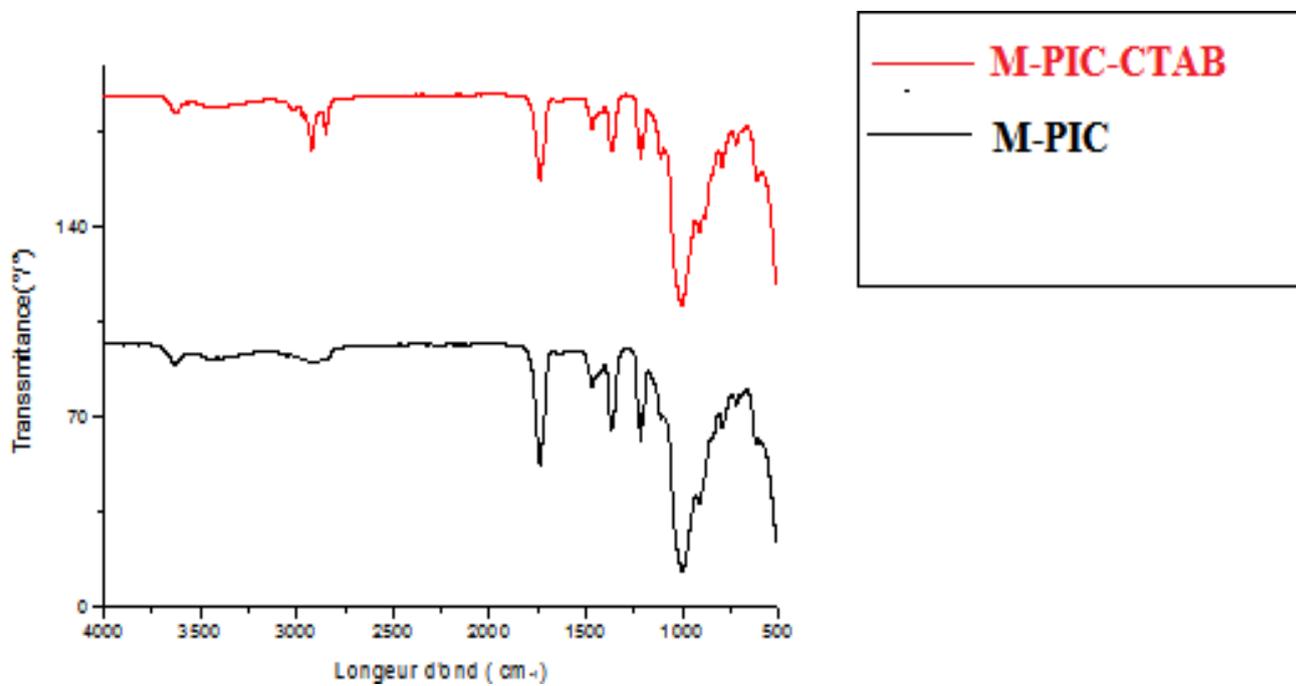


Figure02: spectre infrarouge de M-PIC et la M-PIC-CTAB.

Les bandes caractéristiques de la Montmorillonite apparaissent dans les deux spectres, un pic correspondant à l'allongement vibratoire des groupes OH de la couche octaédrique est observé à 3620 cm^{-1} .

De nouvelles bandes d'absorption à environ 2923 et 2848 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de fréquence des groupements des chaînes alkyles ($-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$) pour le M-PIC-CTAB

Les spectres FT-IR (**Figure03**) font apparaître les différentes bandes d'absorptions résultantes de la formation des nanocomposites: polymères conducteurs/MMT-PIC-

CTAB.

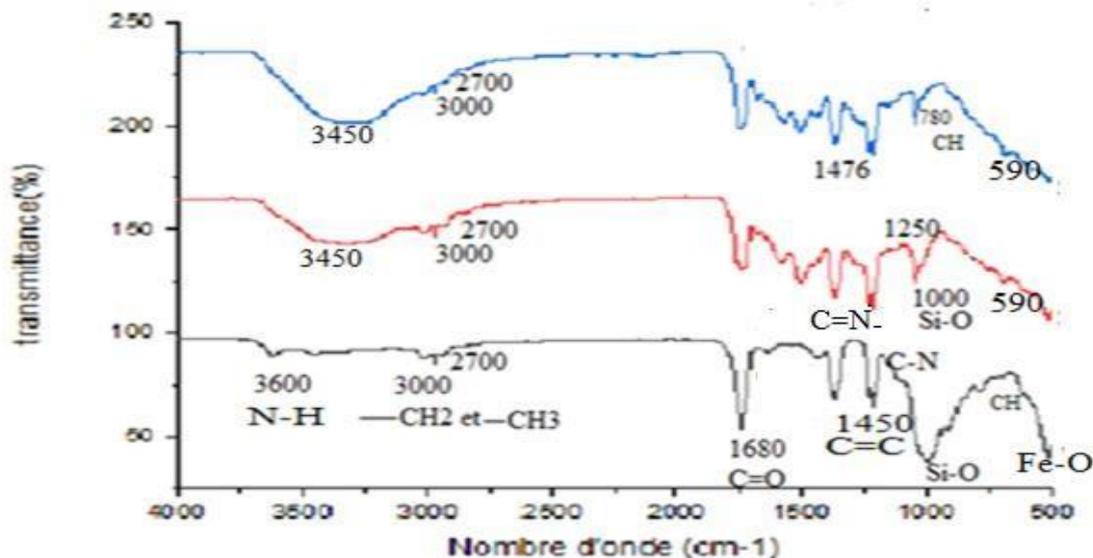


Figure03 : Spectre infrarouge de **1)M-PIC-CTAB.1** et les nanocomposites, **2)MMT-PIC-CTAB/ Polyaniline** , **3)MMT-PIC-MCTAB- Poly (AN-co-AAP): (50-50)**

Nous interprétons les spectres FT-IR de **la figureIV.3** par la présence d'une bande large de déformation entre 3450 et 3600 cm^{-1} de la liaison N-H.

Le pic supplémentaire par rapport à la Montmorillonite-CTAB à 590 cm^{-1} , correspondant à Fe-O. Les pics d'absorption à environ 1450 cm^{-1} observés dans le MMT-PIC-CTAB /PANI et le Poly (PANI-co-AAP)/MMT-PIC-CTAB sont attribués respectivement au C = C du quinoïde et du benzénoïde .

Le pic à 1250 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-N de l'amine aromatique secondaire présente dans PANI/MMT-PIC-CTAB.

Le pic à 780-790 cm^{-1} est attribué à la déformation hors plan de C-H dans le cycle 1,4-disubstitué benzène. Le pic à 1550 cm^{-1} correspondant à C=N-.

Les bandes caractéristiques en FTIR correspondant à Montmorillonite- Na^+ sont de 1000 cm^{-1} et sont attribuées à l'étirement Si-O.

CHAPITRE IV

Les bandes d'absorption observées entre 1680 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration en extension et en flexion du groupe $\text{C}=\text{O}$ dans le monomère fonctionnel de l'aminocétophénone.

Les pics à 2700 et 3000 cm^{-1} sont attribués dans le MMT-PIC-CTAB, MMT-PIC-CTAB/PANI et MMT-PIC-CTAB Poly (AN-co-AAP): 50/50 correspond au $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$

Tableau04: Attribution des principales bandes d'absorption des Polymères conducteurs/M-PIC-CTAB

Les fonctions caractérisés	MMT-PIC-CTAB	MMT-PIC-CTAB/PANI	Poly(PANI-co-AAP)/MMT-PIC-CTAB: 50/50
-N-H	3450	3450	3600
-C=N	/	1550	1550
-C=C	/	1450	1450
-C-N	/	1250	1250
-C-H	780	790	780
-C=O	/	/	1680
-CH ₂ - et -CH ₃	3000-2700	3000-2700	3000-2700
FeO	590	590	590
Si-O-	1000	1000	1000

IV.2. Etude par UV

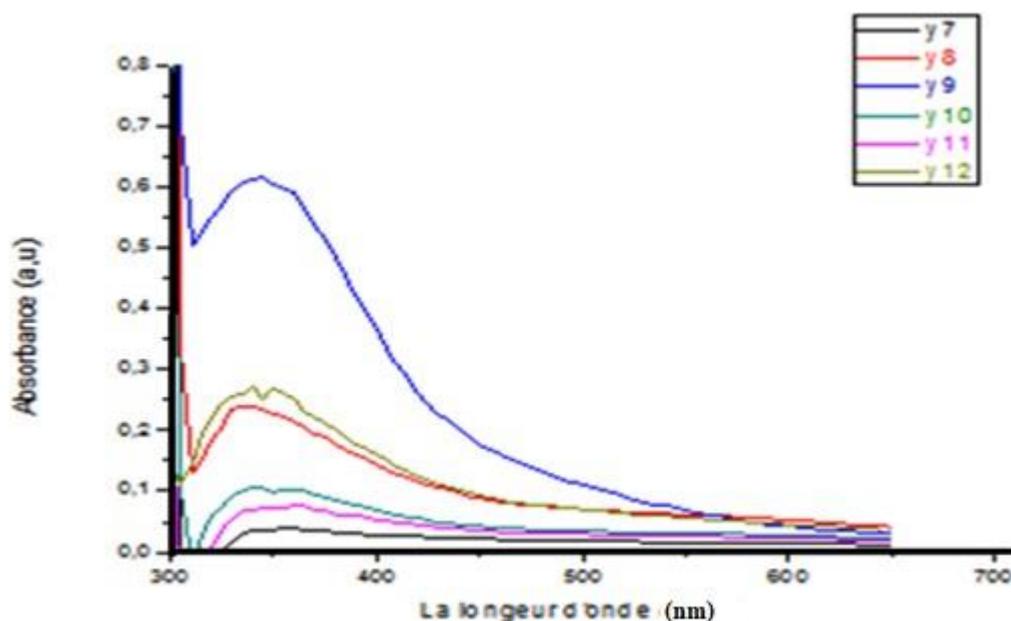


Figure04 : les spectre UV visibles des polymères conducteurs nonocomposites M-PIC-CTAB.

y7:MMT-PIC-CTAB/PANI ; **y8**:MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):50/50; **y9**: MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):20/80; **y10**: MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):80 /20 ; **y11**: MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):60/40; **y12**: MMT-PIC-CTAB/Poly(PANI-co-AAP):40/60

Les bandes d'absorptions qui se trouvent à **340 nm** pour la PANI/MM-PIC et entre **420** et **480 nm** pour les copolymères sont liés à la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides.

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

Une bande d'une faible intensité est située entre **520 nm** et **580 nm** de la transition $n-\pi^*$ des groupes quinoide.

IV.3. Etude DRX

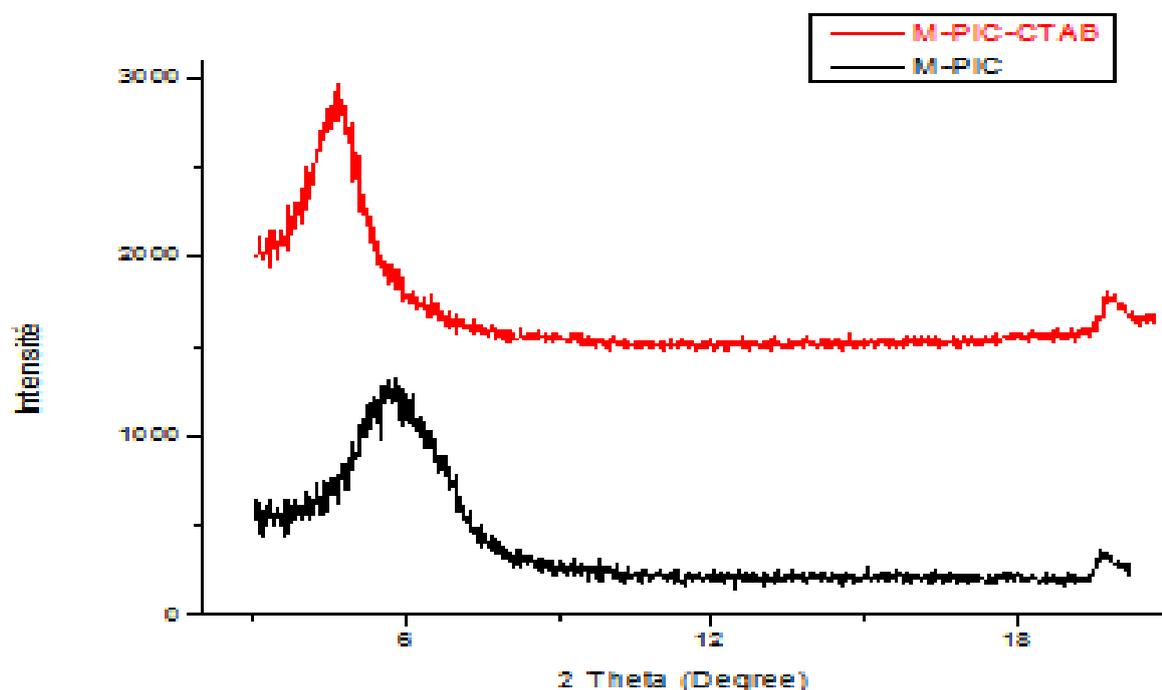
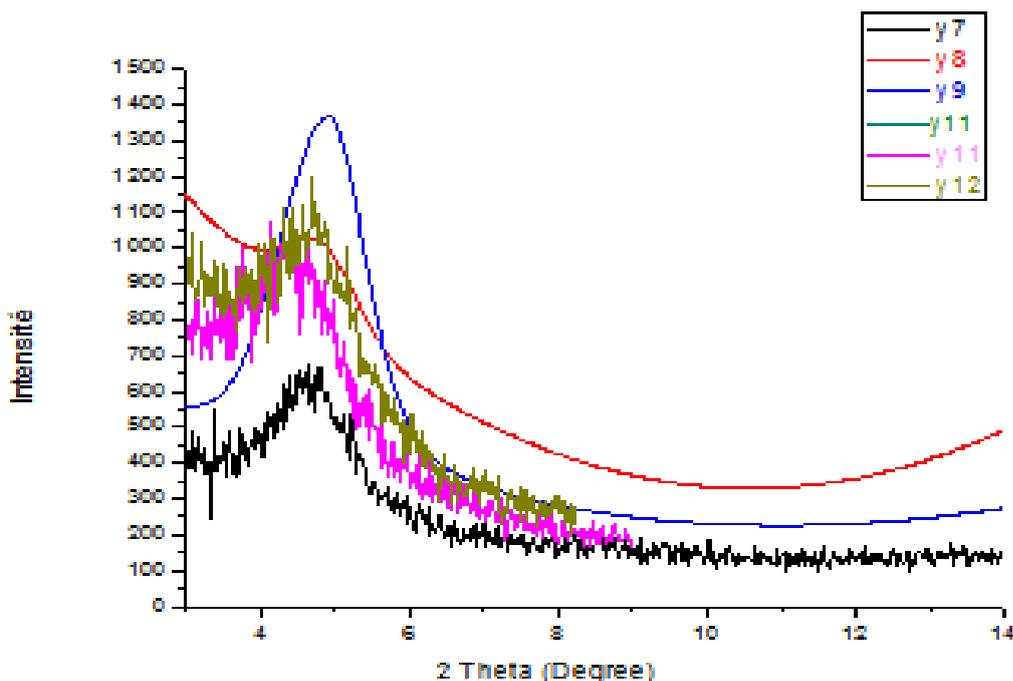


Figure 05: Diffractogrammes RX de MMT-PIC et la MMT-PIC-CTAB

L'intercalation du PIC dans l'espace intercalaire de MMT- Na^+ est mis en évidence par un net déplacement de la réflexion attribuée de $2\theta = 7,42^\circ$ à $5,57^\circ$ en avant à une légère augmentation de la distance d_{001} entre les plans réticulaires de $d = 12,41$ à $15,93 \text{ \AA}$ après traitement au PIC. Ce rehaussement de la distance intercouche $\Delta d = 3,52$ est égal à la dimension du PIC hydraté.

Les études comparatives entre MMT-PIC-CTAB et le MMT-PIC démontrent une diminution de la réflexion basale de $2\theta = 5,57^\circ$ à $4,69^\circ$ et une distance $d = 19,4 \text{ \AA}$. Cette augmentation de l'espacement basal et le décalage de 2θ est probablement dû au fait que le volume du tensioactif CTAB est supérieur à celui de PIC polycation. Il indique que le tensioactif CTAB a été inséré avec succès dans l'intercalaire Montmorillonite.



La Figure06: Diffractogrammes RX des nanocomposites polymères conducteurs/M-PIC à différentes fractions molaires.

y7:MMT-PIC-CTAB/Aniline;**y8:**MMT-PIC-TAB/poly(PANI-co-AAP):50/50;**y9:**MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):20/80 ;**y10:** MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):80/20; **y11:** MMT-PIC-CTAB/poly(ANI-co-AAP):60/40 ;**y12:** MMT-PIC/poly(ANI-co-AAP):40/60

Tableau 05 : Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001})

Les Composés	Les copolymères : Poly (AN-co-AAP)		
	(50-50)	(60-40)	(40-60)
Le pic maximum, 2θ max (deg)	4.84	4.66	4.64
Espace basale, $d_{(001)}$ (Å)	18.25	18.96	18.24

Les différents taux en monomères des poly(AN-co-AAP)/M-Na provoquent un net élargissement de la distance (d_{001}) avec une diminution de l'intensité des pics où le poly (AN-co-AAP): (60-40) présente la distance la plus élevée (**18.96°A**) , ce qui indique que l'augmentation de la distance favorise l'augmentation de la teneur en aniline,

CHAPITRE IV

ce qui nous a permis de conclure que les nanocomposites résolus présente la morphologie intercalée.

V. Test de solubilité

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les poly (AN-co-AAP)/M-CTAB sont regroupés dans le **tableau06**.

Tableau06: Les tests de solubilité des nanocomposites (polymères/M-CTAB-PIC).

Les solvants	AN	AAP	Les copolymères: Poly(AN-co-AAP)/M-PIC				
			50/50	80/20	20/80	60/40	40/60
Ethanol	IS	S	IS	IS	IS	IS	IS
Toluène	S	S	S	S	S	S	S
NMP	S	S	S	S	S	S	S
DMSO	S	S	S	S	S	S	S
L'eau	S	S	S	S	S	S	S
Acétone	S	S	S	S	S	S	S
Méthanol	IS	S	IS	IS	IS	IS	IS

VI.CONCLUSION:

L'organoargile modifié obtenu en utilisant un tensioactif: Le CTAB était bien préparé, caractérisé et utilisé comme charges pour la préparation des nanocomposites.

L'analyse FTIR confirme l'intercalation des ions cetyltriméthylammonium dans les couches intermédiaires de Montmorillonite- Na^+ par l'aspect sur $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ et absence de pic d'absorption correspondant aux groupes OH de présences d'eau dans les galeries de montmorillonite. Ce résultat a été confirmé par analyse DRX.

Référence bibliographiques

[1]. V.L.Reena, C.Pavithran, V.Verma, and J.D.Sudha, J.Phys.chem.B 114, 2578 (2010).

[2]. Lepluart Loïc, Nanocomposites, epoxydes, amine, montmorillonite: Role of Interactions on The formation, Morphology at Different Levels of Scale and Mechanical Properties of the Networks/p hD/National Institute of APPLIED Sciences Lyon (2002).

Partie expérimentale

***MATERIELS ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES***

MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Introduction

Dans cette partie nous exposerons les techniques expérimentales qui ont permis de soutenir notre démarche.

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

Ensuite, une description générale des différentes techniques d'analyse utilisées dans la caractérisation des produits tel que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge (FT-IR), la voltamétrie cyclique (VC), la spectroscopie ultra-violet (UV), et la spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX) ; La microscopie électronique à balayage (MEB).

I. 1. Matériaux

1. 1. Les matrices

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

Formule chimique : $C_6H_5NH_2$

Masse molaire : $93,1265 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

T^0 ébullition : $184 \text{ }^\circ\text{C}$

T^0 fusion : $-6 \text{ }^\circ\text{C}$

2)Aminoacétophénone: Connue également sous les noms O-Acetylaniline est un composé organique aromatique d'une couleur jaune à marron

Formule chimique : C_8H_9NO

Masse molaire : $135.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

T^0 ébullition : $289\text{-}291^\circ\text{C}$

T^0 fusion : $94\text{-}98^\circ\text{C}$

3) L'oxydant : Persulfate d'ammonium

Formule chimique : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Masse molaire : $228,202 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Les charges

4) L'argile utilisée est une Montmorillonite naturelle de couleur blanche prélevées du gisement de hammam bouhrara (Maghnia) qui est situé au Nord-ouest de l'Algérie.

Les produits utilisés pour la modification de l'argile :

Le cétyl triméthyl amine bromide :. est un composé organique de formule chimique $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$.

Formule chimique : CTAB

Masse molaire: $364,447 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le Chlorure de sodium: Utilisé pour la mise en forme sodique de l'argile par l'échange cationique.

Formule chimique : NaCl

Masse molaire : $58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.2 Les solvants

Afin d'étudier la solubilité des produits synthétisés , une série de tests de solubilité a été faite en utilisant divers solvants tel que : le toluène : (C_7H_8) , l'éthanol: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$, le dichloromethane: (CH_2Cl_2) , le chloroforme : (CHCl_3) , le diméthylsulfoxyde: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})$, le N-méthyl pyrrolydone : $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})$, le methanol (CH_2OH) et l'acétone : $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$.

- L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions est obtenue d'une Gesellschaft fur labortechnikmbH (D-309 38 Burgwedel).

II. Protocole expérimental

II. 1. Modification de l'argile

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

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

II.2. Purification de l'argile

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

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

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

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

II.3. Préparation de la montmorillonite sodique

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence sur la

dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facile.

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

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

Les ions de sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau : 10 g de la montmorillonite purifiée sont dispersées dans 100 ml d'une solution de NaCl (0.5 N), mis sous agitation magnétique et portés à température de 25°C durant 24 heures. Le mélange est filtré et lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO₃ [2,3], elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

II.4. Préparation de montmorillonite organophile M-CTAB

On va diluer 1 ml de HCl dans 100 ml d'eau distillée à 80°C après 15 min d'agitation, on ajoute 0.01 mol de CTAB (3.64g) et on laisse le mélange sous agitation pendant 2h.

Le produit obtenu filtré lavé et séché à température 80°C.

III. La synthèse des nanocomposites :

1^{ère} partie

Dans un ballon de 100 ml on a synthétisé la polyaniline, l' aminoacétophénone et les Poly (Aniline-co-Aminoacétophénone) dans une concentration de 0,022 M dopés par 0,5g de charge :(M-CTAB) et d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈: (0,022M) dont le rapport molaire égale à 1:1. Le tout est soumis sous agitation pendant 24 h à une température de 25 °C par une polymérisation in situ.

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

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

2ième et 3 ième partie

Modification de l'argile

Une quantité de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2M) a été dissoute dans de l'acide chloridrique HCl (0.1M) et agitée vigoureusement à une température ambiante à laquelle on ajoute le Na_2CO_3 anhydre. Une quantité d'argile dans 25 ml d'eau a été ajoutée à une solution de (0.2M) de PIC.

Le mélange réactionnel a été agité ensuite séché ,broyé et tamisé.

Nous avons préparé notre Montmorillonite modifiée selon le protocole de Loïc Lepluart [4]

Les nanocomposites / M-PIC et nanocomposites M-PIC –CTAB ont été synthétisés par voie in-situ.

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

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

IV. Test de solubilité

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

V. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisée

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

V.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

➤ Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (**figure01**).

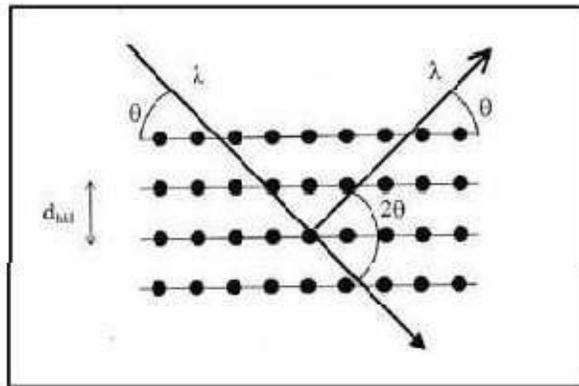


Figure 01 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

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

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

Où

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

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

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$)

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

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ qui forme avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [5].

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

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

Dans le cadre de notre étude, le diffractomètre utilisé est de marque (Philips, modèle PW 1830) il permet le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,45 \text{ \AA}$). L'analyse se fait en plusieurs heures pour couvrir une gamme angulaire allant de 0 à 100° (2θ).

Elle a été réalisée au laboratoire de chimie des matériaux (LCOMM) à Mascara.

V. 2. La spectrophotométrie infra rouge (IR)

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

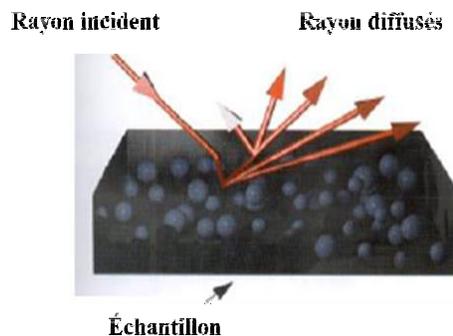


Figure02 : Réflexion diffuse d'un rayonnement infrarouge incident sur la surface de l'échantillon.

Cette technique permet de détecter les types de liaisons chimiques présentes dans un échantillon sous forme de poudre. Sa composition chimique peut en effet être évaluée par l'intermédiaire de vibrations associées à des fonctions chimiques précises

qui apparaissent sur le spectre FT-IR. Ainsi la spectroscopie infrarouge apparait comme une technique bien adaptée à l'étude des silices nanostructurées.

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

V. 3. La voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique qui est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures chimiques à l'interface de l'électrode [6,7].

Dans cette étude, une cellule électrochimique conventionnelle avec un circuit à trois électrodes (l'électrode de référence, la contre-électrode et l'électrode de travail étaient respectivement un Ag/AgCl, une feuille de platine et du graphite) a été utilisée pour vérifier l'activité électrique des matériaux synthétisés. Tous les échantillons ont été dissous à l'aide d'acétone.

Par la méthode de coulée en goutte, un film mince de nanocomposite a été déposé sur une électrode de travail en graphite.

Après l'évaporation du solvant acétone à température ambiante, l'électrode de travail revêtue de polymère a été ajoutée dans la cellule électrochimique. Le système a été cyclé entre -0,1 et 1 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s dans un milieu électrolytique HClO_4 1M.

L'analyse a été réalisée à l'institut des matériaux à l'université Mustapha Stambouli de Mascara .

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

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel

groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

La **Figure 03** présente le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre.

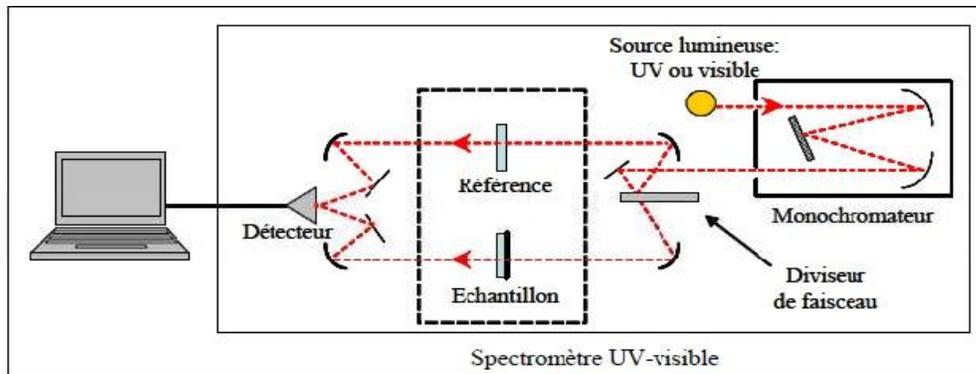


Figure03 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.

➤ Principe

Dans ce spectromètre, deux lampes : une lampe au deutérium pour l'UV (200- 340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm) sont utilisées pour balayer la gamme spectrale de l'UV au visible. Le rôle du monochromateur est d'extraire d'un rayonnement polychromatique émis par la source un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est modulée par rotation du réseau de diffraction. Le faisceau à la sortie du monochromateur est alors divisé en deux de même intensité, l'un traversant la référence (I_0) et l'autre l'échantillon (I). Le détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal optique en signal électrique qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Les spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ($\log I_0/I$) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm) [8].

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

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

Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes. Ces interactions conduisent à la réorganisation interne des électrons, responsables de l'émission d'un rayonnement caractéristique, qui va permettre d'identifier les atomes étudiés (aspect qualitatif).

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

.V .6. La microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons monocinétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon qui génère des particules et des rayonnements et permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie et la composition chimique. Dans un MEB, on s'intéresse principalement aux électrons secondaires, aux électrons rétrodiffusés et aux rayons X (**Figure 04**) [9].

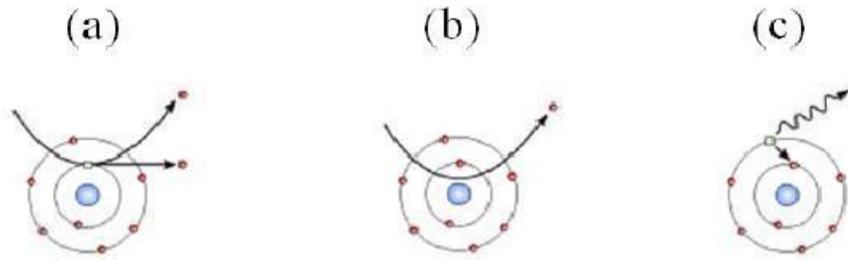


Figure04: Présentation des interactions électrons-matière : électrons secondaires (a), électrons rétrodiffusés (b) et rayons X (c) [10, 11].

- Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron qui peut être lié à l'atome (choc inélastique), provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé « électron secondaire » (Secondary Electron) et donne une information topographique de l'échantillon (**Figure04: a**).
- Les « électrons rétrodiffusés » (Back Scattered Electron) sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent ainsi une information qualitative sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon : plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale (**Figure04: b**).
- Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut également être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X : un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition (**Figure04: c**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] . M. Aldissi, Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1, 24; (1989).
- [2] .L. Baouni. Etude des defaults d'irradiation induites par implantation ionique de SB dans Si, These de magister en physique. Université de mentouri Constantine ; (2009).
- [3].V.K.Milind,V. A. Kasi, R. Marimuthu, U. P. Mulik. Journal of Materials Science: Materials in electronics. 15. 781-785 (2004).
- [4].Lepluart Loïc, Nanocomposites, epoxydes, amine, montmorillonite: Role of Interactions on The formation, Morphology at Different Levels of Scale and Mchanical Properties of the Networks/p hD/National Institue of APPLIED Scienses Lyon; (2002).
- [5].F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu.T. Z. Fahidy. J.Phys.D Appl.Phy; 31 (1998).
- [6].A.M. Anghel. Thèse de doctorat. Université du Québec (2009).
- [7].A. Zahhaf. Thèse de doctorat. Université de Sidi Bel Abbès (2012).
- [8]. P. Miles : Opt. Eng. 15 (5) : 451–459 (1976).
- [9] .H. Paqueton et J. Ruste, Microscopie électronique à balayage : principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur. P 865v2: p. 1-16.
- [10].J.L Martin et A. George, Traité des matériaux: Tome 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. p. 3-14 (1998).
- [11].J. Ghanbaja, Microscopie Electronique en Transmission et à Balayage, Cours de l'Ecole Doctorale EMMA, Faculté des Sciences de Nancy - Université (2009).

Conclusion Générale

La finalité de notre étude était de caractériser la structure fine des nanocomposites obtenus par différents renforts : la montmorillonite sodique ,la montmorillonite CTAB, la préparation et la propriété d'un système tendre hybride inorganique-organique polyaniline Argile CTAB et sodique polyhydroxy de fer composite conducteur à savoir la polyaniline et le poly aminoacétophénone dans le but d'étudier l'influence des conditions d'extrusion sur la structure des matériaux et d'améliorer la solubilité de la polyaniline qui est étroitement liée aux interactions entre les différents constituants du mélange de départ.

L'organoargile modifié obtenu en utilisant un tensioactif: Le CTAB était bien préparé, caractérisé et utilisé comme charges pour la préparation de nanocomposites.

L'analyse FTIR confirme l'intercalation des ions cétyltriméthylammonium dans les couches intermédiaires de Montmorillonite- Na^+ par l'aspect sur $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$.

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

Les nanocomposites renforcés par le polyhydroxy de fer ont un bon rendement par rapport à celles renforcés par l'argile sodique ou par l'argile CTAB .

Des Etudes de morphologie révèlent la formation de nanoparticules / microsphères incorporées dans les couches de l'argile intercalées qui sont englobées avec des réalisations de Poly (PANI-co-AAP). Ces matériaux électromagnétiques présentent une excellente conductivité électrique, magnétique raisonnable et une bonne stabilité thermique qui sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Ces propriétés attrayantes les rendent excellents candidats pour des applications

Conclusion générale

technologiques très avancées dans le domaine des matériaux de blindage EMI, des capteurs chimiques, et ainsi de suite.

D'après les diagrammes des rayons X nous avons pu montrer l'incorporation des matrices dans l'édifice lamellaire et la formation d'une structure principalement intercalé pour les nanocomposites à charge montmorillonite sodique et CTAB. En ce qui concerne la solubilité de la polyaniline elle est améliorée dans certains solvants de sa copolymérisation avec aminoacétophénone ce qui facilite sa mise en forme.

En conclusion, un électromagnétique nanostructuré multifonctionnel composite poly (aniline-co aminoacétophénone) polyhydroxy fer-argile comprenant un système invité-hôte est préparé par émulsion in situ polymérisation de l'aniline et l' aminoacétophénone en présence de fer polyhydroxy argile intercalée.

Un futur résultat prospectif de ce travail est le développement de nanoparticules dispersibles dans l'eau, de taille uniforme particules avec d'excellentes propriétés électromagnétiques pour l'application dans des domaines tels que le blindage contre les interférences électromagnétiques, appareils et capteurs chimiques.

L'ensemble des résultats obtenus, des interprétations et des interrogations suscitées par les travaux présentés dans ce manuscrit montre la réactivité de l'aniline qui laisse entrevoir de multiples perspectives. La formulation des nanocomposites d'argiles lamellaire ou d'oxyde métallique à matrice polymères conducteurs fait une partie significative au niveau d'intercalation qui va permettre une amélioration de certaines propriétés.

Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'étendre le domaine d'application pour faciliter leurs mises en oeuvre.