
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran



Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Génie des Matériaux

***Thèse en Vue d'obtention du Diplôme de
Doctorat Es Sciences***

Spécialité : Chimie

Option : Génie des Matériaux

Présentée Par

HATTAB Youcef

Intitulée :

**Etude de l'évolution des propriétés électriques
et thermiques de nanocomposites polymères-
Argiles en milieux agressifs**

Soutenue devant le jury composé de :

Président :	Mr. Bettahar Nouredine	Professeur	USTO MB
Rapporteur :	Mme. Benharrats Nassira	Professeur	USTO MB
Examineur :	Mme. Mohamedi Ourida	Professeur	U. Blida1
Examineur :	Mr. Bouhellal Said	Professeur	U. Sétif1
Examineur :	Mr. Ould Kada Seghier	Professeur	U. Oran Es-Senia

Dédicaces

Comment parler de moi, de mon travail sans parler de vous,

- **Mes parents** je vous dois tant. Vous avez construit L'univers dans lequel je vis, il y a tant de chaleur dans la bonté de vos cours, Vous êtes une étoile dans ma vie. C'est grâce à vous que ma vie ne connaît pas de grands remous. C'est pour cette raison que je commence en vous remerciant.

- **mes frères,** L'amour dans La famille quelle belle richesse, c'est un trésor à partager sans cesse. Chaque jour devrait comprendre de sa tendresse, des paroles douces qui coulent sans cesse.

B. Nassira, Vous étiez ma mère et vous le serez. Si un jour J'accomplis des choses Je sais que c'est sur vous qu'il faudra que vous pose les lauriers si un jour ils me sont décernés, parce que c'est grâce à vous que j'aurai tous les mérites. Il n'y a aucun mot qui suffit pour vous dire Merci...

- *A tout ce que j'ai de plus cher, ma famille*

A la mémoire de ma mère, mon rayon de soleil

Remerciements

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la patience et la bonté de pouvoir terminer cette thèse.

Je remercie mes parents et ma famille pour leur affection et leur soutien tout au long de mes années d'études.

Cette étude a été effectuée au sein du laboratoire Physique des Plasmas, matériaux conducteurs et leurs applications. (L.P.P.M.C.A). J'exprime ma profonde gratitude à Mme Benharrats Nassira, Professeur à l'U.S.T.O, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, ma initié à la recherche puis guidé dans mes travaux avec une disponibilité et une ferveur de chaque instant.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Bettahar Noureddine qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Mme Mohamedi Ourida et Mr Ould Kada Seghier pour avoir bien voulu examiner mon manuscrit et siéger à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Mr bouhellal said d'avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse et de se déplacer pour assister à ma soutenance.

J'exprime ma sympathie à tous mes amis (es) sans citer de nom, ils (elles) se reconnaîtront.

Mon dernier mot reviendra aux membres de laboratoire avec qui j'ai passé d'agréables moments ;

Que tous ceux que j'ai cités, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Table de matière

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I- POLYMERES GENERALITES	
I.1 Introduction	8
I.2 Classification des polymères	8
I.3 Propriétés caractéristiques des polymères	9
CHAPITRE I -Part A- : Les polymères téléchéliques, le polytétrahydrofurane (PTHF).	
I.1 Les Polymères téléchéliques	11
I.2 Polymérisation cationique par ouverture de cycle du Tetrahydrofurane	11
I.2.1 Les acides de Lewis	12
I.2.2 Les acides protiques	12
I.3 Facteur de polymérisabilité	13
I.4 Nomenclature du Polytétrahydrofurane (PTHF)	13
I.5 Mécanisme de polymérisation	13
I.5.1 Amorçage	13
I.5.2 Propagation	14
I.5.3 Transfert	14
I.5.4 Terminaison	15
I.6 Etude cinétique	15
I.7 Applications industrielle du polytétrahydrofurane	17
CHAPITRE I -Part B- les polymères conducteurs, la polyaniline	
I.1 Les Polymères conducteurs	21
I.2 Différents types de polymères conducteurs	21
I.3.1 Classification des polymères conducteurs intrinsèques	23
I.3.2 Synthèse des polymères conducteurs intrinsèques	24
I.4 La conductivité électrique des polymères	25
I.4.1 Classification des matériaux par conductivité	25
I.4.2 Mécanismes de la conductivité électrique dans les polymères	26
I.4.3 Dopage des polymères	30
I.4.4 Nature des porteurs de charges libres	32
I.4.5 Etat fondamental dégénéré et non dégénéré des polymères conducteurs	35
I.5 La polyaniline :	37
I.5.1 Formule chimique du monomère et Structure du polymère	37
I.5.2 Polymérisation oxydative de l'aniline	38
I.5.2.1 Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction	39
I.5.2.2 Synthèse par voie électrochimique : Facteurs influents sur la réaction	42
I.5.2.3 Mécanisme de la polymérisation de l'aniline	42
I.5.3 Propriétés de la polyaniline	44
I.5.4 Dopage de la polyaniline	44
I.5.5 Quelques applications industrielles de la polyaniline	48
I.5.5.1 Batteries rechargeables organiques	48

I.5.5.2 Diodes électroluminescentes organiques (O.LED)	50
I.5.5.3 Cellules photovoltaïques	51
I.5.5.4 Blindage électromagnétique	52
I.5.5.5 Condensateurs	52
I.5.5.6 Transistors à effet de champs	52
I.5.5.7 Protection des métaux contre la corrosion	53

Chapitre II - LES NANOCOMPOSITES

II-1 Nanocomposites	62
II.1.1 Définition	62
II.1.2 Mise en œuvre de nanocomposites	63
II.1.3 Propriétés des nanocomposites	64
II.1.3.1 Comportement mécanique des nanocomposites	64
II.1.3.2 Propriétés barrière à la migration de petites molécules	66
II.1.3.3 Comportement thermique	67
II.1.3.4 Autres propriétés observées pour les nanocomposites à renforts lamellaires	68
II.1.4 Applications des nanocomposites	68
II.1.5 Procédés d'élaboration des nanocomposites a nanocharges lamellaires	68
II.1.6 Conclusion	70
II-2 Généralités sur les montmorillonites	71
II.2.1 Introduction	71
II.2.2 Les Phyllosilicates	71
II.2.3 La Montmorillonite	72
II.2.3.1 Caractéristiques de la montmorillonite	72
II.2.3.2 Modification se surface des phyllosilicates	76
II.2.3.3 Influence des paramètres intrinsèques de l'argile	77
II.2.3.4 Influence du type de cation compensateur	77
II.2.3.5 Influence de l'ion substituant	77

Chapitre III - SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DES POLYTETRAHYDROFURANE ET DES NANOCOMPOSITES A MATRICE PTHF

III.1 Introduction	82
III.2 Purification et organomodification de la montmorillonite	82
III.2.1 Introduction	82
III.2.2 Purification de l'argile	82
III.2.2.1 Sédimentation	83
III.2.2.2 Traitement chimique	83
III.2.2.2.1 Elimination des carbonates	83
III.2.2.2.2 Elimination des matières organiques	84
III.2.3 Sodation de la montmorillonite (MMT Na ⁺)	84
III.2.4 Caractérisations des argiles naturelle, purifiée et sodée	84
III.2.4.1 Caractérisations par Diffraction des Rayons X	84
III.2.4.2 Caractérisations par spectrométrie Infrarouge	85
III.2.5 Traitement acide de la montmorillonite	87
III.3 Polymérisation du tétrahydrofurane (THF)	87
III.3.1 Produits utilisés	87
III.3.2 Mode opératoire	88
III.3.3 Caractérisations du polyTHF	89
III.3.3.1 Caractérisations spectroscopie IR	89
III.3.3.2 Caractérisations Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	89
III.3.3.3 Caractérisations par chromatographie par perméation de gel	90

III.3.4 Mécanisme proposé	90
III.3.5 Influence de la quantité d'anhydride acétique sur le rendement de la polymérisation	93
III.3.6 Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction de Montmorillonite	94
III.3.7 Conclusion	95
III.4. Organomodification de la montmorillonite	96
III.4.1. Caractérisations des échantillons de montmorillonite organomodifiée	97
III.4.1.1 Caractérisations par DRX	97
III.4.1.2 Caractérisations par spectroscopie IR	101
III.4.1.3 Caractérisations par analyse calorimétrique différentielle (DSC)	102
III.4.2 Conclusion	103
III.5 Synthèses, caractérisations et étude du comportement thermique des nanocomposites	103
III.5.1 Introduction	103
III.5.2 Préparation des nanocomposites à matrice polyTHF	103
III.5.3 Caractérisation des nanocomposites à matrice polyTHF	104
III.5.3.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	104
III.5.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	106
III.5.4 Effet de la nature des acides sur les nanocomposite	106
III.5.5 Effet de la température sur les nanocomposites	110
III.5.6 Effet de la concentration de l'acide utilisé	111
III.5.7 Caractérisations par microscope électronique en Transmission (TEM)	113
III.5.8 Caractérisations par analyse calorimétrique différentielle (DSC)	114
III.5.9 Effet de la nature de l'acide sur le comportement thermique des nanocomposites	115
III.5.10 Caractérisation par analyse thermique (ATD-ATG)	116
III.5.11 Conclusion	119

CHAPITRE IV- SYNTHÈSES, CARACTÉRISATIONS ET ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE LA POLYANILINE ET DES NANOCOMPOSITES À MATRICE PANI

IV.1 Polyaniline	122
IV.1.1 Synthèses	122
IV.1.1.1 Influence de la température de réaction	124
IV.1.1.2 Influence du temps de réaction	125
IV.1.1.3 Influence de la concentration de la solution Acide	126
IV.1.1.4 Influence du rapport molaire du monomère /oxydant	128
IV.1.2 Caractérisations de la polyaniline	130
IV.1.2.1 Caractérisations par Diffraction des Rayons X	130
IV.1.2.2 Caractérisations par Spectroscopie IR	132
IV.1.2.3 Caractérisations par Spectroscopie UV et Calcul de la masse moyenne M_{nuv}	135
IV.1.2.4 Caractérisations par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	142
IV.1.2.5 Caractérisations par Analyse thermogravimétrique (ATG)	144
IV.1.3 Étude morphologique par Microscope électronique à balayage (MEB)	146
IV.1.4 Détermination de l'état de surface par Microscope à force atomique (AFM)	150
IV.1.5 Analyse par cyclovoltamétrie	152
IV.1.6 Mesure de la conductivité électrique	153
IV.1.7 Conclusion	155
IV.2 synthèses et caractérisations des nanocomposites PANI-MMT	157
IV.2.1 Optimisation du temps de synthèse	156

IV.2.2	Optimisation de la concentration de la solution acide	157
IV.2.3	Influence du taux d'argile sur les propriétés des nanocomposites	158
IV.2.4	Caractérisation des Nanocomposite PANI-MMT	159
IV.2.4.1	Caractérisations par Spectroscopie IR du NanoPANI6	159
IV.2.4.2	Analyse cyclovoltamétrique du nanocomposite PANI	159
IV.2.4.3	Analyse par TEM du NanoPANI6	161
IV.2.5	Conclusion	162
IV.3	Etude du comportement de la PANI et des nanocomposites en milieux agressifs	163
IV.3.1	PANI en milieux fortement acides	163
IV.3.1.1	Caractérisation par spectroscopie UV	164
IV.3.1.2	Caractérisations par spectroscopie IR	165
IV.3.1.3	Caractérisations par MEB	167
IV.3.1.3	Caractérisations par AFM	169
IV.3.1.2	Caractérisations par ATD-ATG	173
IV.3.1.6	Caractérisation par DSC	176
IV.3.1.7	Comportement thermique en fonction du temps	177
IV.3.2	PANI en milieu fortement basique	178
IV.3.2.1	Caractérisation par spectroscopie UV	178
IV.3.2.2	Caractérisations par spectroscopie IR	180
IV.3.2.3	Caractérisations par MEB	182
IV.3.2.4	Caractérisations par AFM	184
IV.3.2.5	Caractérisations par ATD-ATG	186
IV.3.2.6	Caractérisation par DSC	189
IV.3.2.7	Comportement thermique en fonction du temps	189
IV.3.3	Nanocomposites en milieu fortement acide	191
IV.3.3.1	Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par spectroscopie IR	192
IV.3.3.2	Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par DRX	193
IV.3.3.3	Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par AFM	195
IV.3.3.4	Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par ATG-ATD	197
IV.3.3.5	Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par DSC	198
IV.3.3.6	Comportement thermique du NanoPANI6 en fonction du temps	199
IV.3.4	Conclusion	199
IV.4	Etude de l'évolution de la conductivité électrique	200
IV.4.1	Echantillon PANI ES6 en milieu acide	200
IV.4.1.1	Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps	200
IV.4.1.2	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température et du temps de contact.	201
IV.4.2	Echantillon PANI EB6 en milieu basique	201
IV.4.2.1	Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps	201
IV.4.2.2	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température du milieu	202
IV.4.3	Echantillon NanoPANI6 dégradé en milieu acide	203
IV.4.3.1	Influence de la température sur la conductivité électrique	203
IV.4.3.2	Etude de la conductivité en fonction du taux d'argile ajouté	206
IV.5	Conclusion	207
CONCLUSION GENERALE		212

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, les colles. Ils ont également investis des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes. Ils ont remplacé progressivement les matériaux composites classiques et se sont positionnés en sérieux concurrents des métaux et semiconducteurs une fois modifiés.

Les performances des polymères conducteurs ne cessent de s'améliorer. Leur évolution a été amorcée par la découverte du polyacétylène, qui par exposition à des vapeurs de brome ou d'iode devient conducteur [1]. Des réactions d'oxydo-réduction transforment les chaînes polymériques neutres en polycarbocations avec insertion simultanée d'anions Br_3^- ou I_3^- entre elles pour neutraliser la charge positive [2]. Cette découverte suscita l'intérêt de la communauté scientifique et ouvrit la voie à la mise au point de matériaux associant à la fois les propriétés typiques des polymères, comme leur stabilité environnementale et leur faible coût de synthèse, aux propriétés de conduction des métaux [3-7].

Les polymères conjugués, présentant une alternance de liaisons simples et doubles dans la chaîne polymérique sont, dans leur état neutre, semi-conducteurs (10^{-12} à 10^{-7} Siemens par mètre). Cependant, leur conductivité électrique peut être augmentée par oxydation et association d'un contre-ion pour assurer la neutralité électrique. Cette opération est souvent appelée, par abus de langage et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux ($\sim 10^4$ S/m) [8, 9], c'est le cas de la polyaniline.

La synthèse de la polyaniline (PANI) remonte assez loin en arrière. En effet, Lethby l'obtint pour la première fois par synthèse électrochimique [10]. Ce n'est qu'au début du siècle dernier que Green et Woodhead [11] reprirent sa synthèse par oxydation de l'aniline avec le

.....
persulfate d'ammonium. S'ensuit alors un engouement pour ce polymère conducteur qui aboutira à l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 à MacDiarmid et al [12].

Nous nous proposons dans cette étude de contribuer aux nombreuses recherches faites jusque là [5, 13-20] sur la PANI en examinant sa conductivité électrique en milieu corrosif afin d'en maîtriser le comportement en vue d'application dans la conception des batteries légères ou la protection contre la corrosion.

Le Polytétrahydrofurane également appelé poly(tetramethylene oxyde), est un polymère thermoplastique d'usage courant dans l'industrie, qui possède d'excellentes propriétés mécaniques aux basses températures, une facilité de mise en œuvre et un faible coût de synthèse. Ce matériau hygroscopique est très utilisé dans l'industrie comme bloc souple dans la synthèse d'élastomères thermoplastiques en combinaison avec des polyamides, des polyesters ou des polyuréthanes comme blocs rigides [21-24].

Les copolymères blocs font l'objet d'une attention particulière en raison de leur facilité d'assemblage à des matériaux spécifiques dotés d'excellentes propriétés. Les copolymères en bloc de polystyrène (PSt) et (polytétrahydrofurane) (PTHF), à cause de leur incompatibilité [25], montrent une ségrégation de microphases et se comportent comme élastomères thermoplastiques (TPEs). Les PTHF est plus intéressant utilisé comme segment constitutif dans les élastomères mous tels que les polyuréthanes, les co-polyetheresters et les co-polyetheramides. Ses groupes d'hydroxyles réagissent par polyaddition ou par polycondensation avec d'autres groupes fonctionnels tels que les acides organiques ou les isocyanates [26,27].

Le Polytetrahydrofurane est généralement préparé par polymérisation acido-catalysée de tétrahydrofurane [24]. Le produit de départ est un gaz naturel, qui est converti en acétylène, puis mis à réagir avec le formaldéhyde pour préparer le butynediol et puis le butanediol. Ce dernier est transformé en tétrahydrofurane par l'action d'un catalyseur et puis polymérisé pour donner le PTHF.

Les élastomères thermoplastiques produits avec le PolyTHF sont transformés par moulage par injection ou par extrusion [28].

L'augmentation de l'utilisation des polymères dans des applications toujours plus diversifiées a comme conséquence une demande continue d'amélioration des propriétés

.....

.....
mécaniques, thermiques et électriques. On a commencé à les renforcer avec des renforts micrométriques ou fibreux pour fabriquer des composites dotés de propriétés résultant de compromis, l'amélioration de certaines propriétés, telle que la résistance mécanique, se faisant au détriment d'autres telles que la plasticité ou la transparence optique. Ces composites classiques, bien qu'occupant une part importante du marché des plastiques ont montré leurs limites.

Naquit alors au début des années 90, une nouvelle génération de matériaux, les nanocomposites. Ces matériaux peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages considérables comparés aux composites classiques [29-31]. Ces avantages résultent de l'action des renforts nanométriques interagissant de façon optimale avec les matrices polymériques [32-34].

Les minéraux argileux occupent une place de choix dans la gamme des renforts utilisés dans l'élaboration des nanocomposites. L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec son incorporation dans des matrices polyamide 6-6 [35].

Ces deux dernières décennies, les nanocomposites polymère-argile ont vu exploser leurs applications industrielles en raison de leurs propriétés supérieures telles que la stabilité dimensionnelle, l'effet barrière, l'effet ignifugeant, ou encore des propriétés mécaniques exceptionnelles qu'on ne retrouve ni dans le polymère matrice ni dans les composites conventionnels [36-40].

On peut les élaborer par trois méthodes, selon les produits de départ et les techniques de traitement de l'argile : l'exfoliation en solution, l'intercalation ou la polymérisation in situ [41]. Les inconvénients des deux premières méthodes sont la co-intercalation des solvants dans le cas d'une réaction en solution et l'intercalation lente du polymère dans l'espace interfoliaire dans le second cas [42]. La dernière méthode se base sur l'organomodification des galeries de l'argile avec des sels d'ammonium quaternaires qui facilitent l'insertion de monomères hydrophobes entre les feuilles intercalés [43]. La polymérisation in situ peut être initiée par voie physique, chaleur ou rayonnement, ou chimique avec un initiateur approprié qui favoriserait l'insertion et la polymérisation du monomère à l'intérieur de l'espace interfoliaire [44-49]. La croissance des chaînes dans les galeries de l'argile provoque un écartement des feuillettes qui peut atteindre l'exfoliation et donc la formation de nanocomposites dotés de hautes qualités mécaniques. Différentes polymérisations sont utilisées pour synthétiser les nanocomposites polymère/argile, telles que la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [36-39], la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) [49-64], la polymérisation radicalaire libre [65-70], la polymérisation cationique [70, 71] ou la polymérisation anionique vivante [72, 73].

L'objectif de notre travail consiste en l'étude de l'évolution des propriétés

.....

électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs. Il s'agit dans un premier temps de suivre l'évolution du comportement de deux types de polymères dans des conditions d'utilisation extrêmes et des nanocomposites correspondants c'est-à-dire à matrice similaires mais modifiées par l'apport de montmorillonite organomodifiée. Nous utiliserons deux polymères à propriétés et usages différents, un polymère téléchélique, le polytétrahydrofurane (PTHF) et un polymère conducteur, la Polyaniline (PANI). Les nanocomposites sont obtenus avec les deux matrices, nous explorerons la modification de la morphologie et de certaines propriétés des échantillons soumis à un traitement thermique ou exposés à des milieux fortement acides ou fortement basiques.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique fractionnée en deux parties, la première se rapportant au polyTHF, ses propriétés et ses applications, la deuxième aux polymères conducteurs en général et à la polyaniline en particulier. Nous y présentons également les propriétés et applications de ce matériau.

Le deuxième chapitre est réservé aux nanocomposites, leurs modes de synthèses, leurs propriétés et leurs applications.

Nous entamons la partie expérimentale dans le troisième chapitre avec les synthèses et caractérisations des matrices polyTHF et des nanocomposites. Nous investiguons dans cette partie le comportement thermique des matériaux de synthèses soumis à des milieux agressifs.

Nous décrivons dans ce chapitre les protocoles de synthèse de la polyaniline et de ses nanocomposites, et procédons à leurs caractérisations.

L'évolution de leur comportement en milieux corrosifs est étudiée dans le chapitre quatre. Le suivi consiste en l'observation de la conductivité électrique en milieu fortement acide et fortement basique et de l'observation de l'évolution des structures et morphologies des échantillons par microscopie.

Les caractérisations des échantillons de synthèses reposent sur les spectroscopies IR et UV, la diffraction des rayons X et les microscopies à balayage, MEB, en transmission (MET) et à force atomique (AFM). Le comportement thermique est suivi par DSC, ATD-ATG et les mesures

électriques par la méthode des quatre pointes et par cyclovoltamétrie.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion qui résume l'ensemble des résultats obtenus avec quelques perspectives quant aux applications des matériaux synthétisés.

Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578 (1977).
 - [2] S. Lefrant, L.S. Lichtmann, H. Temkin, D.B. Fitchen, D.C. Miller, G. E. Whitwell, J.M. Burlitch, *Solid State Communications*, 29, 191 (1979).
 - [3] A. Sakhria, F.X. Perrinb, A. Benabouraa, E. Aragonb, S. Lamouric, *Progress in Organic Coatings* 72, 473–479 (2011).
 - [4] C. Dean Webster and A.R. Michael Meier, *Adv Polym Sci* 225, 1–15 (2010).
 - [5] J. Stejskal and al. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1026-1033 (2012).
 - [6] J.R. dos Santos Junior and al. *Synthetic Metals*, 162, 705-709 (2012).
 - [7] B. N. Grgur and al. *J. Power Source*, 217, 193-198 (2012).
 - [8] C. K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *The Journal of Chemical Physics*, 69, 5098 (1978).
 - [9] H. Shirakawa, Y.X. Zhang, T. Okuda, K. Sakamaki, K. Akagi, *Synthetic Metals*, 65, 93 (1994).
 - [10] H. Lethby, *J. Chem. Soc.* 15, 161 (1862).
 - [11] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, 2388 -2403 (1910).
 - [12] <http://www.histoirechimie.-free.-fr/>
 - [13] N. Li, L. Liu, F. Yang, *Desalination*, 338, 10–16 (2014).
 - [14] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, Lu Liu, Y. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, 205, 142–148 (2013).
 - [15] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, *Optik*, 125, 1307– 1310 (2014).
 - [16] J. Tang, L. Ma, N. Tian, M. Gan, F. Xu, J. Zeng, *Materials Science and Engineering B*, Article in press, (2014).
 - [17] D. Shu and al. *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1– 9 (2012).
 - [18] S. Saïdi, A. Mannai, H. Derouiche, M. Abdelatif Belhadj, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 19, 130–135 (2014).
 - [19] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 260–264 (2013).
 - [20] B. Salma, G. Salma, A. Khurshid, A. S. Anwar-ul-Haq, *Optik*, 125, 1307– 1310 (2014).
 - [21] P. Gerfried, P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, P. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. (1996).
 - [22] L. Rueda-Larraz, B. Fernandez d'Arlas, A. Terejak, A. Ribes, I. Mondragon, A. Eceiza, *European Polymer Journal*, 45, 2096–2109 (2009).
 - [23] L. Rueda, A. Saralegui, B. Fernández d'Arlas, Q. Zhou, L.A. Berglund, M.A. Corcuera, I. Mondragon, A. Eceiza, *Carbohydrate Polymers*, 92, 751– 757 (2013).
-

-
- [24] A. Chibac, V. Melinte, T. Buruiana, L. Balan, E. C. Buruiana, *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 577–588 (2012).
- [25] Y. Xu, C. Pan, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 337–344 (2000).
- [26] *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*, third edition, 7587 (2011).
- [27] http://terathane.invista.com/e-trolley/page_10324/index.html: [Uses of PTMEG polyols](#). Retrieved (2007).
- [28] <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/spandex/global-player>, BASF Corporation, USA: Global Player and Local Presence. Retrieved (2014).
- [29] J.J. Langer, B. Miładowski, S. Golczak, K. Langer, P. Stefaniak, A. Adamczak, M. Andrzejewska, L. Sojka and M. Kalisz, *J. Mater. Chem.*, 20, 3859–3862 (2010).
- [30] H. Akat et al. *European Polymer Journal*, 44, 1949–1954 (2008).
- [31] A. Mostafaei, F. Nasirpour, *Progress in Organic Coatings*, 77, 146–159 (2014).
- [32] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science*, 35, 902–958 (2010).
- [33] M. A. Tasdelen, J. Kreutzer, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 211, 279–285 (2010).
- [34] A. Illaik., *Synthèse et Caractérisation de Nanocomposites Polymères / Hydroxydes Doubles Lamellaires (Hdl)*, Thèse d'Etat, université blaise pascal (2012).
- [35] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Mater. Res.Soc. Proc.*, 171, 45-50 (1990).
- [36] E.P. Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites. Adv Mater*, 8, 1, 29–35 (1996).
- [37] M. Okamoto, *Mater Sci Tech Lond.* 22, 7, 756–79 (2006).
- [38] S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).
- [39] J. Alam Khan, M. Qasim, B. Raj Singh, W. Khan, D. Das, A. H. Naqvi, *C. R. Chimie*, 17, 91–102 (2014).
- [40] M. Bakr Mohamed, K. EL-Sayed, *Composites: Part B*, 56, 270–278 (2014).
- [41] M. Alexandre, P. Dubois, *Reports: A Review Journal*, 28, 1-63 (2000).
- [42] Q.H. Zeng, D.Z. Wang, A.B. Yu, G.Q. Lu, *Nanotechnology*, 13, 5, 549–53 (2002).
- [43] J. Ma, H. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, *Polymer*, 44, 4619 (2003).
- [44] H. Akat, M. A. Tasdelen, F. Du Prez, Y. Yagci, *Eur. Polym. J.* 44, 1949 (2008).
- [45] A. Nese, S. Sen, M. A. Tasdelen, N. Nugay, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 207, 820, (2006).
- [46] Z. Yenice, M. A. Tasdelen, A. Oral, C. Guler, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 47, 2190 (2009).
- [47] A. Oral, M. A. Tasdelen, A. L. Demirel, Y. Yagci, *Polymer*, 50, 3905 (2009).
- [48] A. Oral, M. A. Tasdelen, A. L. Demirel, Y. Yagci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 5328, (2009).
- [49] F. Karasu, N. Arsu, Y. Yagci, *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 6, 3766–70 (2007).
- [50] D. Kubies, N. Pantoustier, P. Dubois, A. R. Rulmont Jerome, *Macromolecules*, 35, 9, 3318–20 (2002).
- [51] B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Macromolecules*, 35, 22, 8385–90 (2002).
- [52] P. Viville, R. Lazzaroni, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 29, 9007–12 (2004).
- [53] J.B. Di, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, 39, 15, 5052–7 (2006).
-

-
- [54] J.B. Di, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, 39, 3, 1020–8 (2006).
- [55] M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis, D.Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7, 1615–6, (1999).
- [56] H.Y. Zhao, B.P. Farrell, D.A. Shipp. *Polymer*, 45, 13, 4473–81 (2004).
- [57] H.Y. Zhao, D.A. Shipp, *Chem Mater*, 15, 14, 2693–5 (2003).
- [58] C. Konn, F. Morel, E. Beyou, P. Chaumont, E. Bourgeat-Lami. *Macromolecules*, 40, 21, 7464–72 (2007).
- [59] B.Q. Zhang, C.Y. Pan, C.Y. Hong, B. Luan, P.J. Shi, *Macromol. Rapid. Comm.* 27, 2, 97–102 (2006).
- [60] N. Salem, D.A. Shipp. *Polymer*, 46, 19, 8573–81 (2005).
- [61] P.A. Wheeler, J.Z. Wang, L.J. Mathias, *Chem Mater*, 18, 17, 3937–45 (2006).
- [62] C.P. Li, C.M. Huang, M.T. Hsieh, K.H. Wei. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 43, 3, 534–42 (2005).
- [63] H.Y. Zhao, S.D. Argoti, B.P. Farrell, D.A. Shipp. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 42, 4, 916–24 (2004).
- [64] H. Bottcher, M.L. Hallensleben, S. Nuss, H. Wurm, J. Bauer, P. Behrens, *J. Mater. Chem.* 12, 5, 1351–4 (2002).
- [65] C.R. Tseng, J.Y. Wu, H.Y. Lee, F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 7, 1370–7 (2002).
- [66] X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, 42, 2, 807–13 (2001).
- [67] X. Fu, S. Qutubuddin, *Mater Lett.* 42, 1–2, 12–5 (2000).
- [68] P. Uthirakumar, M.K. Song, C. Nah, Y.S. Lee. *Eur. Polym. J.* 41, 2, 211–7 (2005).
- [69] P. Uthirakumar, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, Y.S. Lee. *Eur. Polym. J.* 40, 11, 2437–44 (2004).
- [70] A. Nese, S. Sen, M.A. Tasdelen, N. Nugay, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* 207, 9, 820–6 (2006).
- [71] Y.H. Yu, C.Y. Lin, J.M. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3, 1904–12 (2004).
- [72] X.W. Fan, Q.Y. Zhou, C.J. Xia, W. Cristofoli, J. Mays, R. Advincula, *Langmuir*, 18, 11, 4511–8 (2002).
- [73] B. Senthilkumar, K. Vijaya Sankar, C. Sanjeeviraja, R. Kalai Selvan, *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 350–357 (2013).
-

CHAPITRE I- LES POLYMERES GENERALITES

I- POLYMERES GENERALITES

I.1 Introduction

L'identification des macromolécules polymères, depuis les travaux de Staudinger (1953) sur la structure des polymères pour le caoutchouc [1], basée sur une unité de répétition d'isoprène a été suivie de la création des analogues synthétiques ayant une variété de propriétés. En effet, les applications de ces matériaux comme fibres, films flexibles, adhésifs, peintures résistantes et solides durs mais légers ont transformé la société moderne.

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [2].

I.2 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés différemment :

1. Selon leurs usages technologiques :

- Les **élastomères** sont des polymères présentant les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc.
- Les **thermoplastiques** se déforment et sont façonnables sous l'action de la chaleur, reprennent leur forme initiale en refroidissant sauf dans le cas de réchauffements répétés.
- Les **thermodurcissables** prennent leur forme définitive au premier refroidissement, la réversibilité est impossible.

2. Selon la structure :

- Polymères linéaires
- Polymères ramifiés
- Polymères réticulés.

3. Selon le plan chimique

- Produits de polyaddition
 - Produits de polycondensation.
-

4. Selon leur origine

- Polymères naturels
- Polymères synthétiques.

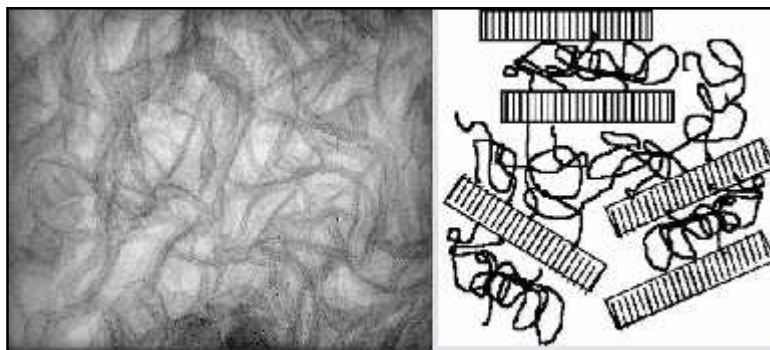
I.3 Caractéristiques d'un polymère

Un polymère donné n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles, et de compositions variées si l'on a plusieurs monomères différents. Ainsi, pour

Figure I.1 : l'aspect microscopique d'un polymère avec juxtaposition de lamelles cristallines et de régions amorphes (filaments) [2].

caractériser un polymère, on utilise des données statistiques : Composition chimique moyenne, masse moléculaire moyenne, degré de polymérisation, indice de polydispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne) ; structure amorphe ou semi-cristallin (Figure II.1) [2,3].

Les polymères amorphes ont une constitution moléculaire, telle qu'ils leur est impossible de former des structures ordonnées, leur état est caractérisé par un enchevêtrement des chaînes qui s'imbriquent les unes dans les autres et par l'absence de forces intermoléculaires capables de maintenir une bonne cohésion entre les chaînes macromoléculaires. A cause des dimensions des chaînes, les polymères « cristallins » n'atteignent jamais un degré de cristallinité comparable à celui des cristaux à simples molécules. Ils y aura toujours une juxtaposition de zones amorphes et de zones cristallines où les chaînes restent parallèles les unes par rapport aux autres, donnant ainsi naissance à un réseau d'interactions qui maintient la stabilité de la structure. Les régions de cristallisation sont appelées « cristallites », elle se présentent sous forme de lamelles, d'une centaines d'Angströms (Å) d'épaisseur constituées de chaînes repliées sur la lamelle, les zones cristallines peuvent s'organiser en structure beaucoup plus importante observable à l'échelle « microscopique » ce sont des sphérolites de forme polyédrique, La figure II.1 montre l'arrangement d'un polymère semi-cristallin. Les cristallites qui ont un arrangement ordonné occupent un volume moins grand que les parties amorphes (non ordonnées) [2].



Références bibliographiques

- [1] M. Carrega and al. Matériaux., Dunod, Paris (2000).
 - [2] J.P. Mercier, E. Marechal, traité des matériaux, chimie des polymères : Synthèse, Réactions, Dégradation., Diffusion Lavoisier Tec et Doc (1992).
 - [3] G. Champetier, Chimie macromoléculaire I, Edition Hermann, Paris, 48-45 (1970).
-

I- Partie A : Les polymères téléchéliques, le polytétrahydrofurane (PTHF).

Le fil qui guidera le plus simplement l'étude des propriétés des matériaux qui intéressent le présent travail est celui de leur nature chimique. Parmi les polymères les plus prometteurs on cite les polymères téléchéliques

I.1 Polymères téléchéliques

Un polymère téléchélique, est un polymère avec des extrémités portant des groupements fonctionnalisés, de même nature ou antagoniste.

L'introduction de ces groupements fonctionnels peut se faire par l'ajout d'un désactivant au dernier stade de la polymérisation, à condition que la réaction entre les sites oxonium et le désactivant nucléophile soit rapide.

Le transfert aux chaînes a été également envisagé comme une méthode pour introduire les groupements fonctionnels, cette méthode a été largement étudiée par Rosenberg [1] et Heitz [2, 3].

Heitz a étudié la polymérisation du THF en présence d'Anhydrides comme agent de transfert aux chaînes, la polymérisation est réalisée en présence d'un acide protique HSBF_6 ou $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

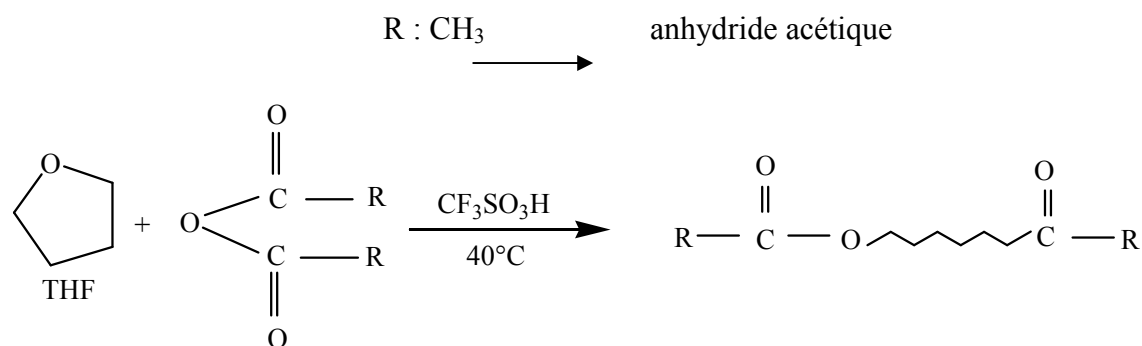


Figure I.1 : réaction de polymérisation du THF

I.2 Polymérisation cationique par ouverture de cycle du Tetrahydrofurane

Le tétrahydrofurane est un composé organique hétérocyclique. C'est un liquide clair et à faible viscosité. Le THF est l'un des éthers les plus polaires, il est employé comme solvant de polarité intermédiaire dans des réactions chimiques. Le THF tend à former des peroxydes à l'entreposage. En conséquence le THF ne doit pas être distillé à sec, il peut laisser en résidu des peroxydes (explosifs). Le THF commercial est souvent stabilisé avec du L'hydroxytoluène butylé [4].

La polymérisation cationique par ouverture de cycle peut être effectuée par les mêmes amorceurs de ceux de la polymérisation cationique des monomères vinyliques [5, 6, 7, 8], les acides protiques, les acides de Lewis et leurs sels et quelques argiles.

.....
Dans la polymérisation cationique l'amorceur donne naissance à un anion stable et à un cation qui amorce la polymérisation de manière rapide.

I.2.1 Les acides de Lewis

Les acides de Lewis admettent de soutirer des polymères de masses molaires élevées avec de bons rendements à basse température. Nous citons parmi ces amorceurs :

- Les halogénures métalliques : AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZnCl_2 , Pcl_5 .
- Les dérivés organométalliques: RAlCl_2 , R_2AlCl , R_3Al .
- Les oxyhalogénures : POCO_3 , CrO_2Cl .

La polymérisation est effectuée si un acide de Brønsted (protique) faible est présent (CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, H_2O).

I.2.2 Les acides protiques

Des travaux antérieurs ont montré que n'importe quel composé électrophile peut agir comme, catalyseur de polymérisation, si son centre ion est un nucléophile assez faible, pour ne pas attaquer l'ion oxonium secondaire [9], acide sulfurique par exemple.

Parmi les meilleurs amorceurs acides on cite :

L'acide perchlorique (HClO_4), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide chloro et fluorosulfonique (ClSO_3H) (FSO_3H), méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) et l'acide trifluorométhane-sulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). L'acide 12-molybdophosphorique ($\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$) peut également, facilement, initié la polymérisation cationique par ouverture de cycle [10], il est aisément purifié [11].

I.2.3 Travaux sur les argiles dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle

D'après les travaux de Mueller et al. [12], Driouch [13], Megherbi [14], Ferrahi et Belbachir [15] ont obtenu la polymérisation du THF par ouverture de cycle catalysée par la Maghnite (bentonite de Maghnia) en présence de l'anhydride acétique. D'autres travaux, de Ouis et al. [8,16] ont été faits sur la synthèse de polytétrahydrofurane catalysée par le kaolin de Tamazert.

I.3 Facteur de polymérisabilité

L'hétéro atome oxygène présent dans le THF permet à un amorceur électrophile d'attaquer ce site favorisé et de inciter la polymérisation par ouverture de cycle.

En plus des facteurs stériques qui rendent cette polymérisation réalisable, il existe effectivement des tensions internes résultat de répulsion des atomes d'hydrogène adjacents situés

.....

.....
en position éclipsée [17,18]. C'est cette tension interne dans le cycle qui conduit à une énergie libre négative de polymérisation ($\Delta H = 23.4 \text{ k j/mole}$ et $\Delta S = 82.4 \text{ k j/ mole}$).

Bien que la polymérisation par ouverture de cycle soit thermodynamiquement faisable, il faut en plus que la cinétique soit admissible pour que la réaction se réalise [19,20].

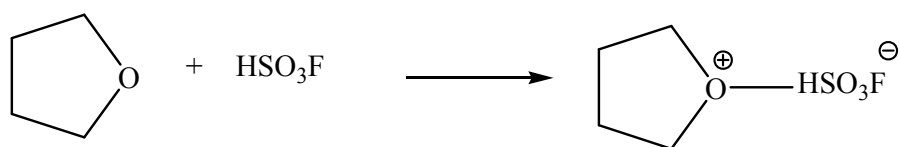
I.4 Nomenclature du Polytétrahydrofurane (PTHF)

C'est un produit de formule brute $(C_4H_8O)_n$, qui a plusieurs nom, le PTHF : poly THF ; poly (tétrahydrofurane) ou encore le PTMEG : poly(tétraméthylène éther) glycol ; poly(tétraméthylène oxide) ; PTMO; le poly (oxytétraméthylène), est un polyéther de couleur blanche, très utilisé dans l'industrie comme bloc souple dans la synthèse d'élastomères thermoplastiques en combinaison avec des polyamides, des polyesters ou des polyuréthanes comme blocs rigides.

II.5 Mécanisme de polymérisation

II.5.1 Amorçage

La polymérisation est amorcée par un acide protique grâce à la formation initiale d'un ion oxonium secondaire (protonation du monomère), un exemple avec l'acide fluorosulfonique (HSO_3F) est donnée sur la figure II.3 Une seconde molécule de monomère donne naissance à un oxonium tertiaire [16].



II.5.2 Propagation

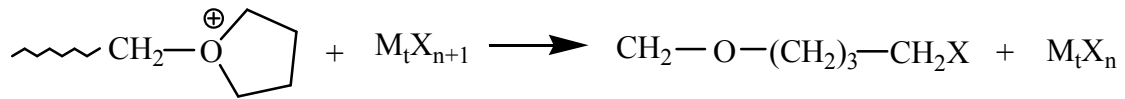
Des travaux de stéréochimie [21] ont dévoilé que l'oxygène d'une molécule de monomère attaque un carbone en position α de l'oxonium, selon une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire SN_2 .

Les espèces responsables de la propagation dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle, peuvent être sous la forme d'ions libres (1), de paires d'ions (2) ou d'esters covalents (3) [22, 23].

.....

- *Transfert avec le contre-ion*

Sur ce mode, Si l'amorceur est un acide de Lewis, le transfert peut avoir lieu avec son contre-ion, la réaction peut être comme montré sur la figure II.6. On peut affirmer que le M_tX_n formé est capable de régénérer une nouvelle chaîne.



II.5.4 Terminaison

La terminaison peut être effectuée avec l'un des deux modes de transfert cité ci-dessus, généralement la terminaison peut se produire avec toutes les espèces basiques capables de réagir avec les centres actifs (eau, alcool, ...)

Figure I.6 : polymérisation du THF en présence d'Anhydrides

La terminaison peut être provoquée d'une manière délibérée lorsqu'on cherche à préparer soit des polymères

Figure I.4 : Transfert de chaîne au polyTHF

possédant des masses molaires déterminées, soit, plus fréquemment, des polymères téléchéliques possédant des extrémités bien précises [24, 25].

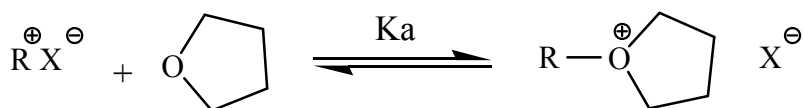
II.6 Etude cinétique

Les lois de vitesses de la polymérisation cationique par ouverture de cycle peuvent être mises sous plusieurs formes. La plupart des études cinétiques ont été faites dans des conditions tel que l'on pourra supposer la concentration en centres actifs constante. De nombreux auteurs ont con

Figure I.5 : Transfert avec contre-ion

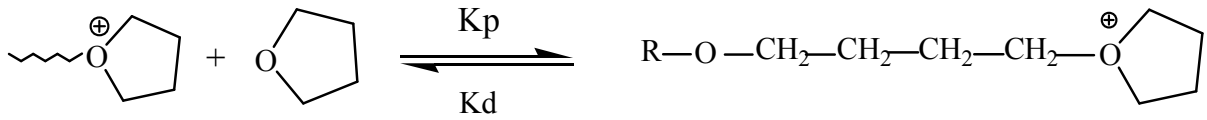
l'existence de systèmes dits «vivants », en d'autres termes les réactions de terminaison sont considérées comme négligeables et le nombre de centres actifs supposé constant, dès le début de la polymérisation, ou après une période d'induction [12].

Phase d'amorçage



K_a : constante d'amorçage.

Phase de propagation



K_p : constante de propagation.

K_d : constante de dépropagation.

La vitesse de polymérisation est donnée par la formule suivante:

$$-\frac{dM}{dt} = K_a [I]_t \left[[M]_t - [M]_e \right] + K_p \left[[I]_0 - [I]_t \right] \left[[M]_t - [M]_e \right]$$

$[I]_0$ la concentration initiale en centres actifs

$[I]_t$ la concentration instantanée en centres actifs

$[M]_t$ la concentration instantanée en monomère

$[M]_e$ la concentration en monomère à l'équilibre

Lorsque l'amorçage est rapide, on peut estimer que $[I]_t$ est très petite, l'équation se ramène alors à une équation du premier ordre par rapport à l'amorceur et au monomère.

$$-\frac{dM}{dt} = K_p [I]_0 \left[[M]_t - [M]_e \right]$$

Qui donne par intégration :
$$\ln \left[\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M]_t - [M]_e} \right] = K_p [I]_0 t$$

Sur la base des travaux de Mueller et al. [12], Driouch [13] a suivi la polymérisation du THF par ouverture de cycle catalysée par la Maghnite (bentonite de Maghnia) et a confirmé que la polymérisation n'a pas lieu en absence de l'anhydride acétique.

Dans la partie expérimentale nous allons procéder à réalisation de la polymérisation du THF en présence de la montmorillonite en présence et l'anhydride acétique.

II.7 Applications industrielle du polytétrahydrofurane

La polymérisation par ouverture de cycle des monomères cycliques est largement utilisée dans l'industrie, en particulier pour l'oxyde d'éthylène (époxyde), et même pour d'autres éther cycliques qui sont des oxacycloalcanes. Leurs nomenclature dérivées de celles des alcanes correspondants par, emploi des préfixe oxa qui indique la substitution d'un groupe CH_2 par O, cependant de nombreux éther cycliques sont connus sous d'autres noms comme le cycle 5 qui est appelé oxolane ou encore tétrahydrofurane (THF).

Plusieurs amorceurs ont été mis au point pour préparer le polyTHF, mais industriellement, le processus est basé sur l'acide fluorosulfonique (HSO_3F) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) en combinaison avec SO_3 et HClO_4 [26]. Ces processus ont plusieurs inconvénients, ces acides ne sont pas récupérables, leur élimination cause des problèmes de toxicité, de corrosion et de neutralisation. De plus la présence de groupements hydroxylés durant la polymérisation élargit la

.....
distribution des masses molaires.

Pour contourner ce dernier problème, Heitz et al [24 ,25] ont préparé un polyTHF avec groupement acétate en bout de chaînes, en utilisant un acide protique en présence d'anhydride.

La plupart des polymérisations cationiques ne sont pas très importantes dans l'industrie (groupe vinylique) car il est difficile d'éviter les réactions parasites de transfert mais dans le cas de la polymérisation du THF les sites sont nettement plus stables donc moins soumis aux réactions de transfert ce qui amène à un contrôle effectif de la réaction.

Le poly THF est utilisé dans la préparation de macrodiols polyéther c'est-à-dire de polyéthers téléchéliques dotées d'extrémités hydroxyles. Les produits commerciaux ont, en général des masses moléculaires comprises entre 500 et 6000 et sont utilisées dans la production de copolymères à bloc de type polyuréthanes thermoplastiques et polyesters élastomères.

Le poly THF est utilisé en Chine par la plus grande usine mondiale, pour la fabrication de fibres élastiques qui est largement utilisée dans l'industrie du textile pour le sport.

Le PolyTHF est largement utilisé en polymères segmentés élastomères. La caractéristique de ces polymères segmentés élastomères est leur morphologie biphasée de segments dur (ou rigide) et de segments mous. Comparé à d'autres segments mous tels que des polyesterdiols ou des polyactones, le polyTHF fournit la flexibilité de basse température, la basse teneur des substances extractibles, la résistance microbienne et la stabilité hydrolytique. On peut citer d'autres applications pour le PolyTHF tel que:

- **Les polyuréthanes Thermoplastiques (TPU) [26]**

Les polyuréthanes thermoplastiques contenant du PolyTHF comme segments mous ont une excellente résistance à l'hydrolyse et aux microbes et des propriétés mécaniques très bonnes. Ils ont une élasticité élevée, même aux températures très basses, et sont employés dans les cathéters, les tableaux de bord, les grilles de radiateur, les chaussures de ski, les tuyaux, les pipes et beaucoup d'autres applications.

- **Les polyétheresters Thermoplastiques (PIPI) [26]**

Les polyétheresters ont d'excellentes propriétés mécaniques au dessus de la température ambiante et une bonne résistance aux solvants (excepté les hydrocarbures chlorés), aux huiles et aux graisses. Les PIPI sont employés dans une grande variété d'applications, comme dans les machines (roues dentées, ressorts, etc.), les chaussures et l'industrie automobile. D'autres utilisations incluent l'optique les fibres optiques, la substitution du cuir et les appareils électroménagers.

- **Les polyétheramides Thermoplastiques (POIS) [26]**

Les qualités supérieures du produit rendent des polyétheramides appropriés à certaines applications exigeantes telles que des bottes de ski, des lunettes de natation, des composants de prothèse auditive et beaucoup d'articles qui entrent en contact direct avec la peau.

.....

- **Les fibres de polyuréthane (spandex) [26]**

En raison de leur excellente résistance à l'hydrolyse et aux microbes, les plus grands champs de la demande de fibres élastomères des glycols de polyTHF sont des articles qui entrent en contact direct avec la peau, tel que les sous-vêtements, la bonneterie, les bandages et les couches-culottes.

- **Les élastomères de fonte [26]**

Les élastomères de fonte de PolyTHF peuvent posséder les propriétés mécaniques supérieures aux deux polyesterdiols. Ils composent des roues de patin, des rouleaux des unités d'entraînement, des roulements, des bandes de convoyeur et de d'autres.

Références bibliographiques

- [4] W. Heitz and H.J. Kress, Makromol.chem., Rapid Comm. 2, 427 (1981).
- [5] W. Heitz, W. Stix, J. Kress, IUPAC International Symposium, Mainz. P. 200, (1979).
- [6] S. Penezek, P. Kubissa and K. Matyjaszewski, Adv. Polym. Sci., 1, 68-69 (1985).
- [7] G. Champetier, Chimie macromoléculaire I, Edition Hermann, Paris, 48-45 (1970).
- [8] H.F. Mark, N.M. Bikales, C. G. Overberger, And G. Menges, Ed. WileyInterscience, New York, (1985).
- [9] J.P Kennedy and E. Marechal, Carbocationic polymerization, Ed. Wiley-Interscience, New York, (1982).
- [10] N. Ouis, N. Benharrats and M.Belbachir, Tamazert Kaolin as catalyst in synthesis of polytetrahydrofurane, Comptes Rendus de Chimie, 7955-962 (2004).
- [11] H. Meerwein, D. Delfs and H. Morshel, Angew. chem. 72, 927 (1960).
- [12] M. Bednarek, K. Brzezinska, J.P. Kubisa, and S. Penczek, Makromol. chem. 190, 929 (1989).
- [13] G.A.Tsigdinos, Topic jugo (ring opening polymerization), 1, 6 of " jugo hanno ron", Kagkudojin, kyoto, 180 (1978).
- [14] H. Muller, H. Hucher, H. Hoffman, U.S Patent N°4, 243, 799 (1988).
- [15] A. Driouach, Mémoire de magister, Université d'Oran (1999).
- [16] Megherbi R. « Catalyse hétérogène de la polymérisation cationique par ouverture de cycle du 1.3-dioxolane », Mémoire de magister, Université d'Oran, (2000).
- [17] M. I. Ferrahi, M. Belbachir, « Polycondensation of tetrahydrofuran with phthalic anhydride induced by a Proton exchanged montmorillonite clay », Int. J. Mol. Sci. 4, 312-325 (2003).
- [18] Ouis N. « Synthèse de polystyrène et de polytétrahydrofurane catalysée par le kaolin de Tamazert », Mémoire de magister, Université de d'Oran (2002).
- [19] P. Dreyfuss and M.P. Dreyfuss, adv. polym. Soc. 4, 529, 24 (1967).
- [20] H. Khall. J. polymer. Preprints, 2, 6, 535 (1965).
- [21] P. Dreyfuss and M. P. Dreyfuss, Cationic ring-opening polymerization: copolymerization, chap.53 in "comprehensive polymer science" vol. 3, G. C. Eastmond, Ledwith, A., Russo S. and Sigwalt P., Ed; Pergamon Press, London (1989).
- [22] W.K Busfield, heat and entropies of polymerization, ceiling temperature, equilibrium monomer concentration and polymerisability of heterocyclic compounds, chp.11, p.295-334 in "polymer hanbouk", 2nd Ed, J.Brandrup and EH.Immergut, ed. Wiley-Interscience, New York (1989).
- [23] T. Saegusa, M. Motoi and H .Suda, Macromolecules, 9, 2, 231 (1976).
-

-
- [24] M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, *Polymer*, 6, 93 (1965).
- [25] P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, J.Wiley Interscience, New York, 13, 670 (1970).
- [26] N. Sehli, *Mémoire de magister*, Université d'Oran, (1992).
- [27] K. Shinzo and Coll., *Bull. Chem. Soc.jpn*, 63, 2089-2093 (1990).
- [28] B.A. Rosenberg, *Akad, Nauk SSSR*, 175, 365 (1967).
- [29] <https://www.basf.com/>, BASF (2013).
-

Chapitre I Partie B-

I- les polymères conducteurs, la polyaniline

Nous entamerons ce chapitre par une description générale des polymères conducteurs qui sont des matériaux de nature organique appartenant à la famille des polymères spécifiques par leurs conceptions électriques. Nous parlerons de quelques polymères conducteurs existants et une attention particulière sera apportée à la polyaniline. Nous présenterons également un état de l'art concernant leurs applications, leurs propriétés électriques et le principe de conduction.

I.1 Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs allient d'une part les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, voire des métaux, et d'autre part les caractéristiques mécaniques et la facilité de mise en œuvre des polymères. Des efforts considérables ont été entrepris en vue de préparer ces matériaux organiques capables de conduire l'électricité [1-2]. Ils présentent quelques avantages par rapport aux matériaux inorganiques conducteurs [3, 4], telles que leur facilité de transformation pour la fabrication de composants électriques et électroniques et leur légèreté qui facilite leur utilisation.

I.2 Différentes types des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs couvrent les familles des polymères conducteurs ioniques et des polymères conducteurs électroniques [5]. Les premiers sont utilisés comme électrolytes solides [6] ou comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles [7]. Leur conductivité provient de la mobilité d'ions dispersés dans une matrice polymère, généralement amorphe. Les polymères conducteurs électroniques sont répartis en deux catégories les polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques [5]. Néanmoins, les premiers ne semblent pas très appropriés, ce sont des systèmes composites à base de polymères isolants contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, etc.). Les valeurs des conductivités, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S cm^{-1} .

Les polymères conducteurs intrinsèques, se caractérisent par la présence d'un système π -conjugué sur leur chaîne principale. La présence de liaisons doubles et simples alternées, le recouvrement des orbitales π , zones où la probabilité de trouver un électron dans le plan de la chaîne n'est pas nulle, entraîne la formation d'une super orbitale où les charges peuvent circuler et assurer ainsi la conductivité intrachaînes. Mais le polymère seul n'est pas pour autant conducteur, en effet, la conductivité n'apparaît qu'à l'introduction de « dopants », des espèces chimiques liées

.....
au polymère induisant un excédent de charge sur la chaîne, assurant ainsi la conductivité interchaines.

Les polymères conjugués sont connus depuis longtemps [8], mais ont été initialement très peu étudiés pour diverses raisons. En effet, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, en outre, les méthodes de synthèse initialement utilisées conduisaient à des matériaux mal définis comportant un grand nombre de défauts. Ceci a non seulement influencé la reproductibilité de leurs propriétés physico- chimiques mais a, dans certains, cas diminué leur stabilité.

I. 3 Les polymères conducteurs intrinsèques : Classification et Synthèse

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI), plus connus sous le nom de métaux synthétiques, sont des polymères organiques alliant les propriétés électriques, électroniques, magnétiques et optiques d'un métal aux propriétés mécaniques et de mise en œuvre des polymères conventionnels. Leur découverte date du début des années 1970, en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode, en 1977, A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid et H. Shirakawa [9, 10] ont démontré que le poly(acétylène) de haut poids moléculaire et à faible teneur en défauts, peut être transformé en un « polymère métallique » grâce à un simple dopage redox. Cette découverte a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leur état conducteur et a été couronnée par le prix NOBEL de Chimie en 2000 [8]. Toute une gamme de polymères conducteurs fut ensuite synthétisée, on note les polyacétylènes [11, 12], les polyparaphénylènes [13, 14], les polyphénylènevinylènes[15], les polythiophènes[16, 17], les polypyrroles [18, 19] ainsi que les polyanilines [20-21].

En 1990, Richard Friend a réalisé une diode électroluminescente dans laquelle la couche active semiconductrice était constituée de poly(pphénylène vinylène) PPV dans son état neutre [22]. A partir de ce moment, la recherche concernant l'utilisation d'oligomères et de polymères conjugués comme composants semiconducteurs dans «l'électronique organique» a été renforcée. Il est néanmoins à noter que Francis GARNIER a déjà utilisé des oligothiophènes pour la réalisation des couches semiconductrices dans des transistors organiques en 1989 [23].

I.3.1 Classification des polymères conducteurs intrinsèques

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères - conjugués ». Ils sont classés par familles:

- les systèmes polyéniques, comme le polyacétylène ;
 - les systèmes aromatiques, comme le pol(p-phénylène) ;
-

- les systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène) ;
- les systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le Polyfurane .

Le Tableau III-1 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

Tableau II-1 Quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques [24].

<i>Famille des polymères</i>	<i>Exemple</i>
Poly(acétylène)	
Poly(pyrrole)	
Poly(p-phénylène)	
Poly(furane)	
Poly(p-phénylène vinylène)	
Poly(thiophène)	

Les systèmes conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [25, 26].

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le polysulfure de p-phénylène et la polyaniline avec ses dérivés respectifs (Figure I-1).

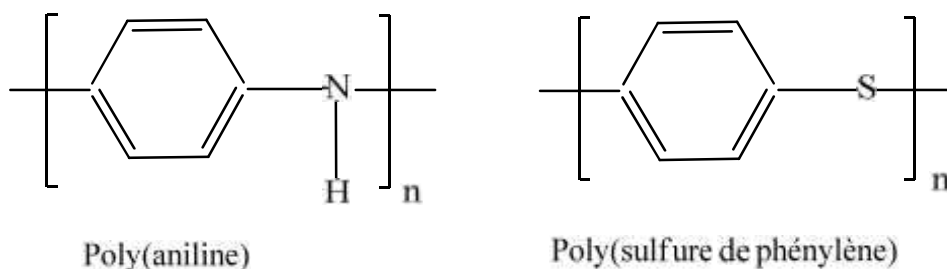


Figure I-1 Exemples de polymères conducteurs avec des hétéroatomes.

I.3.2 Synthèse des polymères conducteurs intrinsèques

Il est bien connu que les polymères synthétiques n'ont pas la structure idéale résultant de l'enchaînement régulier théorique des unités structurales. Lors de la polymérisation peuvent apparaître des défauts d'enchaînements, des branchements, des réticulations ou des isomérisations, les propriétés du polymère sont alors affectées par toutes ces sources de variations par rapport à la structure idéale. Un polymère est un objet statistique, caractérisé par des masses moyennes et une polydispersité, dès lors, il convient donc d'obtenir des structures moléculaires « fiables » afin de pouvoir établir des relations structures-propriétés ou d'obtenir des matériaux reproductibles en vue d'applications.

Dans le cas des polymères conjugués, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau tel que sa conductivité, la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités constitutives [27, 28]. De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir la très grande diversité de polymères conjugués décrite dans la littérature. Parmi ces différentes méthodes on distingue :

— les méthodes directes: la polymérisation par couplage oxydant du monomère (voie électrochimique ou chimique), la polymérisation par réaction de couplage (organométallique), catalysée ou non par un métal de transition.

— les méthodes par lesquelles le polymère est obtenu via un polymère précurseur

Les polymères conducteurs sont généralement obtenus à partir de monomères appropriés en utilisant une des trois principales méthodes de polymérisation : polymérisation par addition, polycondensation ou polymérisation oxydante. Dans la famille des polyènes, on trouve fréquemment des polymérisations de type Ziegler-Natta [29, 30] ou des polymérisations métathétiques par ouverture de cycle (« ring opening metathesis polymerization », ROMP) [31]. Des polycondensations de type GILCH peuvent être utilisées pour la synthèse des dérivés de PPV (poly p-phénylène-vinylène) [32].

Historiquement, la polymérisation oxydante (chimique ou électrochimique) de monomères thiophènes a été la première méthode utilisée pour obtenir des polythiophènes. L'électropolymérisation est généralement effectuée à potentiel constant ou par cycle voltampérométrie [33]. Seule une petite fraction de monomère se dépose sur l'électrode et la polymérisation se propage par condensation. Ceci explique pourquoi un grand nombre de cycles est nécessaire pour obtenir une quantité (relativement) importante de polymère, ayant une masse molaire significative en comparaison avec les méthodes chimiques. L'oxydant chimique le plus souvent utilisé pour la synthèse des polythiophènes est le FeCl_3 [34]. Bien que les

.....
 polymérisations oxydantes soient commodes, elles ne sont pas régiospécifiques et conduisent à des polymères régioaléatoires dans le cas de monomères non-symétriques, tels que le 3-alkylthiophène. De plus, ils sont généralement polydisperses. Sachant que le manque de régiorégularité, ainsi qu'une polydispersité élevée influencent négativement certaines propriétés des polythiophènes, différentes méthodes de polycondensation ont été développées, par exemple l'homopolycondensation d'un composé préparé « in-situ », ce qui conduit à un polymère régiorégulier à 99% [35]. Le désavantage principal de cette technique est une masse moléculaire beaucoup plus faible par rapport aux analogues obtenus par voie oxydante.

Les polymérisations oxydantes chimiques et électrochimiques constituent également les méthodes les plus fréquentes pour la préparation de la polyaniline. Bien qu'un grand nombre d'agents d'oxydations aient été testés, le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) reste toujours le plus utilisé [36-37]. L'utilisation de ce réactif en combinaison avec une basse température de polymérisation (-40°C) conduit à la polyaniline possédant une viscosité et une conductivité plus élevées après dopage [38, 39].

I.4 La conductivité électrique des polymères

I.4.1 Classification des matériaux par conductivité

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes, les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité $\sigma < 10^{-8}$ S/cm (diamant 10^{-14} S/cm), comme semi-conducteurs les matériaux tels que $10^{-8} < \sigma < 10^3$ S/cm (silicium 10^{-5} S/cm à 10^3 S/cm) et comme conducteurs les matériaux tels que 10^3 S/cm $< \sigma$ (argent 10^6 S/cm) (Figure I-2).

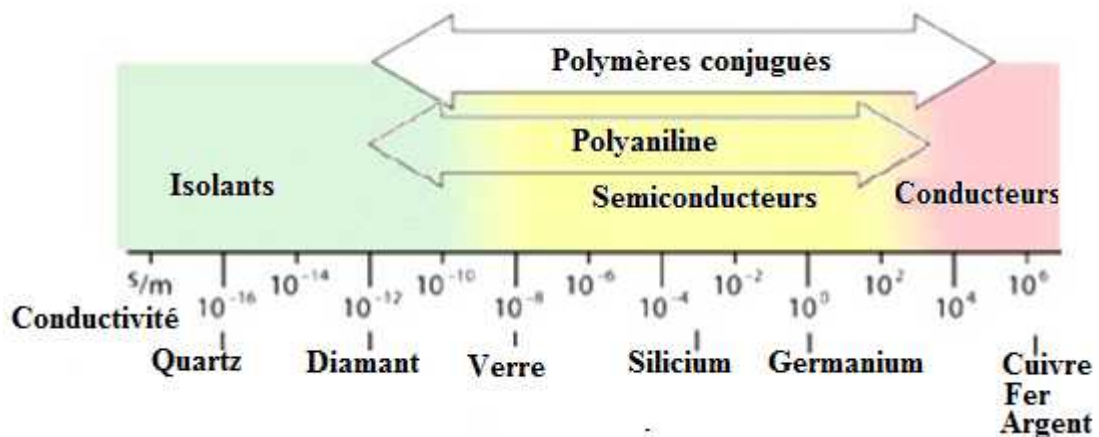


Figure I-2 Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux [40]

.....

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux classes :

- Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui confèrent des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).
- Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement.

I.4.2 Mécanismes de la conductivité électrique dans les polymères

Le caractère conducteur d'un polymère conjugué est du a l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau est la théorie des bandes [41, 42] (Figure I-3). Dans le modèle des bandes, la structure électronique du matériau renseigne sur ses propriétés électriques et permet de le classer parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants.

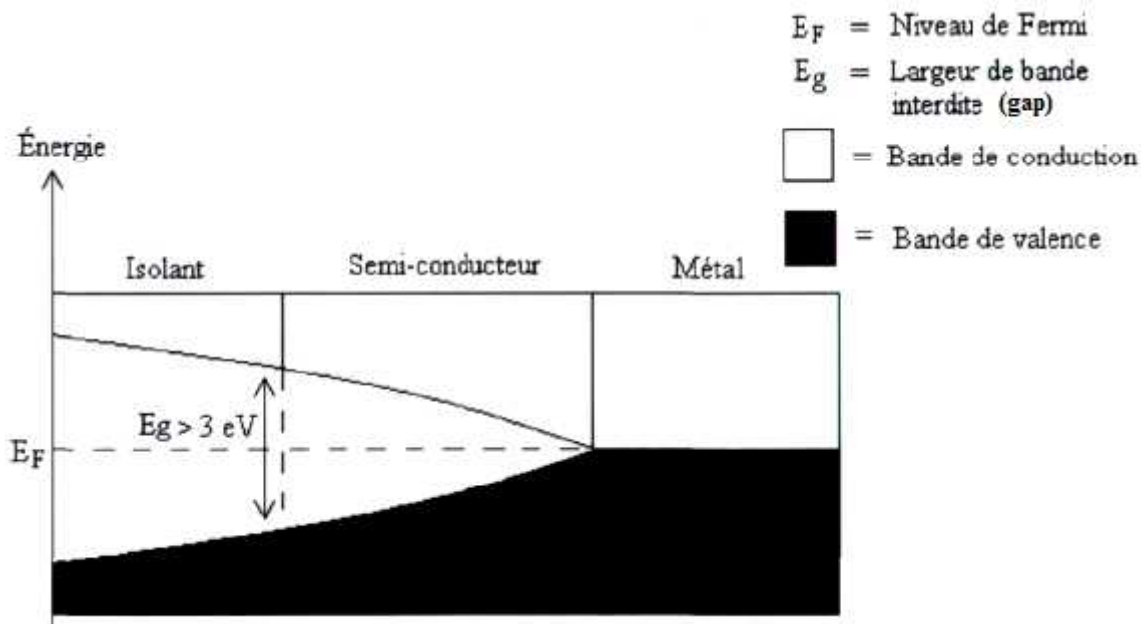


Figure I-3 Largeur de bande interdite d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal [41].

– Modèle de Bandes

Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies (ou vides), il n'y a pas de conduction.

Les métaux sont conducteurs car ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite). Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence

.....
remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite ; la hauteur en énergie (E_g) de cette dernière est inférieure à 2 eV. La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons (thermiquement par exemple) depuis cette dernière ; l'énergie à fournir vaut E_g .

_ Les isolants possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 2 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce modèle de bandes peut expliquer d'une part la formation des porteurs de charges, d'autre part les propriétés semi-conductrices et conductrices des polymères conjugués. Il apparaît déjà que ces matériaux, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement remplies. L'ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite (par exemple 2eV pour le polythiophène) les places dans la catégorie des semi-conducteurs.

Enfin, les composés à électrons π possèdent, en plus d'une faible énergie entre les orbitales LUMO-HOMO, un potentiel d'ionisation peu important d'une part, et/ou une affinité électronique élevée d'autre part, comparativement aux composés saturés. Des électrons π peuvent donc être facilement insérés (réduction) ou extraits (oxydation) pour former un (poly) ion. C'est ainsi que seront créés les porteurs de charge libre. Le transfert de charge entre macromolécules peut également être possible [43].

– **Configuration électronique et bande interdite (Gap)**

Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs. Dans un polymère, si l'atome de carbone qui possède 4 électrons de valence n'est lié qu'à trois voisins, il l'est par des liaisons σ qui assurent la cohésion du squelette. Le quatrième électron (π) qui se situe sur une orbitale p_z et le recouvrement de deux orbitales p_z forme une orbitale moléculaire π . Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à l'autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne ce qui crée une conduction.

Cependant, la délocalisation des électrons π le long de la chaîne n'est généralement pas homogène. Dans une chaîne de polyacétylène les liaisons entre les atomes de carbone n'ont pas toutes la même longueur : les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes. Si une liaison double est "affaiblie", le réseau subira une distorsion, appelée distorsion de Peierls [44]. Peierls a montré qu'une chaîne hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes.

Il est possible de montrer que la distorsion structurale diminue l'énergie électronique en créant un gap. Dans le cas du polyacétylène, la distorsion sera suffisante pour augmenter le gap

.....

.....
 énergétique entre les bandes de valence et de conduction et rendre ce polymère isolant à l'état pur. Les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques.

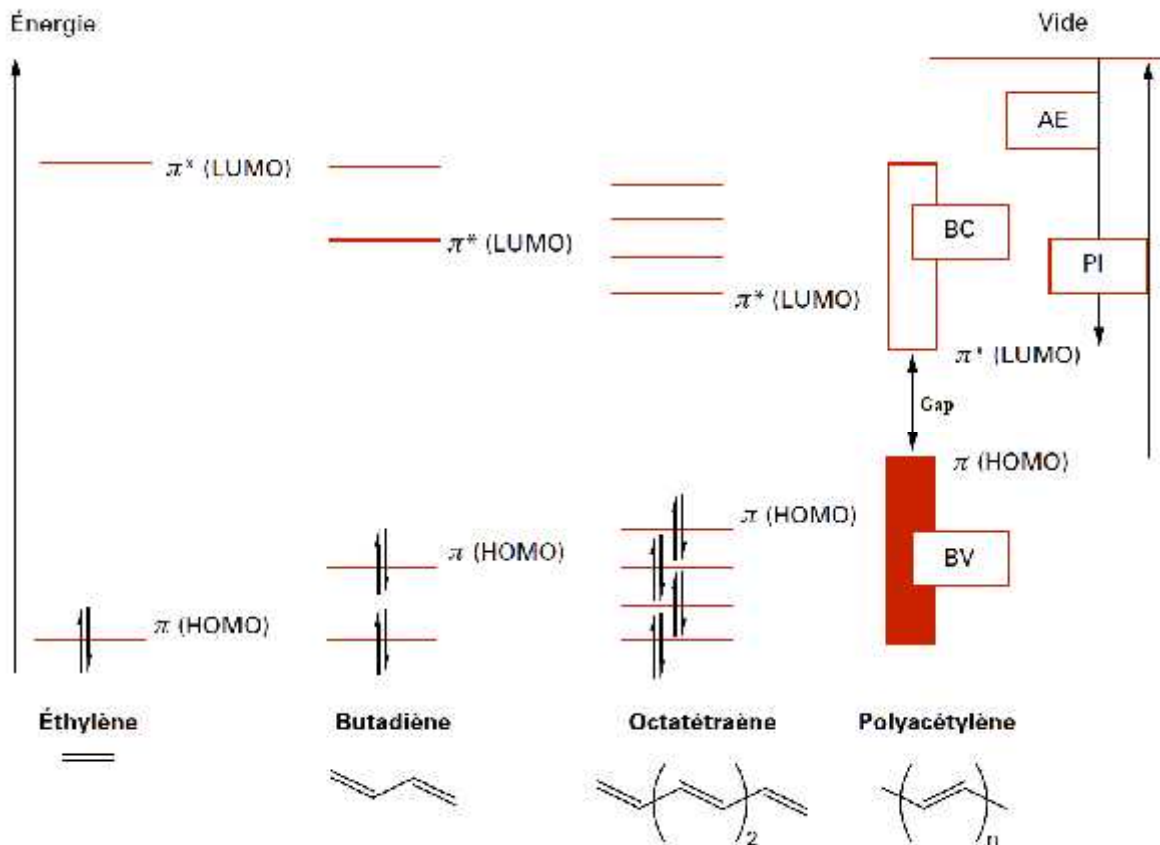


Figure I-4 Diagramme des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'octatétraène et du polyacétylène (orbitales π). [43]

En effet, pour l'éthylène, le butadiène, l'octatétraène, les $2N$ orbitales atomiques $2p_z$ (contenant chacune un électron non apparié) se recouvrent pour donner N orbitales moléculaires liantes π et N orbitales moléculaires antiliantes π^* . Les $2N$ électrons π se placent sur les N orbitales π qui sont donc totalement occupées.

Le niveau haut de la bande de valence est décrit comme l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO). La position de ce niveau par rapport au vide correspond approximativement à l'énergie d'oxydation de la molécule ou **potentiel d'ionisation (PI)**.

Le niveau bas de la bande de conduction est décrit comme l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) (Figure I-4). La position de ce niveau par rapport au vide correspond approximativement à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron (réduction) c'est-à-dire à l'**affinité électronique (AE)**. [43].

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande HOMO vers le bas de la bande LUMO est appelée gap du polymère. Le gap d'un polymère conducteur est

.....

.....
typiquement compris entre 1,5 et 3 eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible [43, 45-46].

I.4.3 Dopage des polymères

Dans les semiconducteurs à base de silicium, quelques atomes de silicium sont remplacés par des ions en excès (par exemple le phosphore) ou en défaut (par exemple le bore) d'électrons, ce qui leur procure le type N ou P. Le principe du dopage des polymères conducteurs est semblable au dopage des semiconducteurs inorganiques bien que réalisés par des procédures totalement différentes. Les polymères peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, ce qui fait transiter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, rendant le système plus conducteur.

I.4.3.1 Méthode de Dopage des polymères

On a principalement deux types de dopage : le dopage de type « p », caractérisé comme étant une oxydation, et le dopage de type « n », caractérisé comme étant une réduction. Pour ces deux types, Il existe quatre principales méthodes de dopage des polymères conducteurs décrit comme suit:

1. Dopage chimique

La première méthode, appelée dopage chimique, consiste :

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

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

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

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure I-5).

.....

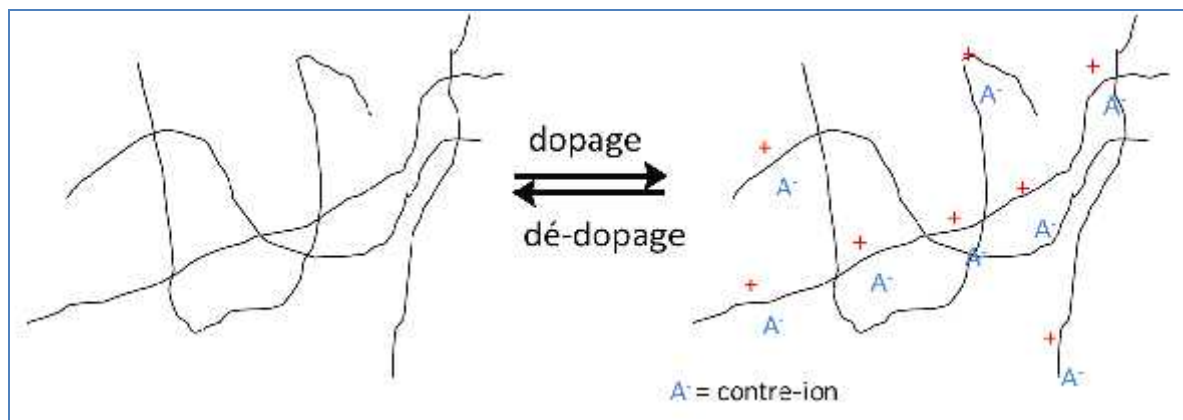


Figure I-5 Processus du dopage chimique réversible

Dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage N) ou un défaut (dopage P) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode.

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique) [47, 48].

Cette méthode est l'une des plus efficaces, le dopage N, qui ne peut se produire en présence d'oxygène, est plus facile à effectuer, on peut faire le vide dans les récipients avec des moyens convenables.

2. Dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly(p-phenylene vinylène), poly p-phenyl phenol) ou pas (Polyacétyle, polythiophène) [45, 48].

3. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les

.....
électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [48, 49].

I.4.3.2 Inconvénient du dopage N

Le dopage N qui consiste à obtenir un excès d'électrons est bien moins courant que le dopage P ; en effet, l'atmosphère terrestre est riche en oxygène et se présente comme un environnement oxydant. Un polymère dopé N réagit alors avec l'oxygène de l'air et perd les électrons en excès, redevenant neutre. Ainsi, le dopage N implique que le polymère soit maintenu dans un gaz inerte (le plus souvent l'argon). C'est pourquoi on ne trouve aujourd'hui aucun polymère conducteur de type N dans le commerce, leur durée de vie étant trop courte pour une utilisation quelconque.

I.4.4 Nature des porteurs de charges libres

Lors de l'injection d'une charge dans une chaîne polymère conjuguée, il y a création d'un défaut chargé associé à une déformation locale de la chaîne: radical-ion pour les chimistes et polaron ou soliton pour les physiciens. La propriété de déformation locale trouve son origine dans la capacité de la chaîne conjuguée de s'accommoder de toute perturbation du système d'électrons π . Cela se fait par la modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la chaîne, relaxant ainsi les contraintes créées. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Et des états localisés dans le gap sont alors créés. Parallèlement, un contre ion est inséré au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système.

Le défaut créé a pour origine la permutation des simples et doubles liaisons. Or la longueur de ces deux liaisons étant différente, deux cas peuvent se présenter : un état fondamental dégénéré ou un état fondamental non-dégénéré.

L'introduction des charges par dopage induit la localisation des porteurs de charges sur la chaîne. Les quasi-particules ainsi formées sont appelées « solitons chargés » pour le cas des polymères ayant un état fondamental dégénéré et « polarons / bipolarons » pour le cas des polymères ayant un état fondamental non dégénéré.

D'une autre part, lors d'un dopage de type « p », il y a formation d'un ou deux radicaux cations par unité tétramère, respectivement appelés polarons positifs et bipolarons positifs. Dans un dopage de type « n », il y a formation d'un ou deux radicaux anions par unité tétramère, appelés respectivement polarons négatifs et bipolarons négatifs.

.....

.....
 La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau. Ainsi, un faible degré de dopage entraîne la formation de polaron, tandis qu'un degré de dopage élevé entraîne la formation de bipolarons.

I.4.4.1 Le soliton

Cette quasi particule, dite « soliton chargé », apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (ex : *trans*-polyacétylène, figure I-6). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant deux phases inverses de l'alternance des doubles et simples liaisons.

Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S = 0$) alors qu'un soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = \frac{1}{2}$. A fort taux de dopage, les solitons peuvent former une bande de solitons mais ne s'associent pas. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique [50].

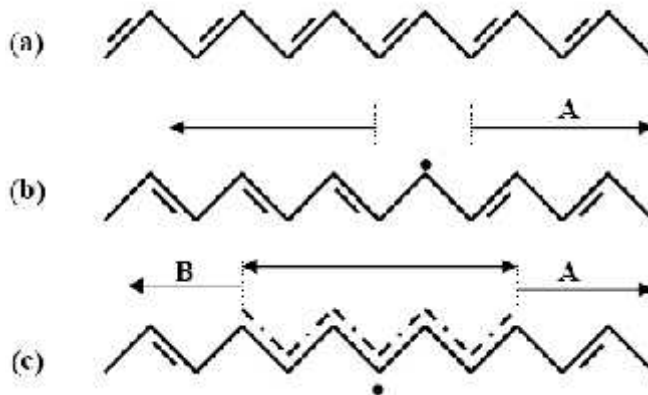


Figure I-6 Le polyacétylène : (a) structure du *trans*-polyacétylène ; (b) création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternance différentes (phases A et B) ; (c) limite du domaine d'extension du soliton (autour de sept atomes de carbone selon Heeger [48]).

I.4.4.2 Les polarons

Le polaron (ou ion radical) est une charge positive (radical cation) ou négative (radical anion), unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère. Cette appellation est donnée par analogie avec les matériaux cristallins où l'ion radical désigne un couplage fort entre charge et phonon (vibration du réseau). Comme indiqué dans la figure I-7, le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $\frac{1}{2}$).

Il est localisé sur une longueur finie de la chaîne polymère. Le déplacement sous l'effet d'un champ électrique (cohérent ou par sauts) des polarons le long du squelette de la macromolécule (contribution intra-chaîne) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne) contribue au transport électronique dans le matériau. La présence des polarons peut être mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) [51], ou par des mesures optiques

.....

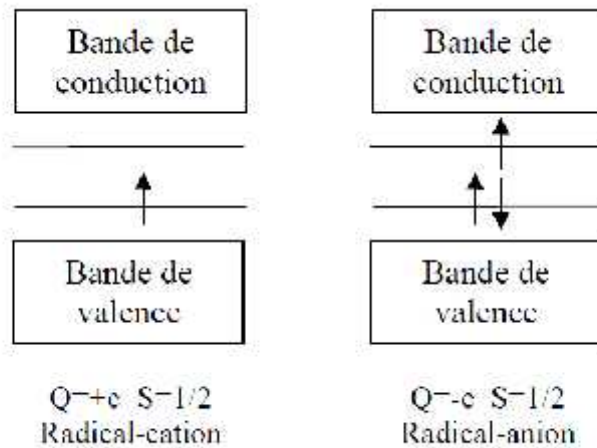


Figure I-7 Niveaux d'énergie associés à la création d'un polaron.

I.4.4.3 Les bipolarons

Lorsqu'un polaron existe déjà sur la chaîne polymère et que l'on vient enlever (ou rajouter) un deuxième électron, deux cas sont envisageables : soit, il y a création d'un deuxième polaron de même signe, à côté du premier, soit on enlève (ou on rajoute) un électron supplémentaire au polaron existant. Dans le second cas, une nouvelle quasi-particule est créée, le bipolaron, dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne (Figure I-8). Le bipolaron porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul ($S=0$), ce qui le rend « invisible » par RPE.

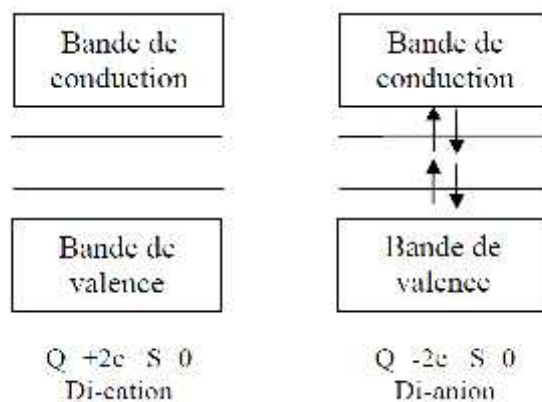


Figure I-8 Niveaux d'énergie associés à la création de bipolarons [53]

En réalité, le scénario favori, parmi les deux présentés précédemment, est celui qui

.....
minimise l'énergie de la chaîne. Le bilan énergétique entre la création de deux polarons et celle d'un bipolaron est en première approximation, et à faible taux de dopage, environ égal à la différence ($\Delta E - U$) entre l'énergie de déformation élastique de la chaîne, ΔE , associée à une quasi-particule et l'énergie de répulsion coulombienne, U , entre les deux charges associées dans la même déformation locale. Si $\Delta E > U$, le bipolaron sera favorisé et inversement.

Lorsque le taux de dopage devient important, les quasi-particules interagissent (recouvrement des fonctions d'ondes). On parlera alors de bande polaronique ou bipolaronique.

I.4.5 L'état fondamental dégénère et non dégénéré des polymères conducteurs

Selon la symétrie de leur état fondamental, les polymères conjugués sont classés suivant deux catégories :

1. état fondamental dégénéré (plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie).
2. état fondamental non dégénéré (éventuellement plusieurs formes associées à des minimaux d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum général).

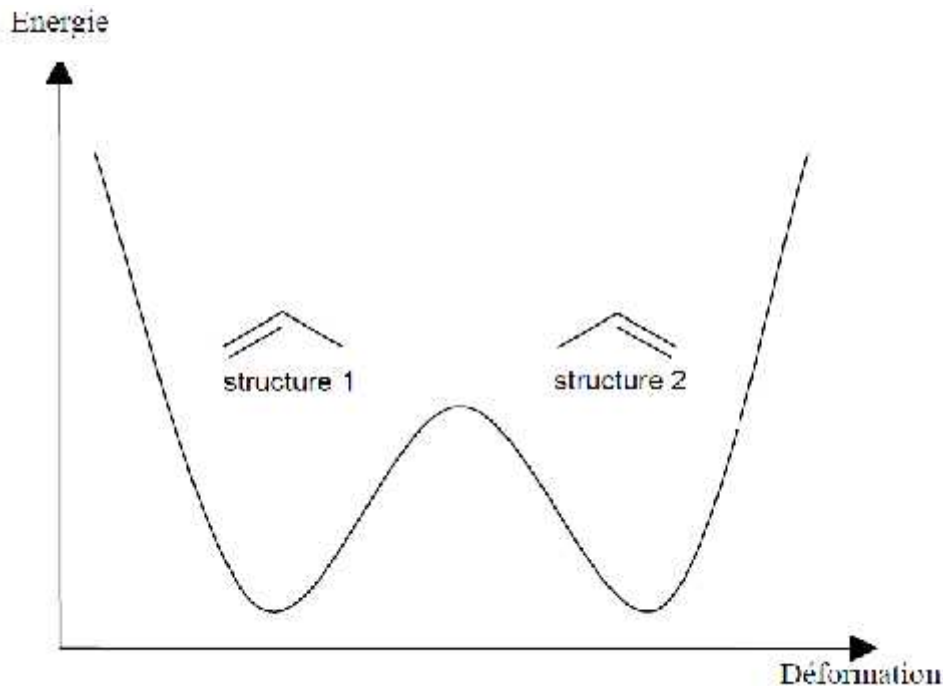


Figure I-9 dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène [54, 55]

I.4.5.1 Les polymères à l'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène en est le prototype. Les énergies associées aux deux topologies correspondant aux structures 1 et 2 sont égales (Figure I-9).

.....

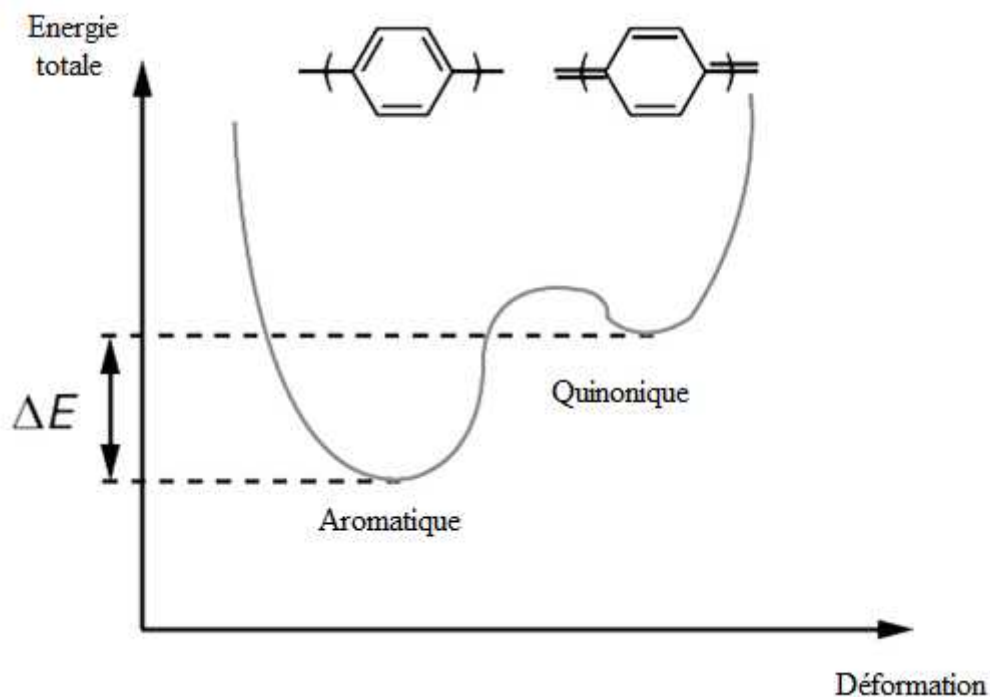


Figure I-10 Diagramme d'énergie des formes de résonance du poly(para-phénylène) [54, 55].

I.4.5.2 Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. Malheureusement, la conductivité des polymères π -conjugués synthétisés n'atteignaient pas celle des métaux. Cela s'explique par un phénomène de conjugaison limitée, ce qui limite la délocalisation des électrons et mène à une faible conductivité. Les polymères conjugués ont, à l'exception du polyacétylène, un niveau énergétique non dégénéré à l'état neutre [56]. Il existe deux formes limites de résonance (aromatique et quinoïde) non équivalentes énergétiquement; la forme aromatique étant stabilisée par l'énergie de résonance (figure I-10).

I.5 La polyaniline :

La polyaniline (PANI) est le polymère conducteur le plus étudié ces 20 dernières années par la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique.. Dans la famille des polymères conducteurs et semi-conducteurs organiques, la polyaniline se distingue par sa facilité de synthèse, sa stabilité vis-à-vis de l'environnement, et son dopage / dédopage chimique plutôt simple. Bien que les méthodes de synthèse pour produire la polyaniline soient assez simples, son mécanisme de polymérisation et la nature de l'oxydation chimique sont très complexes.

I.5.1 Formule chimique du monomère et Structure du polymère

I.5.1.1 Formule chimique du monomère

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement (Figure I-11).

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

La formule du monomère aniline est C_6H_7N , Masse molaire 93.13 g.mol^{-1} , $d=1,174$, $T^\circ \text{ fusion}=-6,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T^\circ \text{ ébullition}=184,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

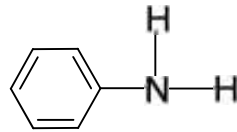


Figure I-11 : structures d'aniline

I.5.1.2 Structure du polymère

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

Cette structure n'est pas figée (Figure I-12). Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [57].

- A- La leucoemeraldine de couleur blanche / clair et incolore
- B- L'éméraldine base de couleur verte ou bleu
- C- La pernigraniline de couleur bleu / violet

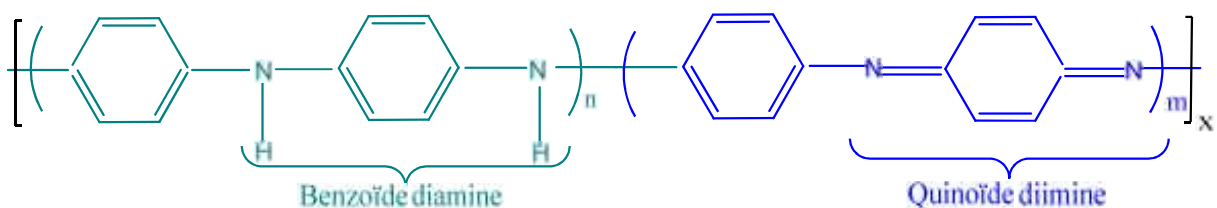


Figure I-12: structures de polyaniline $n+m = 1$, $x =$ degré de polymérisation

Dans la figure I-3, x équivaut à la moitié du degré de polymérisation (DP).

La forme leucoéméraldine avec $n = 1$, $m = 0$ est l'état totalement réduit. La forme pernigraniline est l'état complètement oxydé ($n = 0$, $m = 1$) avec des liens imine au lieu de liens amine. La forme éméraldine ($n = m = 0,5$) est souvent désignée comme éméraldine base (EB) à l'état neutre ou dopée, par protonation des imines avec un acide pour donner l'éméraldine sel. L'éméraldine base est considérée comme la forme la plus utile de la polyaniline en raison de sa grande stabilité à température ambiante et de la conductivité électrique de l'éméraldine sel. Même dopées les leucoéméraldine et pernigraniline sont de mauvais conducteurs.

Le changement de couleur associé à polyaniline dans différents états d'oxydation est du a des capteurs électrochromes. [58, 59].

I.5.2 Polymérisation oxydative de l'aniline

La PANI est généralement préparées par polymérisation oxydative chimique ou par polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide. Cependant, Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation photochimique
- La polymérisation par catalyse enzymatique
- La Polymérisation utilisant des électrons accepteurs.

La méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline est la polymérisation chimique oxydative, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. C'est la principale méthode commerciale pour la préparation de la PANI, plusieurs compagnies la produisent en poudres, en dispersions, et en produits de revêtement.

La polymérisation chimique est assurée par un oxydant chimique dans la solution, il s'agit d'une réaction en milieu homogène, le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase. L'optimisation du processus a été largement étudiée [60]. La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère (aniline) par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide H_2SO_4 ou HCl , pour un pH de 0 à 3.

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte).

I.5.2.1 Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.l^{-1} , un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$)/aniline) inférieur ou égal à 1,2 [61] et un temps de polymérisation d'une à deux heures [57, 62].

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

I.5.2.1.1. Température de polymérisation

L'effet de la température, du milieu de réaction a été également étudié comme variable du processus. Il s'est avéré que la température a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur son poids moléculaire.

Des polymérisations chimiques de l'aniline avec $(NH_4)_2S_2O_8$ ont été effectuées à

.....
température ambiante [63, 64]. Cependant, des études postérieures ont prouvé que la PANI obtenue avait relativement de faible masse moléculaire et comporte de nombreux défauts structuraux dus à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée [63].

Plus tard, MacDiarmid et al [61, 65] ont montré que pour la polymérisation chimique des monomères d'aniline la température optimale est de 1 à 5°C, la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol⁻¹ (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

Pour les applications industrielles il est souhaitable qu'une PANI ait une masse moléculaire grande ($M_w = 100.000$) et une basse polydispersité ($PD < 2.0$).

L'utilisation de basses températures entre - 30° C à - 40°C réalisée par l'addition des sels tels que LiCl et CaF₂ a mené à la formation d'une PANI avec des masses moléculaires beaucoup plus élevées (jusqu'à 400.000). [66-69] mais ces réactions exigent généralement plus de 48 h pour s'accomplir, et la polydispersité est relativement haute ($PD > 2.5$).

Les chercheurs de DuPont [70] ont récemment rapporté que les meilleurs résultats sont réalisés par polymérisation à 0°C en présence des concentrations élevées de LiCl, la polymérisation est complète en moins de 3 h avec un rendement important (80%) et une polydispersité ($PD < 2.0$).

I.5.2.1.2 Nature de l'Oxydant

Tableau I-2 Oxydants généralement utilisés et leurs potentiels d'oxydation	
Oxydant	E° (V, versus Standard Hydrogen Electrode)
(NH₄)₂S₂O₈	1.94
H₂O₂	1.78
Ce(SO₄)₂	1.72
K₂Cr₂O₇	1.23

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), le trioxochlorate de potassium (KClO₃), le trichlorure de fer (FeCl₃) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de FeCl₃ [71] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

Le choix de l'oxydant utilisé dépend moins de son potentiel d'oxydation que de son processus de dégradation (tableau I.2)

.....

I.5.2.1.3 Nature et concentration de l'acide dopant

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère (aniline) dans l'eau et de limiter les réactions secondaires [72]. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation [73], la morphologie [73], les propriétés physicochimiques [72] et la masse molaire [72].

A titre d'exemple, le temps de polymérisation avec HClO₄ comme acide dopant est deux fois plus lent que celui enregistré avec HCl, HNO₃, ou H₂SO₄. D'autres articles indiquent que la PANI peut être développée par oxydation chimique de l'aniline dans les solutions basiques de NaOH aqueux [74, 75], les espèces obtenus possèdent des nanostructures uniques tels que les nanotubes.

I.5.2.1.4 Nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles. [76]

I.5.2.1.5 Rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère /oxydant ($n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$). Ce problème a été étudié par Pron et al. [77]. Étant donné, que différents oxydants sont capables d'accepter un nombre différent d'électrons, ces auteurs ont proposé un coefficient k. Ce coefficient k doit être $\gg 1$ (grand excès d'aniline), quand un polymère de bonne qualité est exigé.

$$k = \frac{2,5 * n_{\text{aniline}}}{E * n_{\text{oxydant}}}$$

Où 2,5 est le nombre d'électrons échangés lors du passage de l'aniline à l'éméraldine et E est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant.

I.5.2.2 Synthèse par voie électrochimique

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant [24].

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

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

I.5.2.3 Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [78-81] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance (Figure I-13).

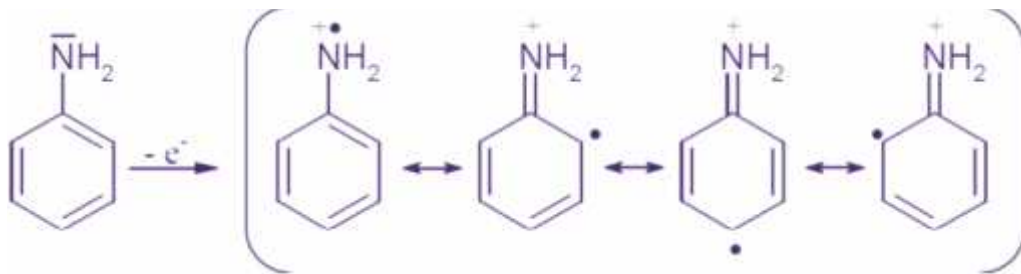


Figure I-13 Formation du cation radical de l'aniline.

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (Figure I-14).

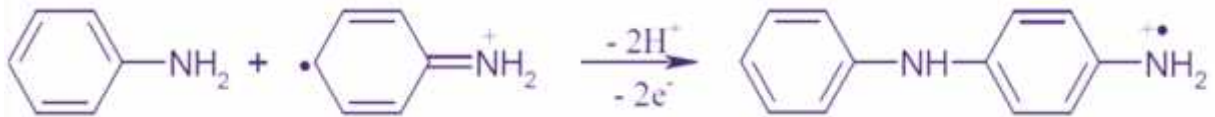


Figure I-14 Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure I-15).

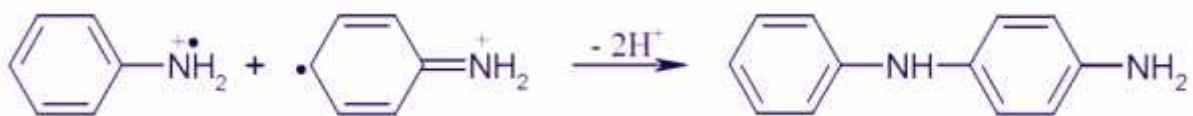


Figure I-15 Couplage de deux cations-radicaux

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

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical) (Figure I-16), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

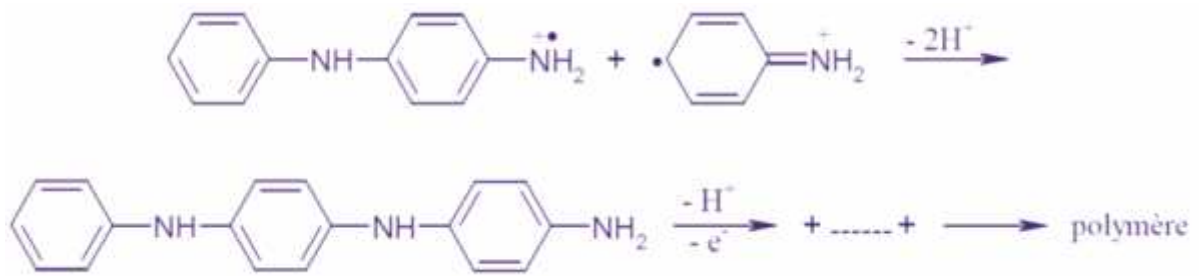


Figure I-16 Propagation de la chaîne de la polyaniline.

D'après la Figure I-16, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde pour donner la forme pernigraniline (Figure I-17).

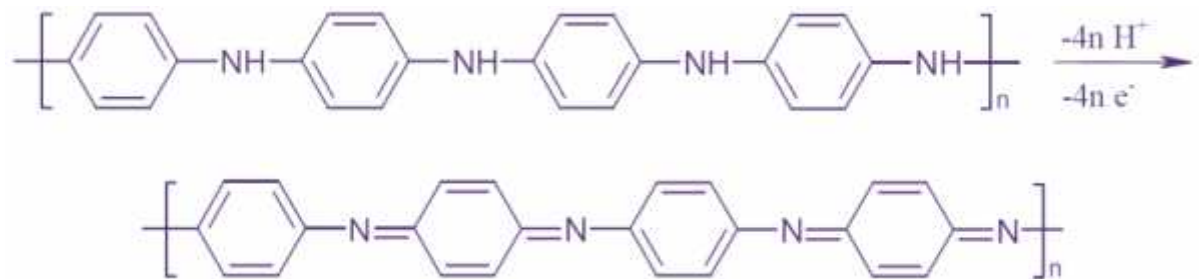


Figure I-17 Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline

- Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure I-18).

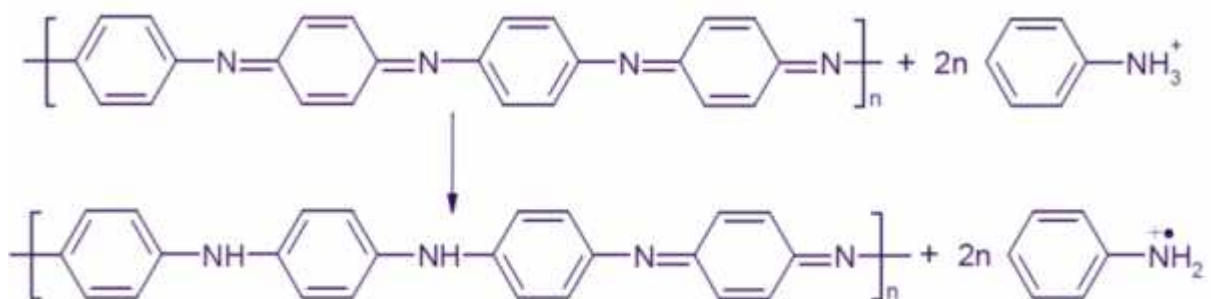


Figure I-18 Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

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

I.5.3 Propriétés de la polyaniline

.....
Comme cela a déjà été dit, la polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons π sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI. [82].

I.5.4 Dopage de la polyaniline

Comme tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) dans sa forme leucoéméraldine base (Figure I-19) peut être dopée par réaction d'oxydation, ce qui s'accompagne d'une diminution (dopage type p) du nombre d'électrons π du système. On obtient alors la forme éméraldine sel. Comme il est montré dans la Figure I-2, les conductivités peuvent atteindre quelques centaines S/cm^{-1} .

Une autre alternative est possible dans le cas de la PANI (aussi mis en évidence pour des polyvinylènes hétérocycliques par *Han et Eisenbaumer* [83]). Un dopage protonique basé sur un processus acido-basique réversible peut être envisagé. Ce mécanisme s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [84], seules les orbitales p de ces électrons sont modifiées. En effet, en partant d'une autre forme de la polyaniline (la forme éméraldine base (Figure I-10)), la forme éméraldine sel (ES, état conducteur) est obtenue par protonation des atomes d'azotes, sans modification de l'état d'oxydoréduction de la chaîne. Les propriétés acido-basiques de la PANI, caractérisées par deux valeurs de pKa égaux à 2,5 et 5,5 (respectivement attribués aux fonctions amines et imines [85, 86], rendent cette réaction possible. La plupart des études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [87] ($-N=$) de la structure. Il semblerait d'après certains auteurs qu'une protonation de certains sites amines est également possible [88]. Le taux de dopage de ces échantillons peut être contrôlé et sera compris entre 0 et 50 % molaire par unité d'aniline ce qui équivaut à 50 % à la protonation de tous les sites imines. Lors du dopage, un réarrangement interne s'effectue pour ne laisser place qu'à des cycles équivalents de types benzéniques (Figure I-19). Le contre-ion A^- assure l'électroneutralité du système.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [89, 90].

La PANI offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'autres acides peut être utilisé tels que les acides minéraux: l'acide sulfurique (H_2SO_4) [91], l'acide hydrofluorique (HF) [92], l'acide perchlorique ($HClO_4$) [93], etc. (figure I-
.....

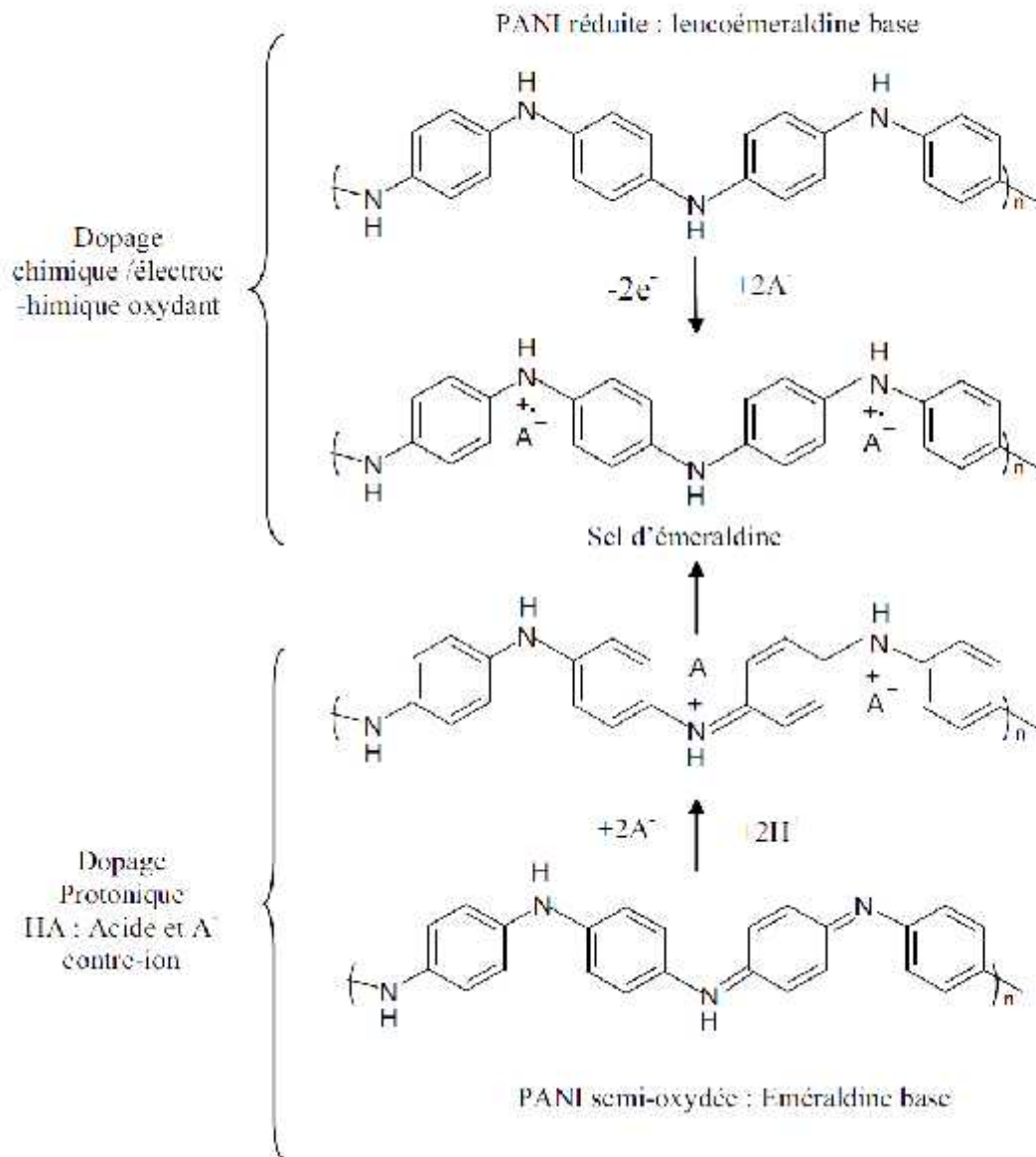


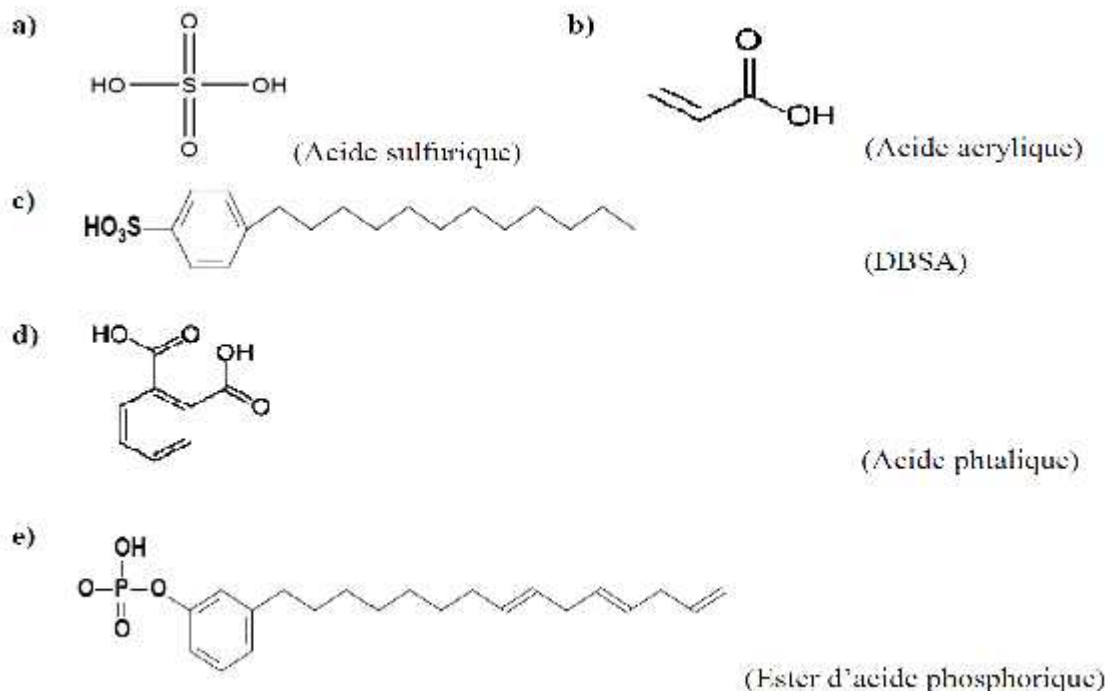
Figure I-19 Les deux mécanismes de dopage de la polyaniline

- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [94]. (figure I-20.b).
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide méthane sulfonique (MeSA) [95], acide p-Toluène sulfonique (PTSA), [96], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [97], etc. (figure I-20.c).

.....
- Les acides phtaliques [98], etc. (figure I-20.d).

- Les esters des acides phosphoriques [99, 100] (figure I-20.e).

Il est également possible de synthétiser de la polyaniline de type n par dopage avec un réducteur fort (NaH, KH) [101].



.....
Figure I-20 Exemples de dopants de la polyaniline.

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [101]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyls peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [102].

D'autres acides tels que l'acide polyacrylique (PAA), l'acide camphor sulfonique (CSA) ont également été utilisés pour améliorer la solubilité et la stabilité thermique des polymères conducteurs obtenus [105-108].

Des polyanilines substituées [24, 109, 110] directement sur leurs cycles aromatiques par des groupements acide tels que l'acide sulfonique ou l'acide phosphonique (Figure I-21a et Figure I-21b, respectivement) sont des polyanilines capables de s'auto-doper. L'auto-dopage semble s'opérer immédiatement via la protonation des imines des cycles quinoïdes rendant ainsi

.....

le polymère conducteur. Le mécanisme proposé s'apparente à celui du dopage de l'éméraldine base avec un acide fort tel que HCl. La conductivité du polymère auto-dopé est moins importante mais sa stabilité est améliorée par rapport aux polymères dopés non substitués.

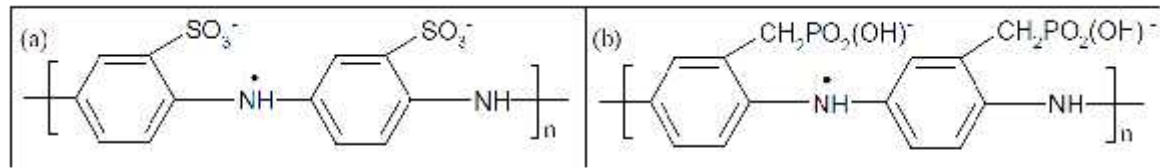


Figure I-21 Polyanilines auto-dopées : (a) polyaniline sulfonée [poly(acide o-aminobenzènesulfonique)] et (b) polyaniline phosphonée [poly(acide o-aminobenzylphosphonique)].

I.5.5 Quelques applications industrielles de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes par rapport à d'autres matériaux, mais commencent à percer en ce début de millénaire.

On peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les supercondensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion [111] (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

I.5.5.1 Batteries rechargeables organiques [112 -114]

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [115]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure I-22.

Une des électrodes est réalisée à partir de la PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion Li^+ redevient du lithium et se dépose sur Li/Al.

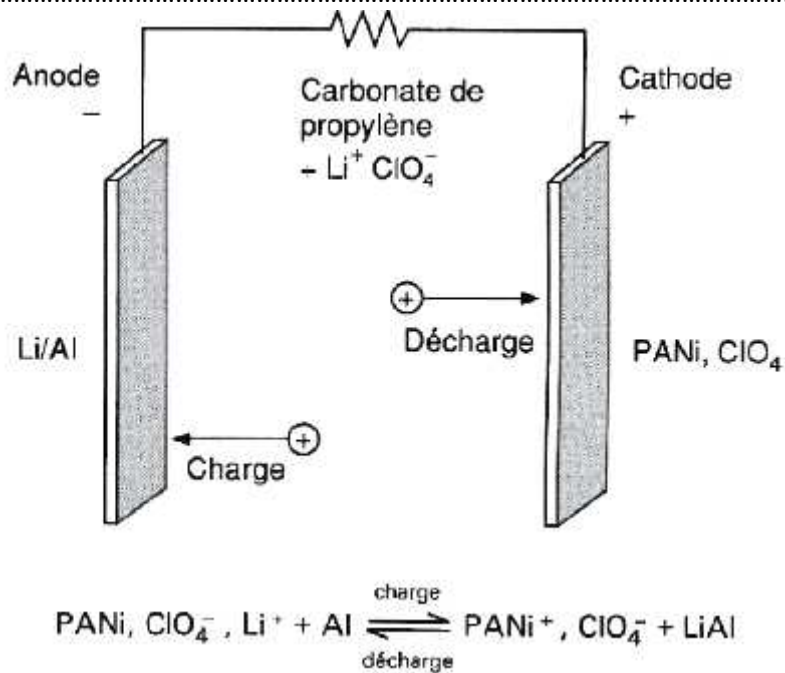


Figure I-22 Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

...ut à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.

Tableau I-3 Quelques Performances des Batteries a base des polymères conducteurs

Anode	Cathode	Open Circuit Voltage	Charge Density
		(V)	(Ah/kg)
Lithium	Polyacetylene	3.5–3.9	100–300
Lithium	Polyaniline	3.0–4.0	50–150
Lithium	Polypyrrole	3.0–4.0	50–170

Source: From Angelopoulos, M. *IBM J. Res. Dev.* 2001, 45(1): 57.

[108].

I.5.5.2 Diodes électroluminescentes organiques (O.LED) [115, 116]

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure I-23, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en

..... sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

La longueur d'onde d'émission de ces polymères peut être facilement modulée par l'introduction de chromophores supplémentaires et surtout par une fonctionnalisation appropriée (Figure I-24). Il est nécessaire d'obtenir des diodes émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Néanmoins, il reste à améliorer la stabilité des polymères et à diminuer la largeur des bandes d'émission afin d'optimiser le rendu exact des couleurs.

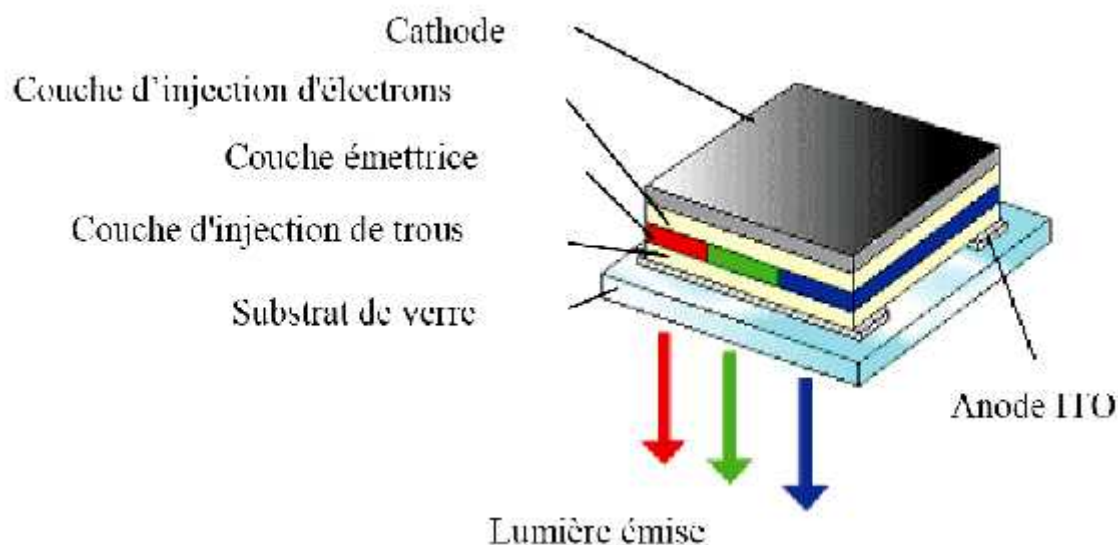


Figure I-23 Schéma d'une cellule typique de l'OLED [110].

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [117, 118]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure I-25).

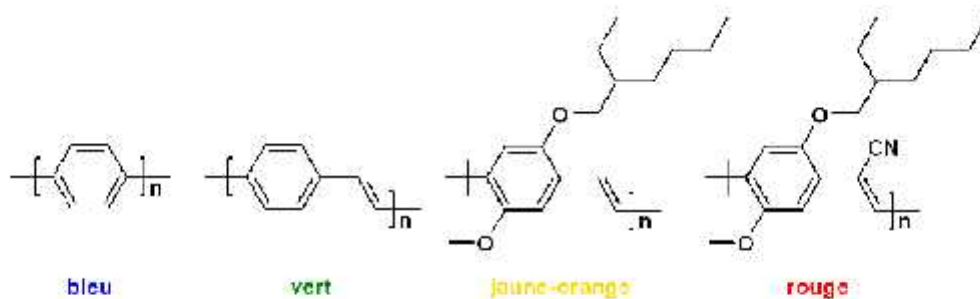


Figure I-24 Influence des chromophores dans la chaîne et effet des substituants sur la longueur d'onde d'émission d'un polymère conjugué.

.....

I.5.5.3 Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, c'est à dire qu'elles transforment la lumière (rayons solaire) en courant électrique. L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.



Figure I-25 Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [117].

I.5.5.4 Blindage électromagnétique [119, 120]

La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et une constante diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion. Une étude de Joo et al. [121] a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée pour cette utilisation.

I.5.5.5 Les condensateurs

Une autre application où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [122, 123] (Tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO_2). Le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.

I.5.5.6 Transistors à effet de champs

Une des applications des polymères conducteurs touche les transistors à effet de champs, très utilisés dans les microprocesseurs et les puces électroniques. Ce type de transistor est un dispositif constitué d'une couche semi-conductrice (polymère conjugué) sur laquelle sont déposées deux électrodes, la source et le drain, séparé d'une troisième électrode, la grille, par une couche mince d'isolant (Figure I-26). Si aucune tension n'est appliquée sur la grille, le transistor est dit « OFF » et il n'y a pas de courant entre la source et le drain. L'application d'une tension entre la grille et la source conduit à la formation d'un champ électrique par l'injection de charges contrôlée dans la couche semi-conductrice. Le transistor est alors à l'état « ON » (état conducteur) et on mesure un courant entre la source et le drain. La concentration de porteurs de charges dépend de la tension.

Les caractéristiques limitantes pour des transistors à base de polymère sont la mobilité des porteur de charges, ainsi que le rapport des courants ON/OFF (idéalement $> 10^6$). Ces facteurs sont plus faibles que pour des transistors à base de silicium (monocristallin), ce qui restreint leur application à la fabrication de composants électroniques flexibles à bas coût.

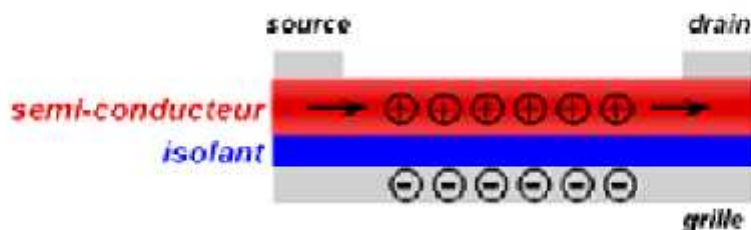


Figure I-26 Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.

I.5.5.7 Protection des métaux contre la corrosion [111, 124-125]

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles

que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure I-27(a) et la figure I-27(b).

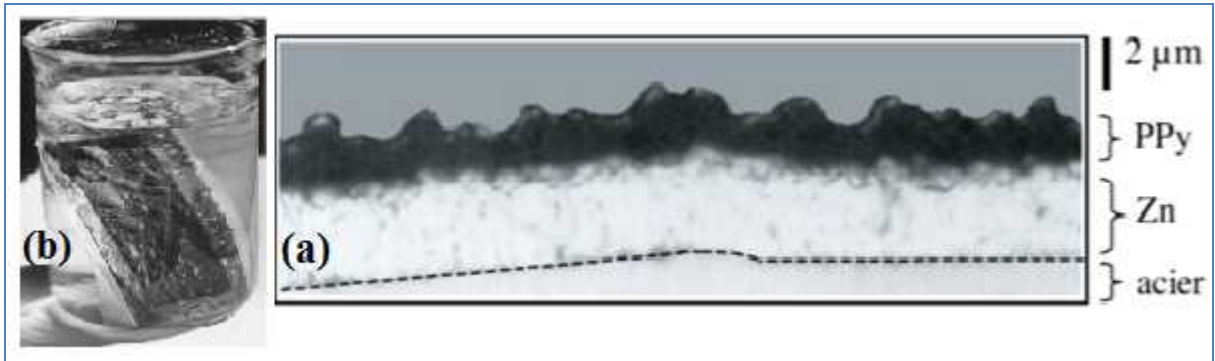


Figure I-27 (a) Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [125].
 (b) Echantillon en acier protégé par un film de polyaniline et d'époxyde après trois ans d'immersion dans l'eau de mer-on note l'absence de corrosion dans la solution d'essai [57].

de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^7 (Figure I-28) [126, 127].

Un grand nombre de brevets concerne l'utilisation de films polymères conducteurs intrinsèques obtenus soit par voie électrochimique soit par voie chimique.

Les applications visées par ces brevets sont variées et concernent de nombreux secteurs : la protection anticorrosion de l'acier [128, 129], de l'aluminium et de ses alliages (notamment les industries automobile et, surtout, aéronautique) [129, 130] ou encore le domaine de l'électronique (dépôts de PCI sur la couche de cuivre des circuits imprimés [131]).

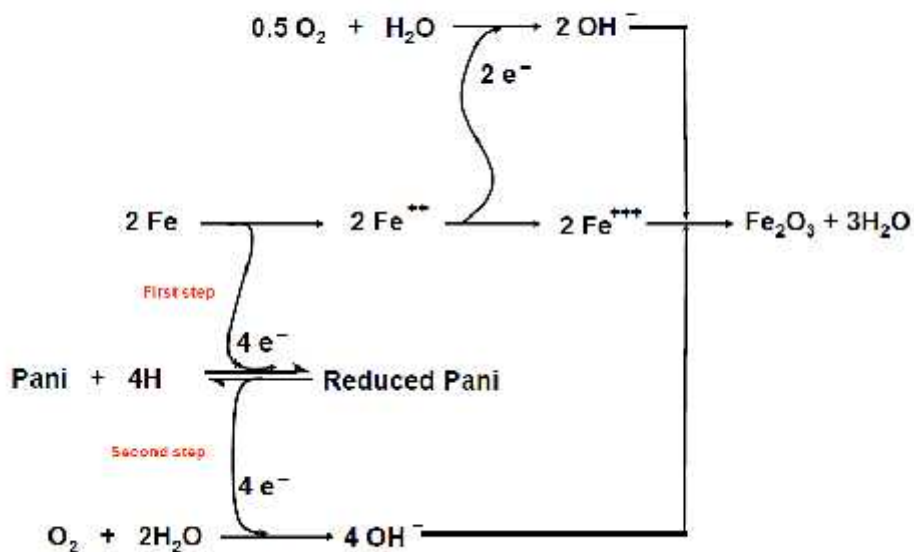


Figure I-28 Mécanisme de passivation par la polyaniline [131].

On peut enfin citer l'utilisation de films anticorrosion de polyaniline sous forme

.....
éméraldine base enrichis de disulfure de molybdène dont les propriétés lubrifiantes confèrent au métal une excellente résistance à l'éraillure [132]. Ces revêtements sont susceptibles d'intéresser notamment l'industrie pétrolière, particulièrement concernée par les problèmes d'éraillure au niveau des articulations de pipes-lines.

.....

Références bibliographiques

- [1] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymer*, 28, 574 (1987).
 - [2] M. Aldissi, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1, 24(1989).
 - [3] E. Genies, "Des plastiques conducteurs". Pour la science. Avril (1988).
 - [4] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères Conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique*, E1860, 1–13 (1993).
 - [5] *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors* (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, 740 (1995).
 - [6] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustible, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique*, D3340, 1–28 (2000).
 - [7] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, Part I, 2388–2403 (1910).
 - [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 16, 578–580 (1977).
 - [9] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *For the discovery and development of conductive polymers*, (2000).
 - [10] (a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2574–2580 (2001); (b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2581–259, (2001); (c) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2591–2611 (2001).
 - [11] M. Leclerc, R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, 20, 2153 (1987).
 - [12] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 71, 1506 (1979).
 - [13] M. Rehim, A. D. Schluter, G. Wegner, *Macromol. Chem.*, 191, 1991 (1990).
 - [14] C. L. Geüinger, A. J. Heeger, J. M. Drake, *J. Chem. Phys.*, 101, 1673 (1994).
 - [15] M. Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 873 (1986).
 - [16] Roncaii, *J. Chem. Rev.*, 92, 711 (1992).
 - [17] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1979).
 - [18] D. Moon, A. B. Padias, H. K. Hall, T. Huntoon, P. D. Clavert, *Macromolecules*, 28, 6205–6210 (1995)
 - [19] A. G. MacDiarmid, J. E. Chiang, M. Haipern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. Somarisi, W. Wu, S. I. Yaniger, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 173, 121 (1985).
 - [20] C. Yong, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Mer.*, 35, 14, 57 (1993).
 - [21] X. G. Li, M. R Huang, Y. Yang, *Polym. 1*, 32, 348 (2000).
 - [22] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539–541 (1990).
-

-
- [23] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Comm.*, 72, 4, 381–384 (1989).
- [24] Wallace, G. G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [25] J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, *Chem. Mater.*, 12, 8, 2372–2384 (2000).
- [26] B. Pépin-Donat, A. Viallat, E. Rebourt, J. Bras, *Synth. Met.*, 102, 1–3, 1506–1509 (1999).
- [27] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, E 1 862, 15, (2012).
- [28] D. Shu and al, *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1–9 (2012).
- [29] (a) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *Deutsche Patent schrift*, 973626, (1960); (b) G. Natta, K. Ziegler, *US Patent*, 2691647, (1963).
- [30] (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, 67, 19–20, 541–547 (1955); (b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J Am. Chem. Soc.*, 77, 6, 1708–1710 (1955); (c) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 41, 5000–5008 (2003).
- [31] (a) W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J Am. Chem. Soc.*, 82, 9, 2337–2340 (1960); (b) G. Dall'asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.*, 7, 6, 707–716 (1971); (c) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, 100, 4, 1565–1604 (2000); (d) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 17, 3012–3043 (2000).
- [32] (a) H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. A1 Polym. Chem.*, 4, 6, 1337–1349 (1966); (b) F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.*, 69, 1–3, 509–510 (1995).
- [33] R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.*, 87, 8, 1459–1463 (1983).
- [34] R. Sugimoto, S. Takeda, M. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express.*, 1, 11, 635–638 (1986).
- [35] (a) R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1, 70–72 (1992); (b) R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J Am. Chem. Soc.*, 115, 11, 4910–4911 (1993).
(c) R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J Org. Chem.*, 58, 4, 904–912 (1993).
- [36] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 34, 13, 4324–4333 (2001).
- [37] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 24, 3, 193–201 (1988).
- [38] H. Yan, N. Toshima, *Synth. Met.*, 69, 1–3, 151–152 (1995).
- [39] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, *Optik*, 125, 1307–1310 (2014).
-

-
- [40] M. Bouhadid, Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine de capteurs chimiques, Thèse de doctorat, Université de PAU et des pays de l'Adour, 24 (2008).
- [41] J. E. Frommer, R. R. Chance, "Electrically conducting polymers " 462–507 in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley-Interscience, New York, 5, (1986).
- [42] M. G. Kanatzidis, Chemical and Engineering News, December issue, 36–54 (1990).
- [43] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, Traité électronique, E 1 862, 18, (2002).
- [44] J. Yang, F. Lu, Y. Li, S. Yang, R. Li, N. Huo, C. Fan, , Z. Wei, J. Li, S. S. Li, Journal of Materials Chemistry C, 2, 6, 1034-1040 (2014).
- [45] U. A. Sevil, E. Coşkun, O. Güven, Radiation Physics and Chemistry, 9445–48, (2014).
- [46] Z. Cui, J. Qi, X. Xu, L. Liu, Y. Wang, Journal of Solid State Chemistry, 205, 142–148 (2013).
- [47] A. Pron, P. Rannou, Processible, Progress in polymer science, 27, 135–190 (2002).
- [48] A. J. Heeger, Synthetic Metals, Volume 125, Issue 1, 4–23 (2001).
- [49] J. Li and al., Materials Research Bulletin, 53, 58–64 (2014).
- [50] J. L. Bredas and G.B. Street, Acc. Chem. Res. 18, 309–315 (1985).
- [51] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, and M. Salmon, Physical Review Letters, 55, 118 (1985).
- [52] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, Physical Review B Condensed Matter, 30, 1023 (1984).
- [53] E. Rivera–Garcia, Méthode de synthèse et caractérisation de polymères modèles contenant le pyrène en vue d'applications en opto–électronique, Thèse en chimie, Faculté des études supérieures, Université de Montréal, (Juillet 2001).
- [54] M. Oyharçabal, T. Olinga, M. P. Foulc, V. Vigneras, , Synthetic Metals, 162, 7–8, 555–62 (2012).
- [55] G. D'Aprano, Étude des effets électroniques et stériques dans les dérivés alkyle et alkyloxy de la polyaniline, Thèse de doctorat, Université de Montréal, (1994).
- [56] J. Roncali, Macromol. Rapid Commun., 28, 1761, (2007).
- [57] G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, Conductive Electroactive Polymers (Intelligent Polymer Systems), Third ed., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [58] M. Oyharçabal, T., Olinga, M. P., , Foulc, S. Lacomme, E. Gontier, V. Vigneras, Composites Science and Technology , 74, 107–112 (2013).
- [59] P. N. Adams, D. C. Apperley, and A. P. Monkman, Polymer, 34, 2, 328–332 (1993).
-

-
- [60] Kenwright, A. M., Feast, W. J., Adams, P. N., Milton, A. J., Monkman, Polymer, 33, 20, 4292–4298 (1992).
- [61] P. C. Wang, E. C. Venancio, D. M. Sarno, A. G. MacDiarmid, Reactive and Functional Polymers, 69, 4, 217–223 (2009).
- [62] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somarisi, In Conducting Polymers, Special Applications. L. Alcacer (ed). Reidel, Dordrecht, 105 (1987).
- [63] L. H. C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, Epstein, A. J. Synth. Met., 68, 1 (1994).
- [64] P. N. Adams, A. P. Monkman, Synth. Met., 87, 165 (1997).
- [65] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, Synth. Met., 95, 29, (1998).
- [66] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, R. Holler, Synth. Met., 96, 55 (1998).
- [67] G. Min, Synth. Met., 119, 273, (2001).
- [68] A. Yasuda, and T. Shimidzu, Synthetic Metals, 61, 3, 239–245 (1993).
- [69] Y. Cao et al., Polymer, 30, 12, 2305–2311 (1989).
- [70] G. M. Morales, M. C. Miras, and C. Barbero, Anion effects on aniline polymerisation. Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic, 101, 1–3, 686 (1999).
- [71] Y. Long, Z. Chen, Y. Ma, Z. Zhang, A. Jin, C. Gu, L. Zhang, Z. Wei, M. Wan, Appl. Phys. Lett., 84, 2205 (2004).
- [72] X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei, Chem. Lett., 34, 42, (2005).
- [73] Y. Geng, et al., Synthetic Metals, 96, 1, 1–6 (1998).
- [74] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, Synth. Met., 25, 193 (1988).
- [75] D. M. Mohilner, R.N. Adams, and W.J. Argersinger, J. Am. Chem. Soc., 84,19, 3618–3622 (1962).
- [76] Z. Huang, et al., Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl–Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. Langmuir, 13, 24, 6480–6484, (1997).
- [77] F. Guan, et al., Applied Surface Science, 230, 1–4, 131–137, (2004).
- [78] L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacicsek, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 32, 1, 105–111 (1994).
- [79] M. Breitenbach, and K. H. Heckner, Journal of Electroanalytical Chemistry, 43, 2, 267–286, (1973).
- [80] H. Lethby, J. Chem. Soc., 15, 161 (1862).
- [81] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, Langmuir, 19, 5511–5516 (2003).
- [82] B. Wessling, Synthetic Metals, 102, 1396 (1999).
-

-
- [83] K. Tzou and R. V. Gregory, *Synthetic Metals*, 55,983. (1993).
- [84] C. C. Han and R. L. Elsenbaumer, *Synthetic Metals*, 30, 123 (1989).
- [85] A. G. MacDiarmid, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronic*, 303 (1991).
- [86] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. De Surville, et al., *Journal de chimie Physique* 68, 1005 (1971).
- [87] F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, et al., edited by S. Roth (Springer-Verlag, Heidelberg, 76, 244 (1987).
- [88] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 121, 173 (1985).
- [89] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, et al., *Synthetic Metals* 46, 227 (1992).
- [90] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.*, 77, 5, 815–826 (2005).
- [91] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74, 5, 857–867 (2002).
- [92] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synthetic Metals*, Volume 26, Issue 4, 383–389 (1988).
- [93] M. Łapkowski, *Synthetic Metals*, 35, 1–2, 169–182 (1990).
- [94] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synthetic Metals*, 101, 1–3, 752–753 (1999).
- [95] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics*, 89, 1–5 (2005).
- [96] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 69, 1–3, 171–172 (1995).
- [97] V. I. Krinichnyi, S. V. Tokarev, H. K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, *Synthetic Metals*, 156, 21–24, 1368–1377 (2006).
- [98] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 52, 2, 193–200 (1992).
- [99] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*, 114, 2, 125–131 (2000).
- [100] A. Pron, J. E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska., *Synthetic Metals*, 57, 1, 3520–3525 (1993).
- [101] A. Proń, W. Łuzny, J. Laska, *Synthetic Metals*, 80, 2, 191–193 (1996).
- [102] M. Y. Hua, G. W. Hwang, Y. H. Chuang, S. A. Chen, *Macromol.* 33, 6235 (2000).
- [103] Alan. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*, 69, 1–3, 85–92 (1995).
- [104] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne et A. Pron, *Synthetic Metals*, 119, 1-3, 445-446 (2001).
- [105] H. Hu, J. M. Saniger, and J. G. Bañuelos, *Thin Solid Films*, 347, 1–2, 241–247 (1999).
- [106] A. A. Athawale, M. V. Kulkarni and V. V. Chabukswar, 73, 1, 106–110 (2002).
- [107] K. S. Ryu, B. W. Moon, J. Joo, S. H. Chang, *Polymer*, 42, 23, 9355–9360 (2001).
- [108] S. Koul, S. K. Dhawan and R. Chandra, *Synthetic Metals*, 124, 2–3, 295–299. (2001).
-

-
- [109] S. A. Chen and G. W. Hwang, *Macromolecules*, 29, 11, 3950–3955 (1996).
- [110] A. Malinauskas, *Journal of Power Sources*, 126, 1–2, 214–220 (2004).
- [111] A. I. Kuestan, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press (2013).
- [112] M. Zoran, K. R. Marijana, P. Tomislav, *Electrochimica Acta*, 54, 10, 2941–2950 (2009).
- [113] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28, 1–2, 629–638 (1989).
- [114] J. Robert, J. Alzieu, *Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, Traité de Convertisseurs et machines électriques*, D 3354, 1–15 (2012).
- [115] R. Payerne, *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004).
- [116] J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, *Applied Surface Science*, 255, 7, 4329–4333 (2009).
- [117] <http://www.ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-proto-101.php>.
- [118] <http://www.lemondenumerique.com/?p=8311>.
- [119] O. Schütze, L. Jourdan, T. Legrand, E. G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Polymers for Advanced Technologies* 19, 7, 762–769 (2008).
- [120] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, E. G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, *Materials and Manufacturing Processes*, 24, 3, 350 – 357 (2009).
- [121] J. Joo and A. J. Epstein, *Applied Physics Letters*, 65, 2278 (1994).
- [122] F. Larmat, J. R. Reynolds and Q. Yongjian, *Synthetic Metals*, 79, 229 (1996).
- [123] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synthetic Metals*, 102, 973 (1999).
- [124] A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Synthetic Metals*, 159, 13, 1247–1254 (2009).
- [125] J. Petitjean, J. Tanguy, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiych, M. Delamar, P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 581, 1, 111-121 (2005).
- [126] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 93, 143 (1998).
- [127] T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Sec. ed., Marcel Dekker. In press, 518 (1997).
- [128] P. J. Kinlen, Y. Ding, K. F. Koncki, Zipperling Kessler and Co, *Synthesis and applications of intrinsically conductive polymer salts of polyphosphonic acids in anti-corrosion coatings*. WO 1999025778, A1. (27 mai 1999).
- [129] S. Shimizu, M. Uzawa, N. Sugama, Nitto Chemical Industry Co Ltd., *Corrosion-preventing composition containing soluble conductive polymer and method for preventing corrosion*. JP 10176123, JP (30 juin 1998).
- [130] P. J. Kinlen, L.M. Lawless, P. Menon Vinod, Mc Donnell Douglas Corp., *Anodically formed intrinsically conductive polymer-aluminium oxide composite as a coating on aluminium*. US 2004020784, A1 (05 févr. 2004).
-

-
- [131] B. Wessling, Ormecon Gmbh., Article with a coating of electrically conductive polymer and process for production thereof. US 2006019090, A1 (26 janv. 2006).
- [132] Ej. Calvo, M. L. Bossi, L. A. Bronstein, C. A. Barbero, L. N. Trevani, T. E. Perez, P. Castro, Method of using intrinsically conducting polymers with inherent lubricating properties, and a composition having an intrinsically conducting polymer for protecting metal surfaces from galling and corrosion. WO 2005080644 (01 sept. 2005).
-

CHAPITRE II- LES NANOCOMPOSITES

II - LES NANOCOMPOSITES

II.1 Les Nanocomposites

II.1.1 Définition

Un composite est un matériau créé à dessein, constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie entre la charge et la matrice.

Un nanocomposite sera définie comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

On appelle communément "charge" toute addition, dans une matrice, de particules plus ou moins sphéroïdales, par opposition aux fibres longues, appelées renforts (fibres de verre, de carbone...). Les charges sont le plus souvent des substances minérales, mais elles peuvent aussi être, elles-mêmes, des particules polymères synthétiques ou naturelles [1].

L'incorporation d'une fraction volumique d'un matériau de faible coût dans une matrice polymère dont le coût est élevé peut baisser le prix de revient du matériau. Si cet ajout ne modifie pas les propriétés d'usage alors l'intérêt est purement économique. On peut citer, par exemple, l'emploi des hydrates d'aluminium dans les peintures à l'huile ou les carbonates de calcium dans les peintures acryliques.

L'ajout d'une charge dans un polymère peut "renforcer" ce dernier, c'est à dire améliorer une ou très rarement plusieurs de ses propriétés mécaniques : module d'Young, résistance aux chocs, résistance à l'usure ou à la déchirure. Dans le domaine des nanocomposites, l'exemple le plus connu est celui du nylon-6 : renforcé par 4 % de montmorillonite, le module augmente de 90 %, la contrainte à la rupture, de 55 % et la résistance aux chocs, de 22 % [2].

Un autre objectif souvent désiré est l'augmentation de la résistance à la chaleur ou au feu. Les polymères organiques supportent mal les températures élevées et se décomposent rapidement mais les charges améliorent ce comportement. C'est le cas par exemple du polyamide 6 dont la tenue thermique a été améliorée de 87°C par l'ajout de 4 % de montmorillonite organophile [3].

La charge peut également apporter au polymère une propriété supplémentaire optique, électrique ou magnétique. Par exemple, on ajoute des charges dans les peintures pour colorer, mais également pour améliorer la conduction électrique et permettre les dépôts par cataphorèse.

II.1.2 Mise en œuvre de nanocomposites [4]

Plusieurs morphologies peuvent être générées après introduction de charge lamellaire dans une matrice polymérique. En effet, les propriétés des matériaux nanocomposites sont également dépendantes de l'organisation des feuillet dans le volume de la matrice.

Si l'on se place à l'échelle du feuillet et de l'agrégat, les termes 'amas' ou 'tactoïdes',

.....
'intercalation' et 'exfoliation' sont employés pour décrire l'état de dispersion de l'argile.

1) Lorsque la distance entre les feuillets d'argiles n'augmente pas, les feuillets ne sont donc pas gonflés par le polymère, les termes 'amas', 'tactoïdes' ou 'paquets' sont employés. On parle de structure de type *microcomposite* (composite conventionnel). Cette microstructure est mise en évidence par la conservation de la distance interfoliaire initiale de la montmorillonite par diffraction des rayons X et par la présence de paquets de feuillets très denses observés par microscopie électronique à transmission ou même à balayage. Le matériau présente alors deux phases distinctes, une phase organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges (Figure II.1).

2) Lorsque la distance entre feuillets augmente légèrement (de quelques angströms), c'est à dire lorsque quelques chaînes de polymère ou des extrémités de chaînes ont partiellement pénétré dans l'espace interfoliaire sans toutefois séparer les particules, on parle de structure *intercalée*.

3) Enfin, lorsque la distance entre feuillet devient très importante (supérieure à 8 nm), c'est à dire lorsque les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans le milieu polymère, l'état obtenu est qualifié *d'exfolié*.

La Figure II-4, décrit schématiquement ces trois états.

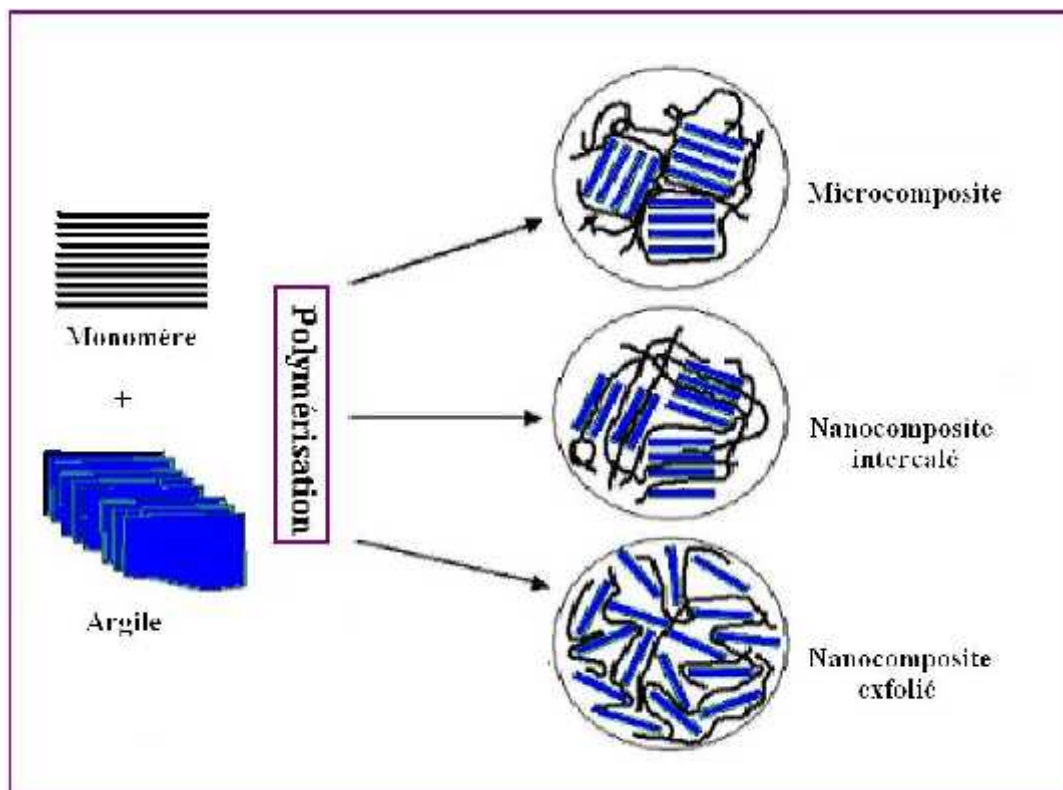


Figure II-1 Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile [4].

.....

II.1.3 Propriétés des nanocomposites

Les premiers travaux réalisés par le laboratoire de recherche Toyota [5] ont montré une augmentation spectaculaire d'un grand nombre de propriétés d'un polyamide 6. Ces premiers résultats ont été par la suite confirmés par un nombre important d'études et élargis à une grande variété de matrices. Nous allons citer les propriétés obtenues lors de ces travaux.

II.1.3.1 Comportement mécanique des nanocomposites [6]

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

II.1.3.1.1 Evolution de la rigidité (comportement élastique)

L'intérêt majeur de nanocharges lamellaires de type montmorillonite réside dans leur facteur de forme élevé par rapport à d'autres smectites.

Kojima et al [3] comparent les modules de Young à 120°C pour des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA-6), obtenus par voie 'in situ' et réalisés avec deux types de nanocharges. Ils montrent que les nanocomposites à base de montmorillonite ont des modules supérieurs aux nanocomposites réalisés avec la saponite et cela pour tous les taux de nanocharges étudiés et pour des morphologies exfoliées. La saponite est, tout comme la montmorillonite un phyllosilicate de la famille des smectites, de type 2:1 ou T:O:T. Ces deux argiles diffèrent par la longueur de leurs feuillets, qui est d'environ 500 nm pour la montmorillonite et de seulement 50 nm pour la saponite.

Le grand facteur de forme de la montmorillonite offre donc un avantage pour le renforcement, mais il faut pour cela élaborer des nanocomposites avec des feuillets individualisés (exfoliés) pour exploiter pleinement cette caractéristique. Kojima et al [2] ont, lors de différents travaux, relié les modules de Young à 120°C des nanocomposites PA-6 avec les états de dispersion observés. Ils observent une décroissance du module lorsque le taux de feuillets intercalés augmente dans le nanocomposite.

II.1.3.1.2 Evolution du comportement à la rupture des nanocomposites lamellaires

Tout comme pour la rigidité, le comportement à la rupture des nanocomposites est fonction de l'état de dispersion des nanocharges, comme le montrent les résultats des travaux réalisés par Wang et al [7]. Ils étudient l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de magadiite (phyllosilicate naturel), pour différents états d'intercalation et d'exfoliation dans une matrice polyépoxy. Leurs résultats présentés sur la Figure II-2 Les propriétés ultimes en allongement sont diminuées comme dans le cas d'un renforcement par des charges microniques.

L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du taux de nanocharges pour une morphologie exfoliée montre un accroissement linéaire pour de faibles taux de nanocharges (<5% en poids), puis une stabilisation pour des taux supérieurs. Une étude similaire, effectuée sur un polyimide/argile nanocomposite [8] montre la même évolution, et même une chute des propriétés à la rupture pour des taux de nanocharges supérieurs à 5% en poids.

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

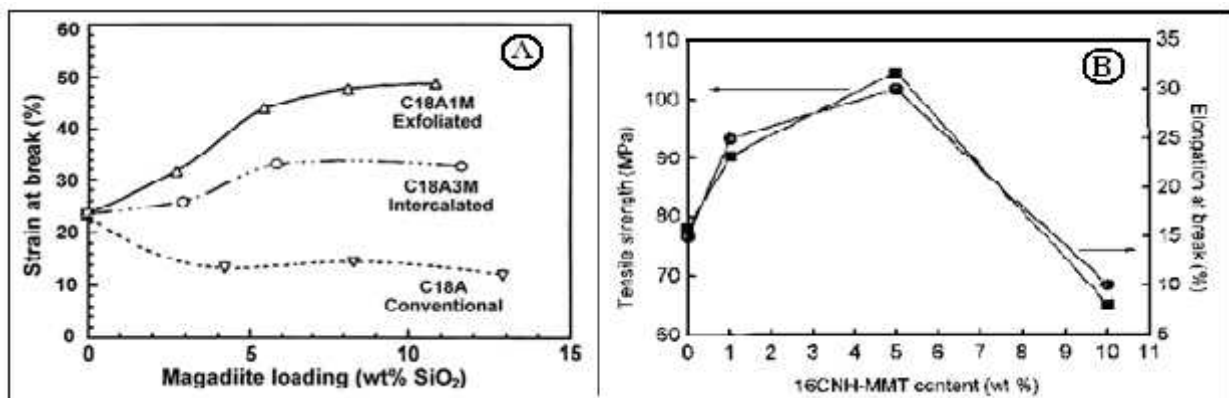


Figure II-2 (A) Comparaison des déformations à la rupture en élongation, pour des nanocomposites de morphologies exfoliées, intercalées et microcomposites, à différents taux de nanocharges lamellaires de magadiite, d'après Wang *et al* [7].

(B) Evolution des propriétés ultimes (force et allongement à rupture) pour un nanocomposite polyimide – montmorillonite en fonction du taux de nanocharges modifiées, d'après Yang *et al* [8].

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères est observée si les feuillets se présentent sous forme unitaire, c'est-à-dire si l'état de dispersion (exfoliation) est achevé. Cela permet la conservation d'un facteur de forme élevé et d'une dimension de particule nanométrique.

II.1.3.2 Propriétés barrière à la migration de petites molécules

Les premières études montrant l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrière ont été réalisées par Yano et al [9,10]. En introduisant un faible

.....
pourcentage en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyimide, la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau a été fortement diminuée jusqu'à 10 fois par rapport à celle du polymère. D'après la littérature les conditions qui permettent l'augmentation des propriétés barrière sont l'exfoliation, la conservation du facteur de forme, l'orientation préférentielle des feuillets mais aussi les interactions possibles [11].

Ces paramètres sont identiques à ceux permettant l'augmentation des propriétés mécaniques. Il faut noter que les gains observés sont essentiellement dus à l'encombrement physique créé par les nanocharges imperméables, qui induisent un cheminement des petites molécules de gaz plus long par effet de tortuosité. Si la nanocharge plaquettaire est exfoliée dans la matrice, la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans le polymère est fortement accentuée, (figure II-3). L'orientation des feuillets exfoliés est donc un critère indispensable qui soulève la question du contrôle de l'orientation lors de la mise en forme du matériau. Néanmoins, la variation de la perméabilité des nanocomposites en intervenant sur les sites d'interactions spécifiques ne doit pas être négligée [11].

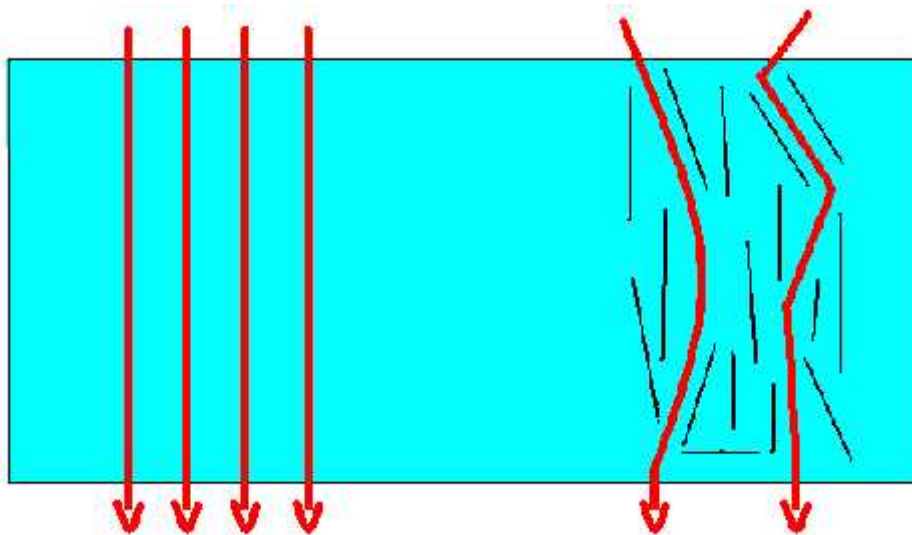


Figure IV-3 Représentation schématique de la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses.

II.1.3.3 Comportement thermique [28]

L'amélioration de la tenue à haute température, ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charges lamellaires. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés du matériau soumis à une large gamme de températures, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semicristallin. Ces changements d'état, qui concernent la matrice, peuvent être influencés directement par la présence de nanocharges (effet

.....

.....
anti-feu) ou indirectement si elles ont, par exemple, un effet sur la mobilité des chaînes ou sur la cristallinité.

La plupart des auteurs remarquent une augmentation de la tenue en température des nanocomposites par rapport aux matrices vierges correspondantes. Ainsi le polystyrène [12] augmente de +30°K sa température de décomposition après l'addition de 3% en poids de montmorillonite.

La stabilité thermique des nanocomposites est généralement mesurée par analyse thermogravimétrie. La stabilité thermique est meilleure lorsque la montmorillonite incorporée est modifiée organiquement et l'effet le plus important est obtenu pour une modification comportant des ions ammonium avec des groupements benzyle conduisant à une meilleure dispersion. Cet état de dispersion des nanofeuillets provoque alors un effet barrière au départ des gaz de volatilisation. Lorsque le taux de nanocharges augmente, cet effet est amplifié, d'où une tenue thermique croissante.

L'autre intérêt des nanocharges sur les propriétés thermiques est l'augmentation de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de la quantité d'énergie dégagée par unité de temps après introduction de nanocharges par rapport à la matrice vierge, et cela a été montré sur le polyamide 6, le polypropylène, le polystyrène [13, 14] et le polyéthylène [15].

En conclusion, les améliorations de propriétés de tenue en température et de tenue au feu des nanocomposites sont expliquées majoritairement par un effet barrière qui a lieu tout au long du processus de dégradation.

II.1.3.4 Autres propriétés observées pour les nanocomposites à renforts lamellaires

D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges, telle que l'augmentation de la biodégradabilité, la stabilité dimensionnelle, les caractéristiques optiques, la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs (CPC) [5].

II.1.4 Applications des nanocomposites

Toyota est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. Au niveau américain, Ford développe, par exemple, une technique de dispersion de l'argile par sonification permettant, à plus long terme, l'emploi de nanocomposites dans certains composants automobiles. General Motors Corp (GM) a franchi le pas de la recherche à la production et poursuit son effort pour intégrer des nanocomposites dans des produits de grande série. La première application commerciale a été introduite dans des marches pieds pour des modèles des vanes GMC Safari et Chevrolet Astro, Par rapport au

.....

.....
matériau précédent, le nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique) [16].

Une autre Application commerciale d'un revêtement nanocomposite polymère-argile dans les balles de tennis qui ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles [16]

Les nanocomposite conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu étendus dans les industries courants par rapport à d'autres polymère, mais débutent à s'appliqué, telque :

- protection contre la corrosion.
- dans l'électronique avec les diodes électro-luminescentes et les composants électroniques (étiquettes RFID, transistors, condensateurs...).

Le matériau est également envisagé pour des emballages antistatiques ou des textiles techniques.

II.1.5 Procédés d'élaboration des nanocomposites a nanocharges lamellaires

Il est possible de disperser la montmorillonite dans un milieu organique. Quatre voies d'élaboration, présentées sur la Figure II-4 peuvent être envisagées.

1) La voie in situ ou la montmorillonite est dispersée directement dans le monomère et ne nécessite pas d'emploi de solvant. La polymérisation est amorcée par chauffage ou par rayonnement. L'initiateur peut être ajouté au mélange où avoir été préalablement introduit dans l'argile par échange cationique.

2) Sous le procédé de réalisation par voie fondue, les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange type malaxeur ou en extrudeuse soit au début de la transformation avec les autres composants (matrice, agent compatibilisant) à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque ces composants sont fondus.

.....

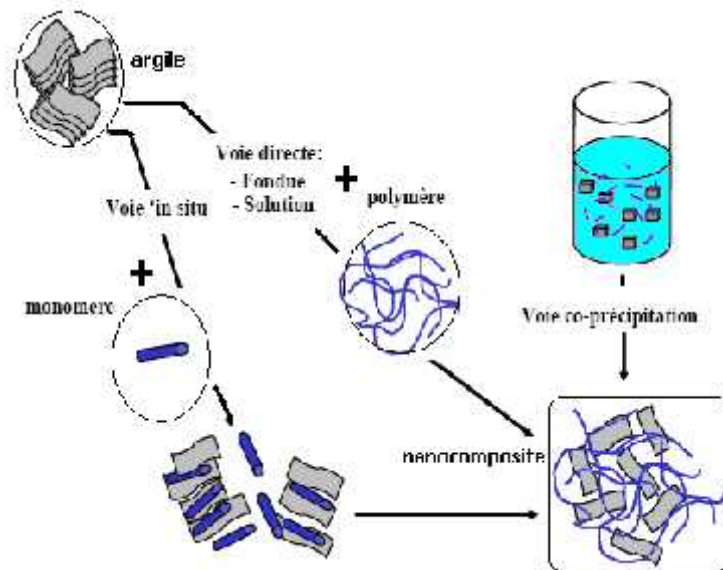


Figure II-4 les différents modes de réalisation des nanocomposites [16]

3) La voie solvant ou la montmorillonite est introduit dans un solvant du polymère. Le nanocomposite est obtenu après évaporation du solvant. L'utilisation d'un solvant organique représente un milieu de faible viscosité qui facilite le gonflement de la charge et sa dispersion. L'insertion du polymère ou du monomère est donc plus aisée. En revanche, outre l'emploi de solvants parfois toxiques, le principal désavantage de cette voie est la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant [17].

4) La voie de précipitation où les nanofeuillets sont synthétisé 'in situ' en présence du polymère. Carrado et al [18] cristallisent ainsi des feuillets d'hectorite à partir de gel de silice et d'hydroxydes métalliques dans une solution aqueuse de poly (vinylalcool), et obtiennent ainsi un poly (vinylalcool) nanocomposite.

II.1.6 Conclusion

En conclusion, les matériaux renforcés par un taux faible de montmorillonite présentent une amélioration globale de leurs propriétés. Cela est dû à la dispersion potentielle d'un grand nombre de nanofeuillets sous forme unitaire qui apportent leurs propriétés et qui modifient le comportement des macromolécules. Mais cette dispersion est difficile à réaliser, car les caractéristiques initiales de la montmorillonite comme sa nature hydrophile et sa structuration multiéchelle doivent être modifiées.

II.2.1 Introduction

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des aluminosilicates phylliteux (phyllosilicates). Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

La mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux de dimensions nanométriques a ouvert un champ considérable pour des nouveaux matériaux aux propriétés qui présage un ensemble très important d'applications industrielles. Toutefois, ces matériaux structuraux ont des limitations liées à la difficulté à accéder à des quantités de matière importantes ou à des coûts compétitifs [19].

Les propriétés macroscopiques des matériaux composites dépendent de la nature des constituants, de leur fraction volumique, de leur arrangement spatial et de la qualité de l'adhésion entre constituants. Des modifications supplémentaires de comportement peuvent également apparaître quand on s'intéresse aux particules renforçantes de tailles nanométriques.

En effet, dans le cas des nanocomposites, les distances interparticulaires deviennent de l'ordre de grandeur du rayon de giration des macromolécules (quelques nm). De plus, les valeurs importantes du rapport surface/volume des charges induisent des augmentations de l'intensité des interactions entre charge et polymère [1].

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques résultats issus de la littérature sur les nanocomposites et recenser les différentes méthodes utilisées pour mettre en œuvre des nanocomposites polymère/montmorillonite. L'idée d'incorporer de la montmorillonite dans des polymères est née au début des années 90 avec l'incorporation de montmorillonite dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota [5].

II.2.2 Les Phyllosilicates

Les phyllosilicates s'appellent aussi *silicates lamellaires*, sont des minéraux aluminosilicatés, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires. Ces feuillets ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre. Les deux grandes familles de phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilements successifs de ces couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

II.2.3 La Montmorillonite

La montmorillonite (Mmt) est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, et appartenant au groupe de la smectite de la famille des phyllosilicates.

Cette variété d'argile a été choisie pour réaliser l'étude expérimentale qui suivra.

Nous allons, à travers de ce chapitre, montrer l'intérêt de ce phyllosilicate en décrivant ses caractéristiques et ses propriétés spécifiques. C'est par l'étude de ces propriétés que nous pourrons par la suite expliquer le rôle des montmorillonites dans les nanocomposites et ainsi comprendre l'accroissement des propriétés observées par rapport à des renforts classiques.

II.2.3.1 Caractéristiques de la montmorillonite

II.2.3.1.a Données géométriques

La montmorillonite est un phyllosilicate de type $T : O : T$, qui comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique et dont la formule chimique est $[(Si_4O_{10}(Al_{(2-x)}R_x^{+2})(OH)_2)]CE_xnH_2O$. La structure a été définie par U. Hofman, K. Endel, D. Wilm [20]. Quelques modifications ont été apportées par E. Maegdefrau [21], C. S. Marshall [22], S. B. Herndricks [23]. La structure cristalline de la maille de montmorillonite est présentée sur la Figure II-5. Les cations compensateurs de la montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on emploie généralement les qualificatifs 'calcique' ou 'sodique' lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites.

La distance entre feuillets appelée distance interfoliaire d_{001} correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Cette distance est de 9,6 Å pour une montmorillonite anhydre, mais cette valeur est variable, elle est fonction du type cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate [24].

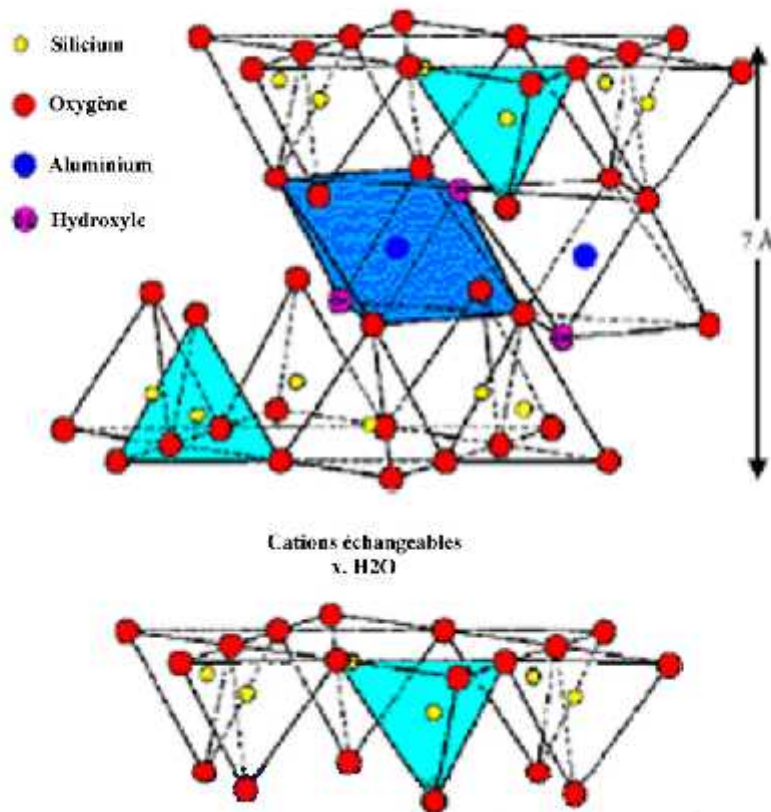


Figure II-5 : Structure de la Montmorillonite

Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles (comme représenté sur Figure II-6).

1) *Le feuillet élémentaire*

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau, et les valeurs disponibles dans la littérature font état d'un module de Young de 178 GPa [25].

2) *La particule primaire*

A l'échelle supérieure se situe la particule primaire [26] composée de cinq à dix feuillets maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. La taille de cette particule primaire se situe généralement entre 8 et 10 nm et reste

.....
 constante quelle que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente mais la particule primaire comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphes dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédriques. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique ou zigzag des feuillets au sein de la particule primaire :

Ils présentent donc un désordre dans le plan (x, y) mais sont tous perpendiculaires à une même direction z [24].

3) L'agrégat

L'agrégation des particules primaires forme une entité à l'échelle supérieure : l'agrégat, de taille variant entre 1 μm et 30 μm . Dans cet ensemble, les particules primaires ne sont pas orientées. L'agrégat est le niveau supérieur d'organisation, la montmorillonite se présente donc sous la forme d'une poudre fine après séchage [27].

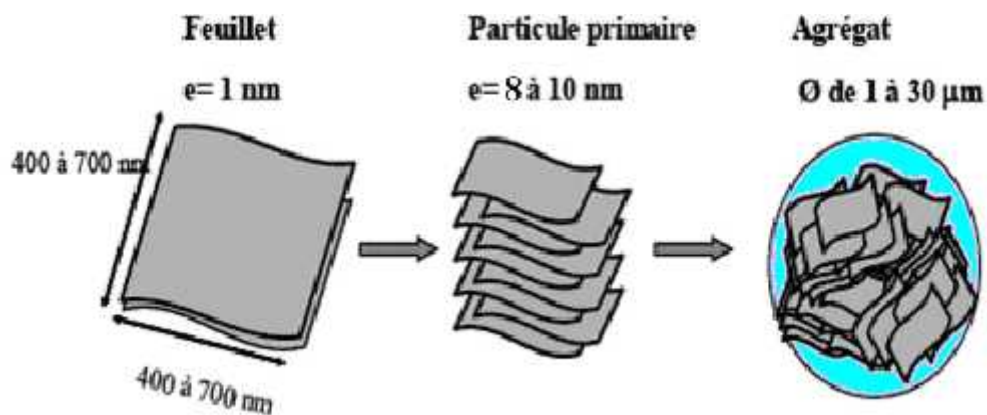


Figure II-6: Structure multiechelle de la Montmorillonite.

II.2.3.1.b Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (meq/100g), (1meq vaut 96.5 coulomb). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [28].

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

.....

II.2.3.1.c Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La montmorillonite possède une surface spécifique très importante de l'ordre de 600 à 800 m^2 /gramme, couplée à une très grande anisotropie.

Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressantes. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme [29].

II.2.3.1.d Gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux

Outre leur structure multi-échelles, une autre propriété des montmorillonites est leur capacité à absorber une grande quantité d'eau, les cations interfoliaires compensateurs étant hydratables [24].

Le type de cation va influencer sur cette capacité et Sposito [30] a établi l'échelle d'hydratation décroissante suivante : $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+$. Le potassium est un cas spécifique, car ces ions possèdent une taille très proche de la dimension des cavités en surface des feuillets ; ils sont ainsi cloisonnés et par conséquent moins hydratables.

Cette capacité à absorber une grande quantité d'eau est due à deux facteurs : la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre de cations compensateurs hydrophiles d'une part, et la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats d'autre part. Nous pouvons donc distinguer l'eau liée aux feuillets par hydratation des cations et l'eau libre contenue dans les pores à différentes échelles [31].

La présence de ces molécules d'eau va avoir pour effet d'augmenter l'espace interfoliaire: cette capacité de gonflement jusqu'à une distance d'équilibre sous une pression donnée due au caractère hydrophile des montmorillonites est une propriété importante utilisée notamment dans le domaine de sols géotechniques. Ce gonflement peut atteindre la centaine d'Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Cette capacité au gonflement varie d'une montmorillonite à l'autre, car elle dépend du type et du nombre de cations compensateurs interfoliaires [27].

II.2.3.2 Modification de surface des Phyllosilicates [27]

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser la

.....
montmorillonite dans une matrice polymère et obtenir les gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets.

La méthode de modification chimique des phyllosilicates la plus couramment employée est l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituant les plus utilisés sont des ions de type alkyle ammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu.

Les feuillets présentent des sites compensables à la surface des feuillets, ainsi que des extrémités de structures octaédriques et tétraédriques aux bords des feuillets [32]. Hendricks [21] a montré qu'environ 20% des ions échangés s'adsorbent sur ces bords.

La première conséquence de l'échange des cations compensateurs par des chaînes alkyles est l'augmentation de la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyles dans l'espace interfoliaire.

Cette organisation dépend du taux, du type et de la taille des ions échangés, ainsi que des conditions du milieu, telle que la température.

Nous allons discuter de l'influence de ces paramètres sur la conformation des chaînes organiques.

Le taux d'ions échangé va dépendre à la fois des paramètres intrinsèques de l'argile, du type d'ions compensateurs situés dans l'espace interfoliaire et de la concentration en ions présents dans la solution par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC).

II.2.3.3 Influence des paramètres intrinsèques de l'argile

Ce que l'on nomme paramètres intrinsèques de la montmorillonite sont, sa densité de substitutions isomorphes, généralement identifiée par la capacité d'échange cationique (CEC) et la localisation de ces substitutions dans le feuillet. Plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes.

Pour la montmorillonite, les substitutions sont situées dans la couche octaédrique, les interactions avec les ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique, ce qui permet le gonflement des feuillets en milieu aqueux, et donc l'échange cationique.

La capacité d'échange cationique a évidemment un rôle important, car plus les feuillets possèdent des sites compensables, plus ils peuvent adsorber des ions. Cependant, lorsque la densité de sites est trop élevée, comme dans le cas de la vermiculite, les feuillets sont liés par de trop fortes interactions pour pouvoir être gonflés, et donc pour être échangés.

.....

II.2.3.4 Influence du type de cation compensateur

Le type de cation qui doit être substitué a aussi une importance sur le taux d'ions échangés [33]. Plus le cation est gros et peu hydraté, plus il crée une attraction forte entre les feuillets. C'est ainsi que les feuillets de montmorillonites comportant des ions K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , et Cs^+ sont collapsés en milieu aqueux, alors que ceux compensés par des ions Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} se dissocient facilement.

La taille de l'ion substituant va également avoir un rôle sur la capacité d'échange, car plus cet ion est volumineux, plus il va perturber les couches d'hydratation, et ce désordre va faciliter l'échange.

II.2.3.5 Influence de l'ion substituant

Le type de fonctions portées par la chaîne alkyle est un paramètre ajustable guidé par la matrice du nanocomposite. Le choix de la fonction insérée dans l'espace interfoliaire est réalisé en vue de créer des liaisons avec les chaînes macromoléculaires de la matrice, ces liaisons pouvant être de type physico-chimiques ou Van Der Waals, dans le cas de matrices peu réactives comme les polyoléfines, ou de type covalente lorsque l'on veut initier une réaction de polymérisation par la méthode in situ.

Lorsqu'une solution composée d'un mélange de cations alkyle ammonium est utilisée pour modifier organiquement une montmorillonite, différents auteurs [34,35] observent une modification sélective, fonction de la taille et de la forme de la tête polaire, ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle. Ils montrent que les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyl peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile, ce qui renforce leurs interactions avec le feuillet et rend l'échange moins réversible. Ils montrent également que les amines primaires s'échangent plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. Avec ces dernières, une substitution stoechiométrique est possible.

La force des interactions entre les amines et les feuillets dépend aussi du type d'amine: ces interactions sont importantes pour des amines primaires, et décroissent à mesure que le taux de substitution augmente. Cependant, les amines quaternaires ont un comportement atypique, car leur comportement se rapproche de celui des amines primaires et secondaires.

Les groupements portés par la ou les chaînes alkyles ont également un rôle sur le taux d'ions échangé et l'augmentation de la distance interfoliaire. Ainsi Doh et al [36] mesurent des distances interfoliaires différentes suivant le type de fonctions portées par les ions ammoniums modifiant une montmorillonite sodique.

Ces auteurs attribuent les différences observées à la taille des chaînes portées par les ammoniums quaternaire.

Les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration en ions alkyles ammoniums par rapport à la CEC de l'argile [37]. Une première couche d'ions s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique, puis, si la concentration en ions alkyles est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première couche alkylée. Les interactions chaînes - chaînes sont alors de type Van Der Waals. La Figure II-7 résume les différents types d'organisations observées, c'est-à-dire monocouches, bicouches, pseudotrimoléculaires et paraffiniques.

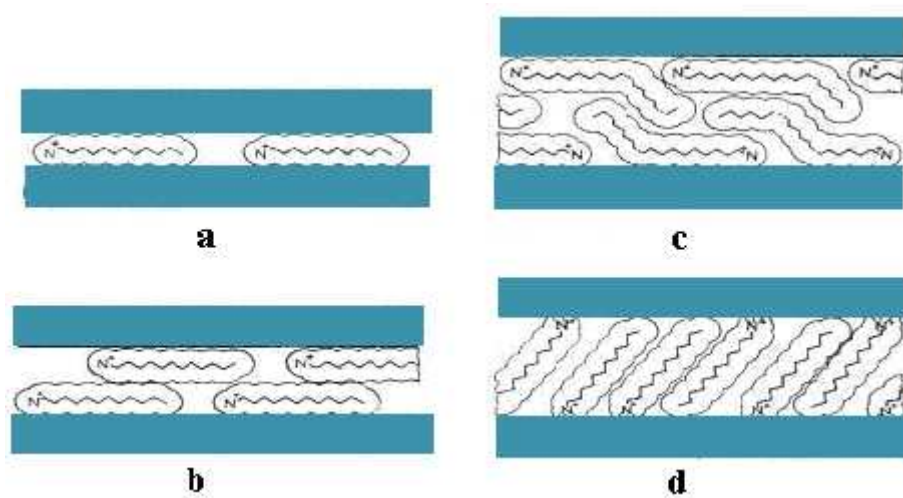


Figure II-7: Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfoliaire : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudotrimoléculaires, (d) paraffiniques[37].

Références bibliographiques

- [30] S. Marceau, « Architecture multiéchelle et propriétés de mécanique de nanocomposites. », Thèse de doctorat, l'Université de Savoie, 6-40 (2003).
- [31] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31, 1755-1758 (1993).
- [32] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Research*, 8, 1185-1189 (1993).
- [33] M. Alexandre, P. Dubois, *Reports: A Review Journal*, 28, 1-63 (2000).
- [34] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Nylon 6-clay hybrid. Mater. Res. Soc. Proc.*, 171, 45-50 (1990).
- [35] B. Sylvain, « Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 19-88 (2004).
- [36] Z. Wang, T. Pinnavaia, *J. Chemistry of Materials*, 10, 1820-1826 (1998).
- [37] Y. Yang, Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-Y. Wang, Z. Qi, *Polymer*, 40, 4407-4414 (1999).
- [38] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 2289-2294 (1997).
- [39] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 2493-2498 (1993).
- [40] B. Mahida, « Synthèse, Caractérisation et Etudes de la Conductivité Des Nanocomposites Polyaniline-Montmorillonite organophile », Mémoire de Magister Matériaux. Université des Sciences et Technologie d'Oran, (2006).
- [41] J.G. Doh, I. Cho *Polymer bulletin*, 41, 511-518 (1998).
- [42] J.W. Gilman, *Applied Clay Science*, 15, 31-49 (1999).
- [43] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, *Chemistry of Materials*, 12, 1866-1873 (2000).
- [44] M. Zanetti, L. Costa, *Polymer*, 45, 4367-4373 (2004).
- [45] S. Hagege, « Les nanocomposites aux Etats-Unis: vers une émergence des premières applications » *Etats-Unis Sciences Physiques*, N°11, Mai (2004).
- [46] A. Okada, M. Kawasumi, K. Toshio, K. Osami, *Polymer Preprints*, 28, 447-448 (1987).
- [47] K.A. Carrado, L.Q. Xu, *Chemistry of Materials*, 10, 1440-1445 (1998).
-

-
- [48] P. Costa., « Nanomatériaux Propriétés et applications », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 027, 1 (2001).
- [49] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. Z. Kristallogr., 86, 340-348 (1933).
- [50] E. Maegdefrau and U. Hwer, Zeit f.Krist. 57, 299-323 (1938).
- [51] C.E. Marshall, Z. Kristallogr. 91, 433-449 (1935).
- [52] S.B. Hendricks, J. Geol., 50, 276-290 (1942).
- [53] G. Didier, « Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. », Thèse Matériaux : Université Claude Bernard, Lyon, 109 (1972).
- [54] T.D. Fornes, D. R. Paul, Polymer, vol. 44, pp. 4993-5013 (2003).
- [55] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, vol. 74, pp. 439-455 (1951).
- [56] B. Sylvain, « Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 19-88, (2004).
- [57] L. Le Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonites: Rôle des interactions sur la formulation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. », Thèse Matériaux. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées, 25-82 (2002).
- [58] S. Masli, « Dégradation thermique des Nanocomposites polyaniline/mmt. », Mémoire de Magister Matériaux. Université des Sciences et Technologie d'Oran, (2006).
- [59] G. Sposito, D. Grasso, Surfactant Science Series, 85, 207-249 (1999).
- [60] J. Mering, Transactions of the Faraday Society, 42B, 205-219 (1946).
- [61] P.L. Luckham, S. Rossi, Advances in Colloid and Interface Science, 82, 43-92 (1999).
- [62] B. Gherardi, « Organisation multiechelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. », Thèse chimie-physique. Orléans: Université d'Orléans, 160 (1998).
- [63] J.L. Mac Atee, American mineralogist, 44, 1230-1236 (1959).
- [64] R.A. Rowland, E.J. Weiss, Clays and Clay minerals, 75, 113-165 (1963).
- [65] J.G. Doh, I. Cho, Polymer bulletin, 41, 511-518 (1998).
- [66] G. Lagaly, Solid State Ionic, 22, 43-51 (1986).
-

**Chapitre III- SYNTHÈSES ET
CARACTÉRISATIONS DES
POLYTÉTRAHYDROFURANE ET DES
NANOCOMPOSITES À MATRICE PTHF**

III.1 Introduction

Nous consacrons cette partie à la polymérisation du tétrahydrofurane. Nous utilisons en milieu réactionnel la montmorillonite, un catalyseur non polluant, écologique et qui ne présente aucun danger de toxicité. Il est recyclable, peut être éliminé du polymère par simple filtration.

Nous avons, dans un premier temps, procédé à la purification de l'argile ensuite nous avons synthétisé le Polytétrahydrofurane, par ouverture de cycle en optimisant les paramètres permettant d'obtenir les meilleurs rendements et nous l'avons ensuite caractérisé et analysé ses propriétés thermiques.

III.2. Purification de la Montmorillonite

III.2.1 Introduction

Dans cette étude nous utilisons la montmorillonite de Maghnia, gracieusement offerte par l'ENOF de Maghnia. Elle présente la composition chimique suivante :

Tableau III-2 Composition chimique de la montmorillonite

OXYDES	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
TENEUR%	57,71	23,55	1,75	0,79	3,60	0,31	0,36	1,46	10,04

PAF : perte au feu.

III.2.2 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 purifier l'argile, nous avons procédé à deux traitements :

- Une dispersion suivie d'une sédimentation dans l'eau.
- Un traitement chimique de la fraction surnageante prélevée.

III.2.2.1 Sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, qui permet l'élimination des matières

.....

.....
solubles dans l'eau, tels que les sels, et la séparation des particules d'argile avec le quartz ou une argile d'une autre nature.

- **Mode opératoire**

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

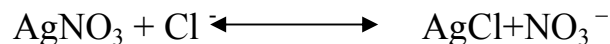
Après décantation de la suspension, la partie surnageante est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

III.2.2.2 Traitement chimique

L'argile obtenue par sédimentation subit un second traitement purement chimique afin d'éliminer les chlorures, les carbonates et les matières organiques.

III.2.2.2.1 Elimination des carbonates

10 gr d'argiles sont immergés dans 250 ml de HCl 0.1N et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3500 tr/min puis lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures qu'on teste aux nitrates d'argent AgNO₃, selon la réaction suivante :



L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée

III.2.2.2.2 Elimination des matières organiques

10gr d'argile séchée, sont dispersés dans 500ml de H₂O₂ à 10 volume et mis sous agitation magnétique une nuit à vitesse modérée (250tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70°C pendant 30mn puis filtré par centrifugation à 3500tr/min et lavé à l'eau distillée. L'argile séchée est broyée délicatement dans un mortier, tamisée à (0.080mm) et stockée dans un dessiccateur [1].

III.2.3 Sodation de la montmorillonite (Mmt Na⁺)

- **Mode opératoire**

10gr de montmorillonite purifiée, sont dispersés dans 500ml d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique (250tr/min) et portés à 70°C pendant 4 heures (4h). Le produit de réaction est filtré par centrifugation à 3500tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique.

.....

La montmorillonite est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

C'est par un processus d'échange cationique qu'on a substitué des ions sodium aux ions calcium et magnésium initialement présents dans les galeries interfoliaires. Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

III.2.4 Caractérisation des argiles naturelle, purifiée et sodée

III.2.4.1 Caractérisations par Diffraction des Rayons X

La Caractérisation par DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PW 1700, travaillant avec la raie monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation avec un pas de $0,05^\circ$. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2° et 40° pour les montmorillonites brutes, purifiées et sodées.

La figure III-6 représente les diffractogrammes de rayons X des argiles : naturelle, purifié et sodée. Nous confirmons, à partir des fiches ASTM, que les pics présents sur le spectre, situé à $2\theta=19,8^\circ$ ($d=4,47$) et $2\theta=35^\circ$ ($d=2,56$) correspondent, aux distances réticulaires des montmorillonites citées dans la bibliographie. Le premier pic dans chaque diagramme est lié à la distance de répétition du motif cristallographique dans le plan $[001]$, la d_{001} . Généralement les montmorillonites possèdent une ou plusieurs couches d'eau adsorbée à la surface des feuillets, ce qui provoque une augmentation de cette distance de 3 \AA par couche d'eau [2]

Les pics situés à $2\theta=21^\circ$ ($d=4,22$) et $2\theta=26,7^\circ$ ($d=3,331$) sont attribués à une deuxième phase cristalline identifiée comme étant du quartz.

La figure III-1 B représente le diffractogramme de l'argile purifiée. Les pics de diffraction restent bien résolus, nous remarquons une diminution des raies spécifiques du quartz, prouvant l'efficacité de la sédimentation.

La distance interréticulaire pour la montmorillonite sodique utilisée dans cette étude est $d=\lambda/2\sin\theta=12,63\text{\AA}$ avec $2\theta=7^\circ$. La d_{001} d'une montmorillonite sodée est de $9,5 \text{ \AA}$ [3].

-
- Dans le cas des montmorillonites, les vibrations M*-O-H (M* Métal en position octaédrique: Al, Mg, Fe, Li), se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} , Russel et Farmer [8] montrent que ce partage des groupements déplace ce pic jusqu'à 875 cm^{-1} . Dans notre cas ce pic apparaît à 914 cm^{-1} .

❖ Montmorillonite sodée

Le spectre IR de la montmorillonite sodée est présenté sur la Figure III-7. On y retrouve les mêmes raies d'absorption que dans celui de l'argile naturelle. Cependant on note que les bandes d'absorption, s'étalant de 600 à 900 cm^{-1} , augmentent en intensité cela peut être relié à la disparition d'impuretés.

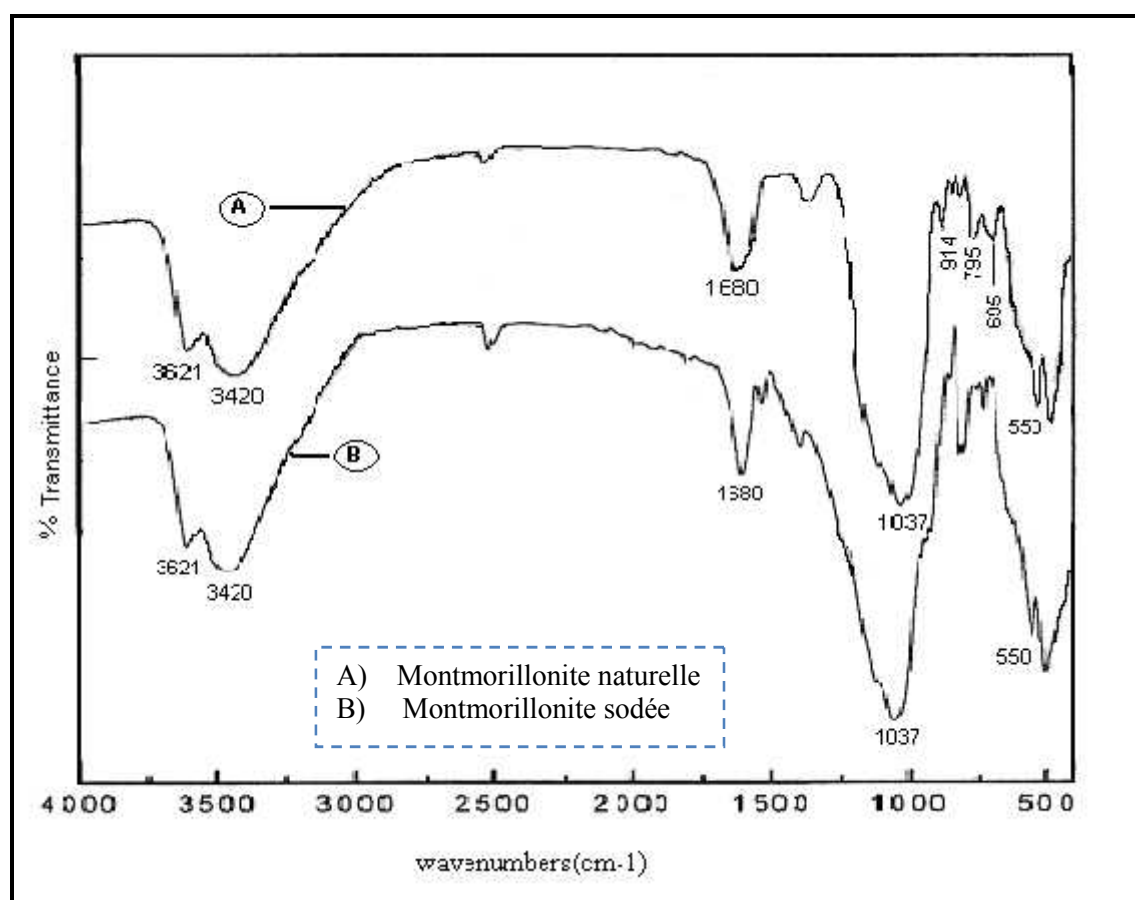


Figure III-7 Spectres IR des montmorillonites : naturelle et sodée

III.2.5 Traitement acide de la montmorillonite

La montmorillonite acidifiée MmtH^+ est obtenue à partir de la montmorillonite purifiée avec 100 ml de l'acide chlorhydrique (0.5N), la solution est mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant vingt quatre (24) heures.

III.3 Polymérisation du tétrahydrofurane (THF)

III.3.1 Produits utilisés

- **Le tétrahydrofurane (THF)**

Le tétrahydrofurane utilisé est commercialisé par BIOCHEM (Chemopharma), il possède les caractéristiques suivantes :

$$d=0.886-0.889,$$

$$T_{eb}=65-66.5^{\circ}\text{C},$$

$$\text{PM}=72.17\text{g/mol}$$

Dans le cas de la polymérisation cationique, la purification du THF n'est pas nécessaire ce qui n'est pas le cas dans l'utilisation d'amorceurs tel que les acides protiques, l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) [9]. La montmorillonite peut être utilisée dans la purification du THF car grâce à ses propriétés de gonflement elle peut adsorber l'eau résiduelle du THF.

- **Anhydride acétique**

L'anhydride acétique AA utilisé est produit par Sigma. Le $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ a les propriétés physiques suivantes :

$$d=1.082,$$

$$T_{eb}=138-140^{\circ}\text{C},$$

$$\text{PM}=102.09\text{ g/mol}.$$

$$\text{Pression de vapeur à } 20^{\circ}\text{C} : 0,473\text{ kPa}.$$

$$\text{Pression de vapeur à } 100^{\circ}\text{C} : 28,6\text{ kPa}.$$

- **III.3.2 Mode opératoire**

Nous avons commencé par synthétiser le polytétrahydrofurane (PTHF) à partir du tétrahydrofurane (THF) en utilisant la montmorillonite acidifiée comme catalyseur. Dans ce cas, la réaction de polymérisation n'a pas eu lieu.

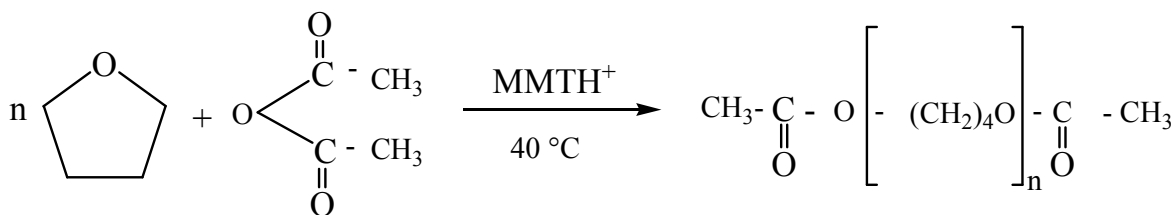


Figure III-1 Schéma réactionnel de la polymérisation du THF en présence de la MmtH⁺

L'ajout de l'anhydride acétique est indispensable, et permet d'effectuer la polymérisation du THF en présence de la montmorillonite acidifiée, selon le mécanisme réactionnel représenté ci dessus [10]:

On ajoute à 10 g (0,138 mol) de THF, 0.4 g (0,0039 mol) d'anhydride acétique (4% en masse du monomère) et la Montmorillonite (Mmt H⁺), en quantités variables dans un ballon. Des

réactions préliminaires ont permis d'optimiser la quantité d'anhydride acétique dans le mélange réactionnel, le taux choisi pour la suite de nos travaux est fixé à 4% en masse du monomère, valeur qui permet un taux de conversion optimal [11].

Les quantités de Mmt varient de 1 à 15% par rapport à la masse du monomère, les réactions sont effectuées sous agitation magnétique, à $T = 40 \pm 2^\circ\text{C}$, pour des temps de réaction variables. La Mmt est récupérée par filtration. Le polymère est précipité, dans un excès de méthanol à froid puis séché à l'air libre.

III.3.3 Caractérisation du polyTHF

III.3.3.1 Caractérisation spectroscopie IR

Nous avons obtenu un produit solide de couleur blanche. La figure III-2 représente son spectre IR. Les bandes d'absorption observées sont celles du PTHF, déjà été identifiées dans la littérature et correspondent au groupement carbonyle (C=O) de l'ester à 1741 cm^{-1} , aux vibrations de la liaison C-H du groupement méthyle à 2858 cm^{-1} . La présence de la fonction éther C-O, est confirmée par la bande située à 1113 cm^{-1} .

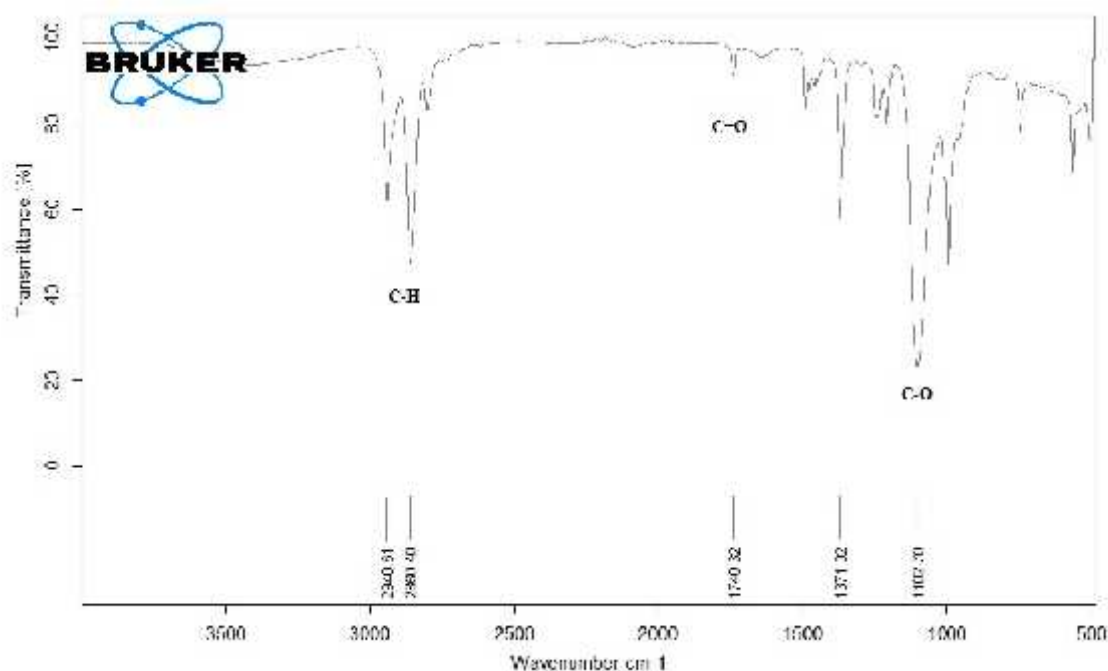


Figure III-2 Spectre FTIR du PTHF obtenu après 24 h de réaction.

III.3.3.2 Caractérisation Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous observons sur le thermogramme du PTHF (figure III-3), la présence d'un accident exothermique entre 200 et 280 $^\circ\text{C}$, centré à 259 $^\circ\text{C}$ attribué à la réticulation des chaînes polymériques. A partir de 259 $^\circ\text{C}$, la courbe exhibe une descente correspondant au début de la

décomposition du PTHF.

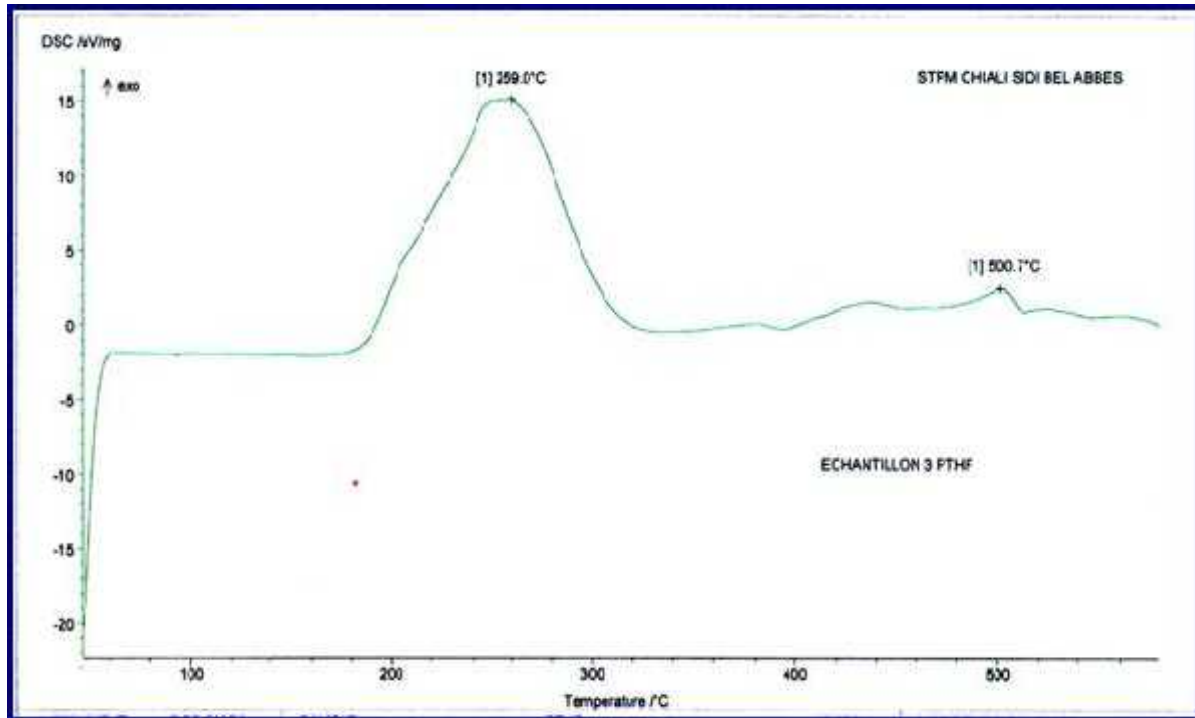


Figure III-3 Thermogramme DSC du PTHF.

III.3.3.3 Caractérisation à la chromatographie par perméation de gel

La caractérisation du PTHF synthétisé par GPC produit un chromatogramme avec un pic étroit, confirmant ainsi l'absence de réactions de transfert.

Le tableau III-1 représente les masses moléculaires moyennes en nombre M_n , en poids M_w et indice de polydispersité I, pour des échantillons obtenus pour une fraction de 10% pour $MmtH^+$, 4% d'anhydride acétique et des temps de réaction variables.

Tableau III-1 Masses moléculaires moyennes en nombre et, en poids en fonction des temps de réaction.

Durée de polymérisation	M_n	M_w	Indice de polydispersité I
8	4940	5978	1.21
15	4998	6747	1.34
20	5205	7250	1.39

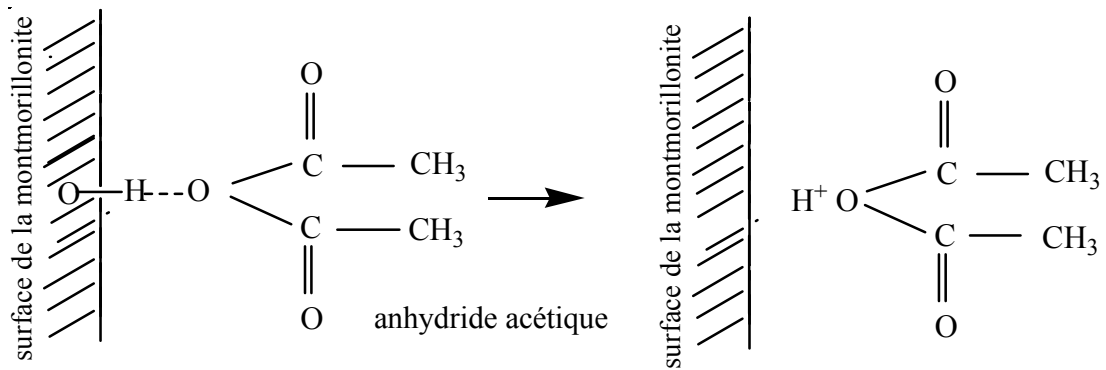
III.3.4 Mécanisme proposé [9]

Pour proposer un mécanisme réactionnel, nous supposons l'amorçage cationique grâce à l'acidité du MMT (avec HCl 0.2N) partiellement due aux sites acides de surface, de bord et à la capacité d'échange (CE).

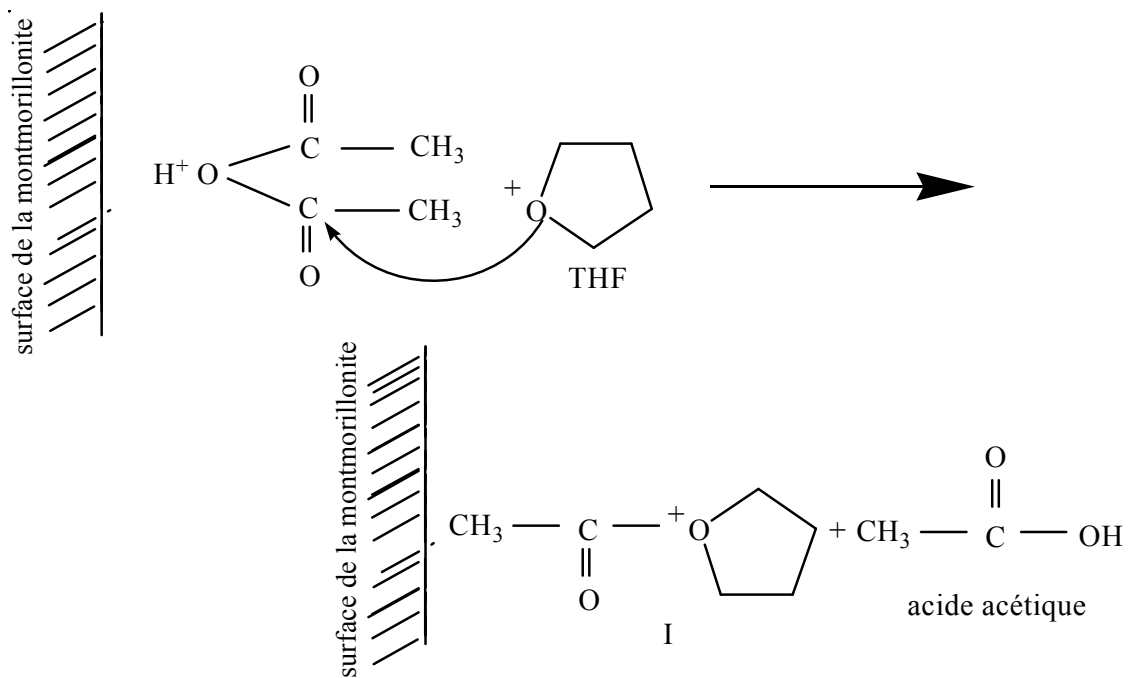
L'ensemble des résultats permet de proposer le mécanisme suivant :

1) Amorçage :

La Montmorillonite n'amorce pas directement la polymérisation du THF. La présence de l'anhydride acétique rend cette polymérisation possible, la première étape pourrait être la protonation de l'anhydride :



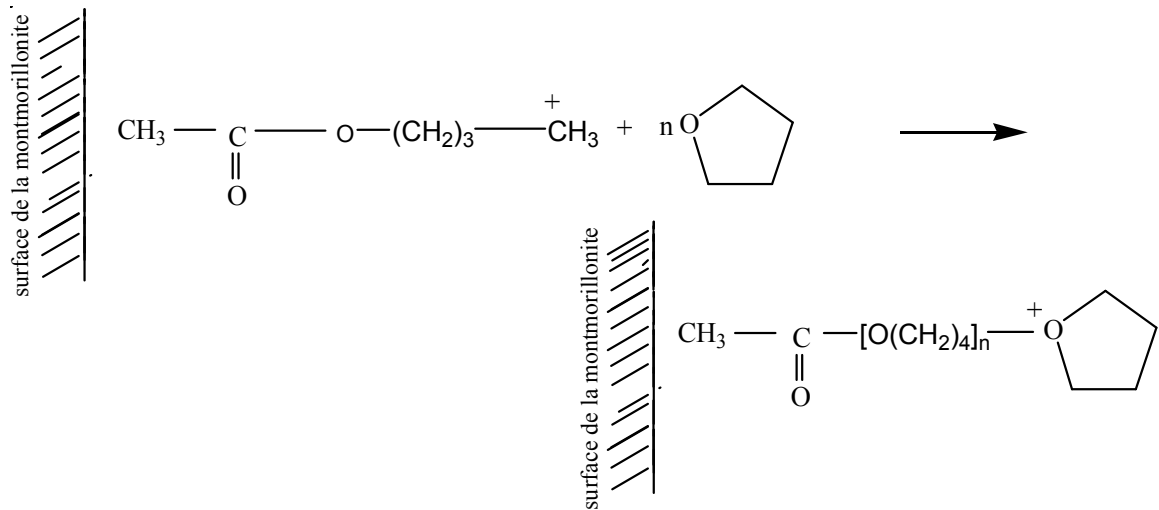
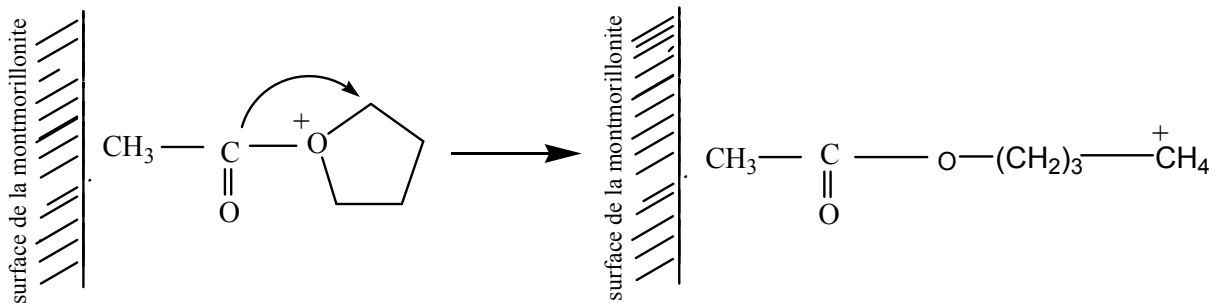
La deuxième étape consiste en une attaque nucléophile de l'anhydride acétique protonée par une molécule de THF.



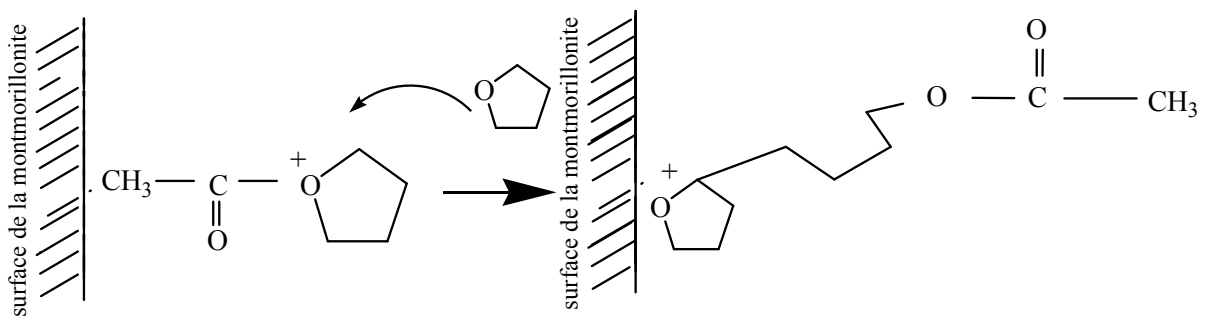
2) Propagation :

La propagation peut se faire en une (B) ou deux étapes (A), la première (A) consisterait en l'ouverture du cycle de la molécule (I) qui donnerait une chaîne linéaire énergétiquement plus stable [11,12]. La deuxième partie serait une attaque nucléophile de l'oxygène du monomère sur le carbocation de la chaîne croissante.

Hypothèse A

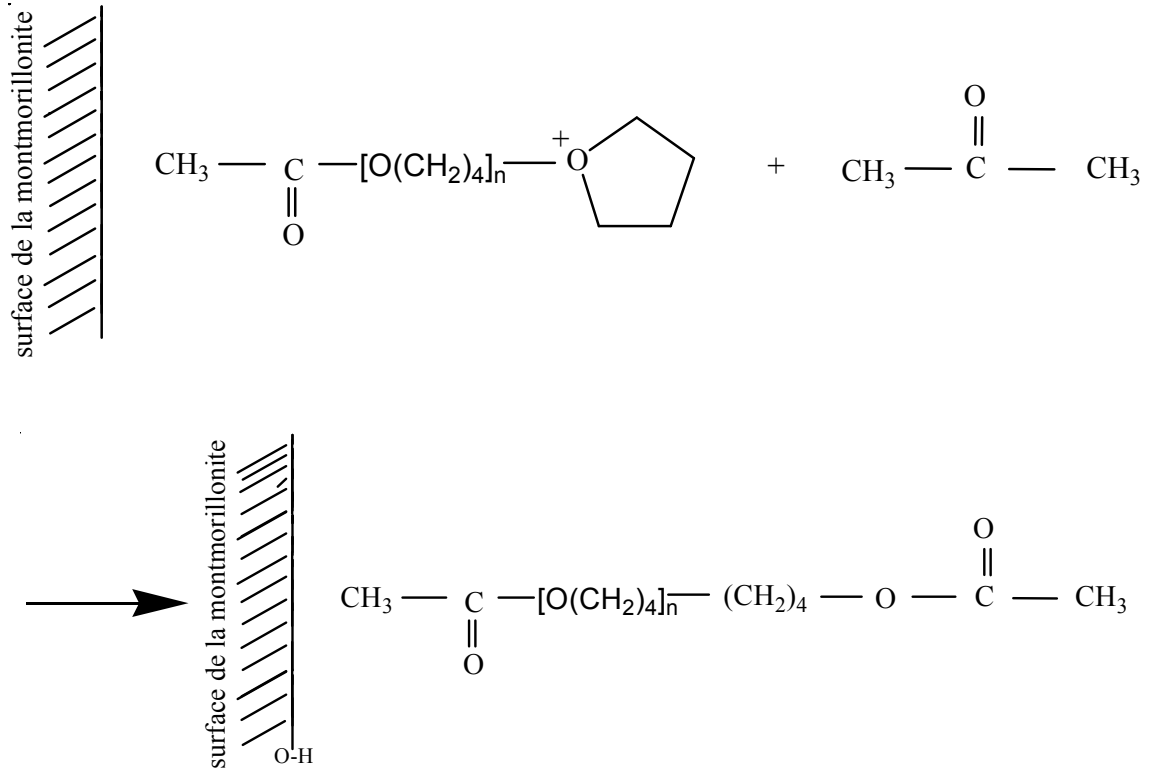


Hypothèse B



3) Terminaison :

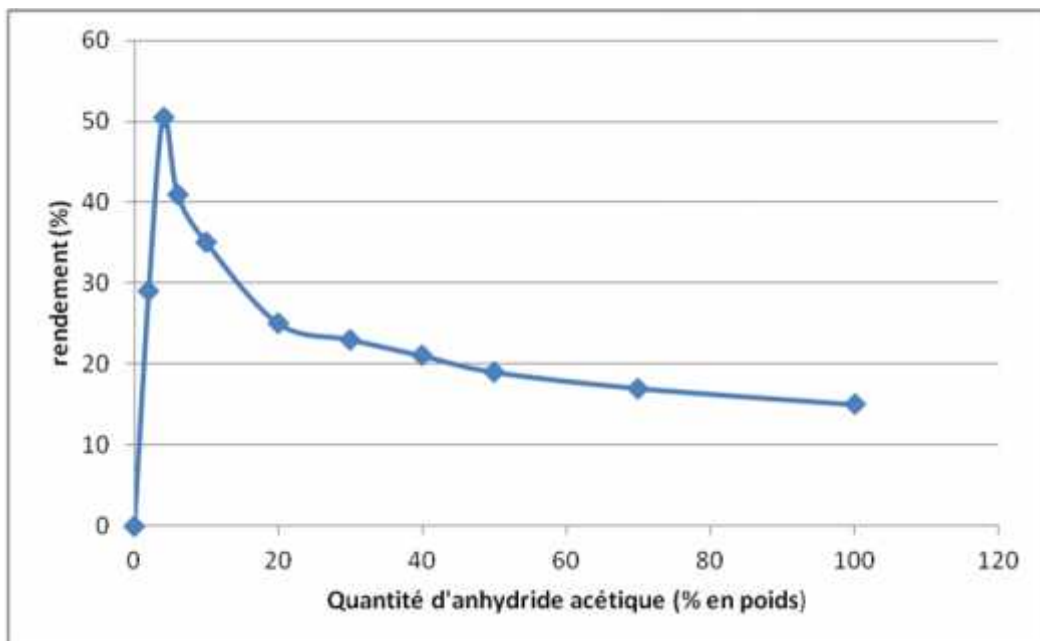
La présence de la molécule d'acide acétique exige une terminaison de la chaîne croissante



L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude préliminaire montrent qu'il est possible d'augmenter le rendement de la polymérisation en masse par ouverture de cycle du THF par la montmorillonite.

III.3.5 Influence de la quantité d'anhydride acétique sur le rendement de la polymérisation

Différents taux d'anhydride acétique sont utilisés pour la polymérisation des PTHF avec 5% de Mmt.



.....
Figure III-4 Influence de la quantité d'anhydride acétique sur le rendement

La figure III.4 représente l'influence de la quantité d'anhydride acétique sur le taux de conversion en Poly THF, on remarque que le rendement du PTHF augmente en fonction de la quantité d'anhydride acétique, pour atteindre un maximum de 50.5 % avec 4% d'anhydride acétique

III.3.6 Évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction de Mmt H⁺

Les variations du taux de conversion en fonction de la concentration de la Montmorillonite acidifié qui varie de 0 à 15% par rapport à la masse du monomère pour un temps de réaction de 20 h et un taux de 5% est représenté sur la figure III.5. La Montmorillonite H⁺ montre une activité avérée dans la polymérisation du THF ; un taux de conversion du THF de 42% à 51% est obtenu avec 5% à 15% en Montmorillonite alors que, sans la Mmt, dans les mêmes conditions, ce taux reste inférieur à 5%. L'anhydride acétique amorce la réaction de polymérisation, la MmtH⁺ la favorise, elle agit donc comme activateur de réaction.

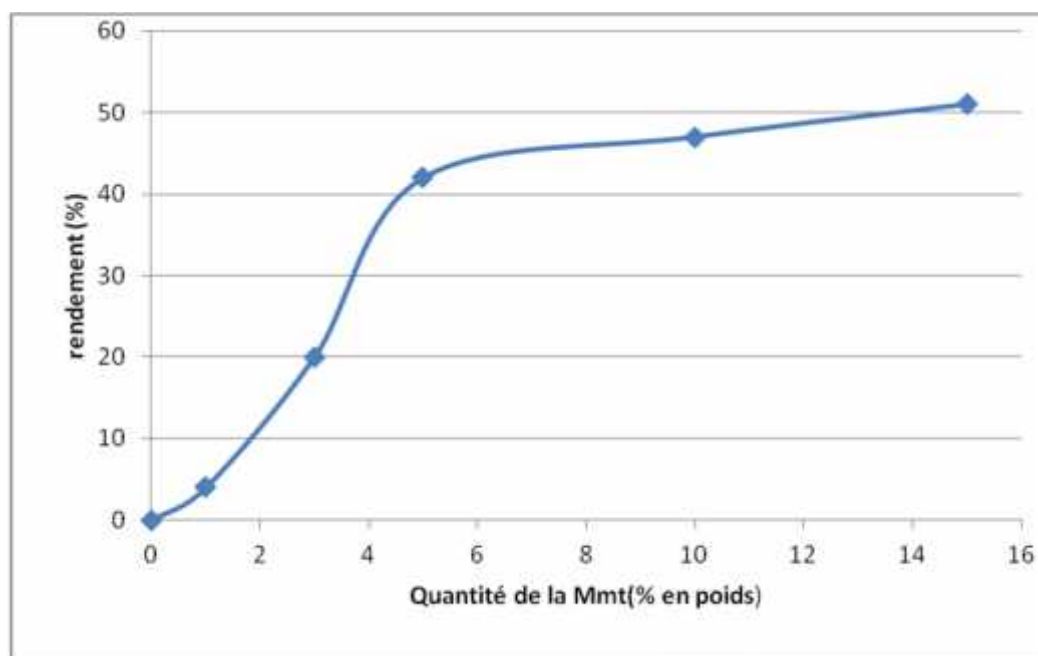


Figure III-5 effet de la quantité de la Mmt H⁺ sur le rendement

III.3.7 Conclusion

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'améliorer les rendements des polymérisations en masse par ouverture de cycle du THF par la Montmorillonite. Le mécanisme d'amorçage est cationique, le PTHF n'étant obtenu que par cette voie, et serait dû, en partie aux sites acides de surface de l'argile. Un traitement acide préalable de l'argile permet d'arriver à des

.....

.....
taux de conversion plus importants.

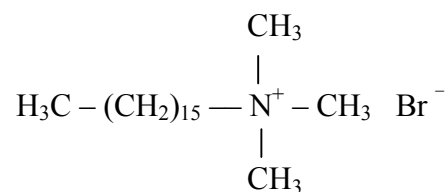
Le temps de réaction n'influe que peu sur le rendement après 20 heures de polymérisation. Nous constatons également que l'anhydride acétique n'a pas été utilisé entièrement dans la réaction de polymérisation. L'acide résiduel est solubilisé dans le méthanol utilisé lors de la précipitation du polymère, de ce fait il est difficile de quantifier la quantité restante.

La présence de l'argile influence les masses moléculaires et la cinétique de réaction. Des études complémentaires ont été réalisées pour vérifier la structure de l'argile pour une éventuelle réutilisation. Les analyses montrent que la structure du matériau n'a pas été modifiée, un lavage acide post polymérisation de la Mmt permet en la réutilisant d'aboutir au même taux de conversion. Le matériau est donc recyclable.

III.4 Organomodification de la montmorillonite

Pour obtenir un matériau nanocomposite, il est indispensable d'assurer une dispersion complète des plaquettes de silicates dans la matrice polymère pour augmenter les interactions entre ces deux phases. L'argile sodée est traitée par un sel alkylammonium, ce qui lui confère un caractère organophile par échange cationique des ions (Na⁺) par les cations ammoniums.

Pour les synthèses nous avons choisi comme agent d'organophilisation ; le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMAB), un tensioactif cationique, de formule :



Ce produit est commercialisé par BioChem (chemopharma), sa composition chimique est C₁₉H₄₂BrN, sa masse molaire M=364.45, son point d'ébullition T_{eb}=235°C et enfin il est complètement soluble dans l'eau.

Pour mener cette étude, nous avons adopté un mode opératoire déjà utilisé au laboratoire, et établi par de Brahiti & Djabali [13], qui a donné de bon résultats d'intercalation d'agents organophiles dans une montmorillonite sodée.

Nous avons changé la température de la réaction qui est de 80°C au lieu de 50°C, car d'après certains travaux [14], le fait d'effectuer l'échange cationique à (80°C), permet d'obtenir une structure de galerie mieux ordonnée, de type paraffinique qui se répètent sur de larges domaines de cohérence dans l'ensemble de l'échantillon par rapport à celui effectué à 50°C.

.....

- **Mode opératoire**

5 gr de montmorillonite sodée sont mélangés à 15 m mole (5.47gr) de HDTMAB, le mélange organique-inorganique est plongé dans 250 ml de solvant.

Le HDTMAB est soluble dans l'eau distillée qu'on utilise comme solvant, en plus du fait que la montmorillonite y présente d'excellentes propriétés de gonflement en suspension, donc de bonnes aptitudes à l'échange cationique [15].

Le mélange est placé dans un ballon tricol plongé dans un bain d'huile porté à 80°C. L'agitation magnétique (300 tr/min) est maintenue pendant 4 heures. Ce temps a été optimisé pour que les réactions soient complètes.

Après l'échange cationique, la suspension est filtrée à l'aide d'un fritté de porosité 3 (diamètre limite de pores de 16 à 40 μm), la montmorillonite organophilisée récupérée est rincée à l'eau distillée pour éliminer les ions bromure, jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de précipité blanc après addition du nitrate d'argent dans le résidu de rinçage, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

III.4.1 Caractérisations des échantillons de montmorillonite organomodifiée

III.4.1.1 Caractérisations par DRX

Nous observons dans le diffractogramme de RX de l'argile intercalée par le HDTMAB (figure III-8), un net déplacement du pic de diffraction correspond à la d_{001} vers les plus petits angles de $2\theta=7^\circ$ vers $2\theta=4.4^\circ$, ce qui traduit une augmentation de la distance d_{001} , entre les plans réticulaire, qui passe de 12.63 Å pour l'argile sodée à 19.79 Å dans celle intercalée par le HDTMAB.

L'écartement est dû à la substitution du sodium par la molécule de HDTMAB utilisée de taille plus importante qui engendre cette expansion des galeries interfoliaires.

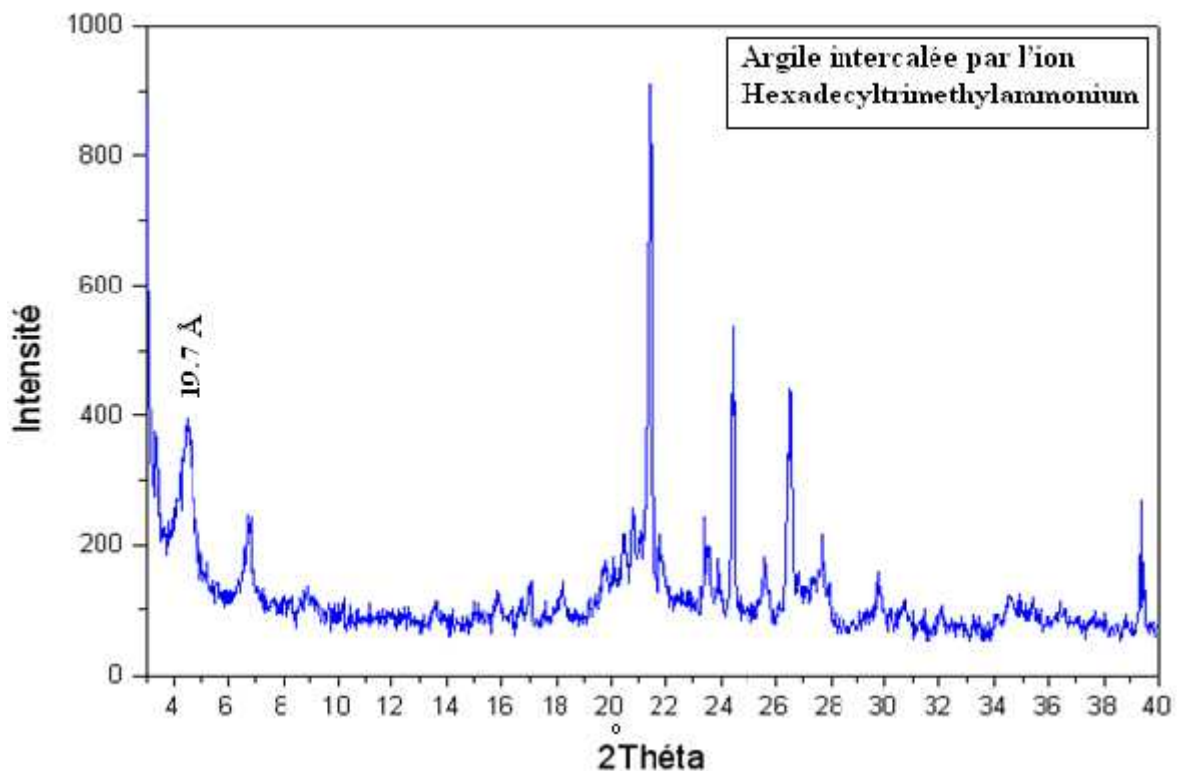


Figure III-8 Diffractogramme RX de la montmorillonite modifiée.

Lagaly [16] décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche, en bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou un arrangement de type paraffinique.

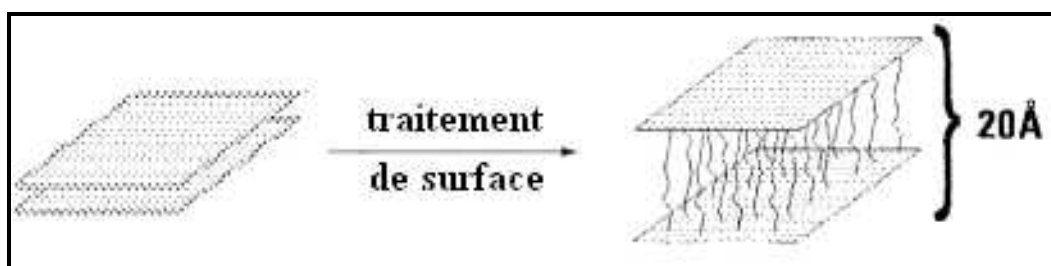


Figure III-9 Organophylisation de l'argile

On parle de monocouche lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Angströms. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la

.....
moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets disposés vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Angströms. Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Angströms. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet [16].

La $d_{001}=20\text{\AA}$ observée sur le diffractogramme RX de la montmorillonite modifiée, ce qui permet de conclure d'après ce que l'on vient de voir que la conformation des chaînes la plus probable est l'organisation pseudotrimoléculaire.

Ainsi, Gherardi [17] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Il constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et floccule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets.

En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfolaires augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5).

De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals [18, 19, 20]. Cette couche d'ions recombinaison à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur redispersion dans l'eau.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfolaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35 Angströms. La montmorillonite est alors quasiment délaminée (3 feuillets par particule). Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [17].
.....

Depuis quelques années, le développement de logiciels de simulation par dynamique moléculaire permet de confirmer la complexité des organisations adoptées par les chaînes alkyle dans les espaces interfoliaires. Hackett *et al* [21] relie l'organisation des ions alkyle à leur longueur et proposent le mécanisme suivant expliquant l'augmentation de la distance interfoliaire. Selon eux, pour une CEC donnée et pour la même distance interfoliaire, lorsque la longueur de chaîne augmente, la pression dans la galerie augmente, les ions adoptent donc une organisation de plus en plus dense, jusqu'à un maximum au-delà duquel la pression devient normale et supérieure à la force de cohésion des feuillets, ce qui provoque l'expansion de la distance interfoliaire. Lorsque cela se produit, les ions adoptent une organisation comportant une couche supplémentaire.

Pospisil *et al* [22] modélisent également l'influence de la concentration en ions octadécylamine sur leur organisation dans l'espace interfoliaire. Ils montrent une grande dépendance de cette organisation en fonction de la concentration en molécules amines, mais aussi en fonction de la concentration initiale en cations compensateurs. La réaction d'intercalation est régie par des interactions ions-dipôles et chaque espèce située dans l'espace interfoliaire (les ions octadécylamine et les cations sodium) influence cette réaction.

La température est également un paramètre intervenant sur la structure des ions [23]. L'augmentation de la température ambiante se traduit par une augmentation du désordre dans l'organisation des ions, jusqu'à passer d'une structure « cristal » à une structure liquide. Cette désorganisation s'accompagne d'une augmentation de la distance entre feuillets

Même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée dans un polymère pour former un nanocomposite

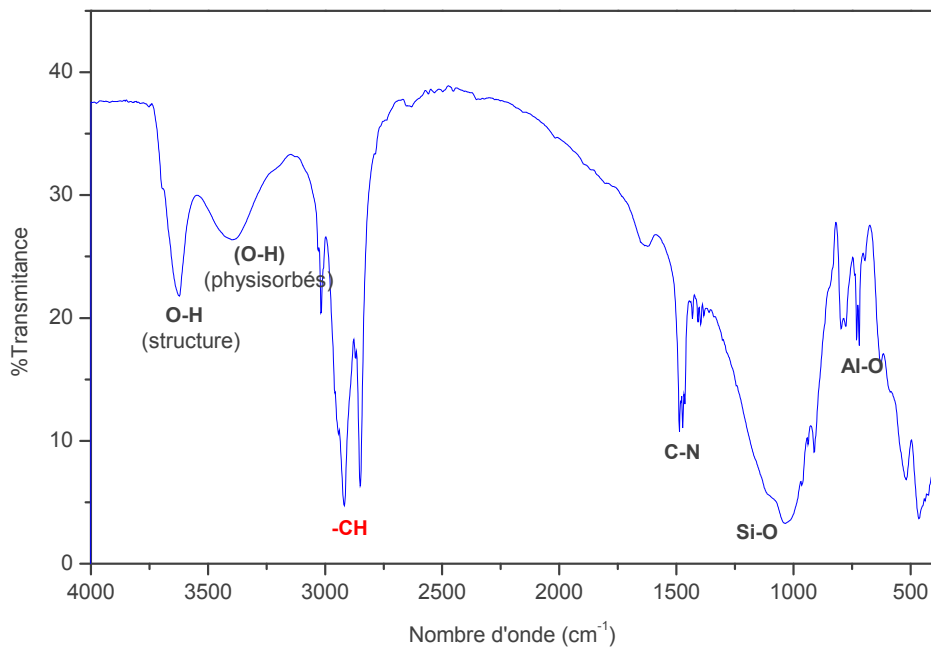
Le tableau III-3 donne les déplacements de la d_{001} pour les argiles utilisées :

Tableau III-3 Déplacement en DRX de la raie d_{001} pour les argiles utilisées :

Argiles	Cations et molécules intercalaires	Position de la d_{001} en Å
Naturelle	Mg^{++} , H_2O	14
sodée	Na^+	12
intercalée	HDTMAB	20

III.4.1.2 Caractérisations par spectroscopie IR

Nous relevons sur la figure III-10, l'apparition de toutes les bandes caractéristiques de la montmorillonite Na^+ , avec en plus l'apparition des bandes caractéristiques du tensioactif par la manifestation d'un pic de faible intensité à 1472.91 cm^{-1} correspondant à la liaison $\text{CH}_3\text{-N}$, et deux bandes d'absorption de forte intensité, moyenne situées à 2918.15 et 2849.55 cm^{-1} attribuées respectivement aux élongations des groupement $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$.



CH_3 .

Figure III.10 Spectre IR de la montmorillonite organophilisée par le HDTMAB.

III.4.1.3 Caractérisations par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les comportements thermiques de la montmorillonite organophile est analysé par analyse calorimétrique différentielle pour enregistrer les changements d'états ou les transitions de l'échantillon. Nous avons utilisé un appareil de type DSC 200 PC NETZSCH. Les mesures ont été réalisées entre 50 et $580 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure (III-11) représente le thermogramme DSC obtenus.

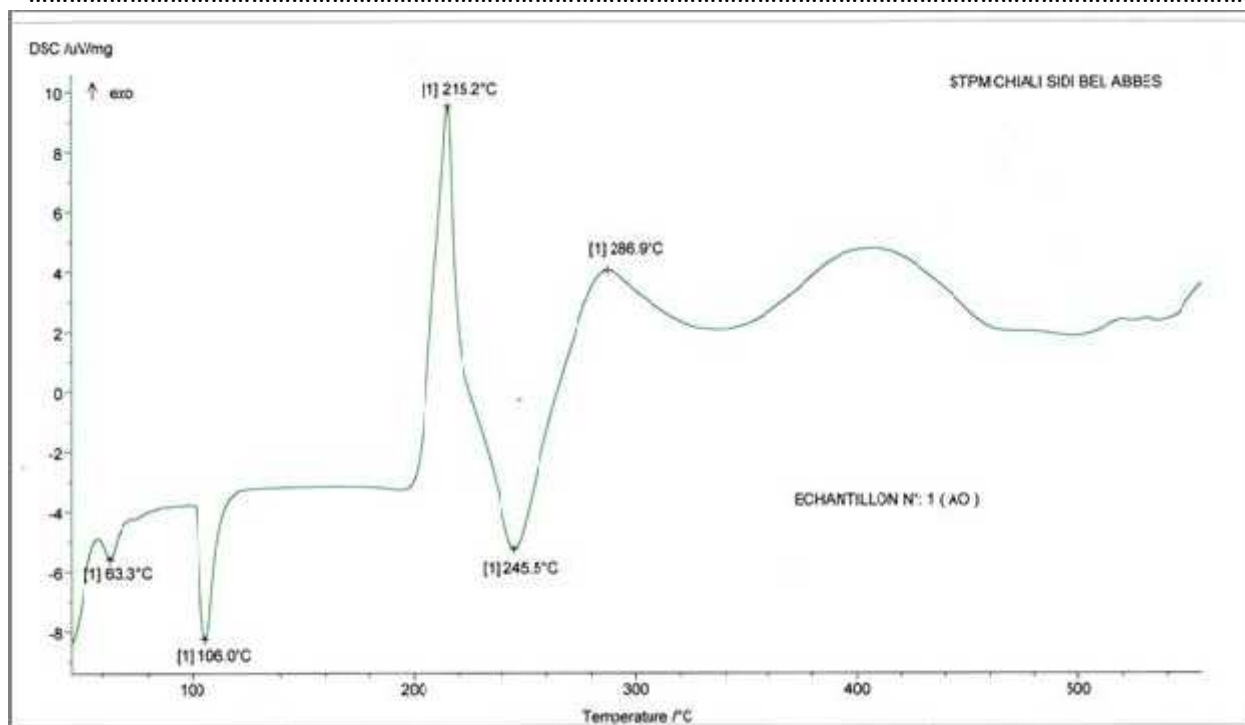


Figure III-11 Thermogramme DSC de l'argile organophilisée (MMT-HDTMAB).

Le premier phénomène endothermique, centré à 106 °C, est associé au départ de l'eau physisorbée. Vers 245 °C on observe un pic endothermique beaucoup plus prononcé dû à la dégradation des ions modifiants du tensioactif. Ce pic est précédé par un effet exothermique intense à 215 C° dû à la cristallisation du tensioactif.

Un effet exothermique moins intense, indiqué à 286 C° sur la figure III-11 correspondrait à la dégradation du tensioactif.

III.4.2 Conclusion

L'efficacité du traitement organophile de l'argile est démontrée par la diffraction des rayons X. Le déplacement de la d_{001} de la $MmtNa^+$ échangée avec le HDTMAB qui passe de 12 à 20Å° démontre l'intercalation de la chaîne carbonée dans les galeries de l'argile. Les spectres FTIR confirment, la présence des molécules des tensioactifs HDTMAB. L'argile organophilisée sera utilisée pour élaborer un nanocomposite à matrice PTHF.

III.5 Synthèses, caractérisations et étude du comportement thermique des nanocomposites

III.5.1 Introduction

Notre objectif dans cette partie consiste en la préparation de nanocomposites polymère-Montmorillonite organophile.

La voie de synthèse choisie pour obtenir ces nanocomposites à matrice PTHF est la polymérisation du monomère « in situ » des galeries de l'argile.

Nous avons, dans un premier temps, synthétisé le nanocomposite, en optimisant les paramètres permettant d'obtenir les meilleurs états de dispersion et nous l'avons ensuite caractérisé.

III.5.2 Préparation des nanocomposites a matrice polyTHF

- **Mode opératoire**

On ajoute dans un ballon, à 10 g (0,138 mol) de THF et 0.4 g (0,0039 mol) d'anhydride acétique, 5% gr de montmorillonite organophile et 5% d'acide (plusieurs acides ont été utilisés). Le mélange est porté à 40°C dans un bain d'huile. Nous allons dans cette partie observer le rôle de l'acide initiateur de la polymérisation sur la nature du nanocomposite obtenu.

La réaction est maintenue sous agitation magnétique pendant 24h. Ce temps est considéré comme suffisamment long pour que l'intercalation du PTHF dans l'espace interfoliaire de l'argile organophile soit complète. La suspension est filtrée, le produit obtenu est lavé à l'eau et au méthanol pour éliminer les oligomères et le monomère résiduel.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau III-4.

Tableau III-4 Conditions expérimentales de l'élaboration des nanocomposites :

$m_{[THF]} = 10g$, % $(CH_3CO)_2O = 4\%$, temps de réaction = 24h, $T = 40^\circ C$

.MmtH⁺ = Mmt acidifiée avec HCl (0.2 N)

Echantillons	Acide utilisé
NANOT0	MmtH ⁺
NANOT2	–
NANOT20 _(T=30°C)	–
NANOT3	HCl (1N)
NANOT30	HCl (0.1N)
NANOT 1	H ₂ SO ₄ (1N)
NANOT 4	HClO ₄ (1N)
NANOT 5	AlCl ₃ (1N)
NANOT 50	AlCl ₃ (1.5N)
NANOT 60	HOOCCH=CHCOOH (1N)

III.5.3 Caractérisation des nanocomposites à matrice PTHF

III.5.3.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge des nanocomposites PTHF-Mmt organophile font apparaître les bandes d'absorption du PTHF et celles associées à la Mmt, montrant la présence des deux phases organique/inorganique dans le matériau final, sans toutefois préciser la nature des interactions entre les deux phases.

La figure.III-12 représente les spectres IR des nanocomposite obtenus pour les différents acides et montre qu'ils sont similaires.

Nous remarquons deux bandes d'absorption liées à la phase inorganique, situées à 3622 et 3422 cm^{-1} dues aux vibrations des groupements OH de constitution du squelette silicaté et OH physisorbés par l'argile.

La phase organique est représentée par la bande située à 2852 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de la liaison C-H du groupement méthyle, et à 1680 cm^{-1} , correspondant au groupement carbonyle (C=O) de l'ester.

La bande située à 1640 cm^{-1} est attribuée aux déformations de l'eau adsorbée par la montmorillonite.

La bande d'absorption correspondant à la présence de la fonction éther C-O (1113 cm^{-1}) est masquée par la présence de la bande caractéristique des liaisons Si-O de très forte intensité (1035 cm^{-1}).

On observe également la bande de vibration de déformation de Al-O qui se manifeste par un pic à 640 cm^{-1} .

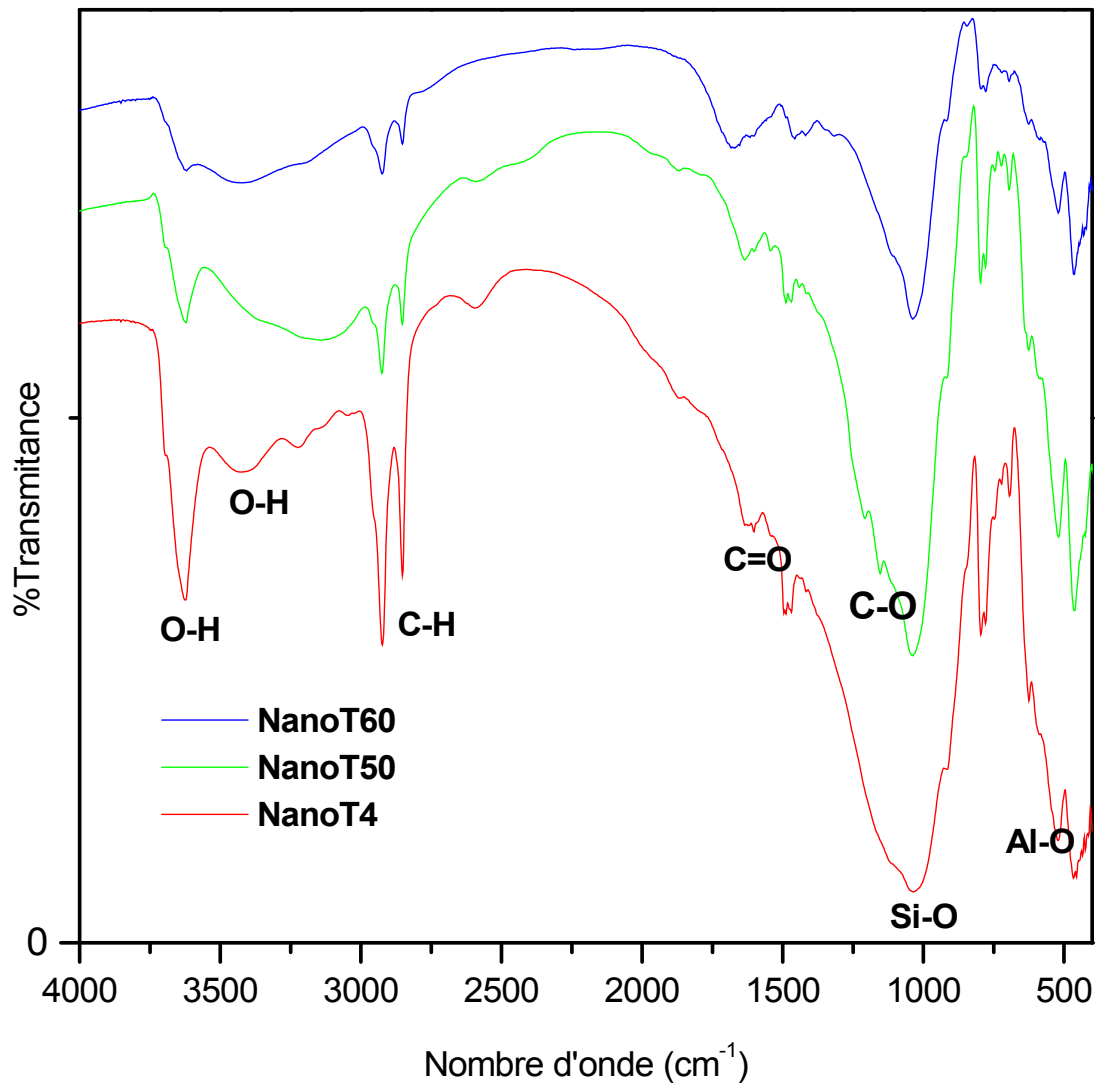


Figure III-12: Spectres infrarouge des nanocomposites PTHF –Mmt organophile :

- NanoT4 : nanocomposite synthétisé avec HClO_4 (1N)
- NanoT50 : nanocomposite synthétisé avec AlCl_3 (1.5N)
- Nanot60 : nanocomposite synthétisé avec $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1N).

III.5.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

La spectroscopie infrarouge a montré la présence des deux phases organique et inorganique, avec la preuve de la polymérisation du THF sans préciser le type d'interaction entre le polymère et l'argile.

Plusieurs types de nanocomposites peuvent être obtenus par le procédé de synthèse utilisé.

- Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance interfoliaire de l'argile augmente légèrement par l'insertion du polymère, les feuillets, face à face, sont séparés par des distances

.....
inférieures à 30 Angströms. Les feuillets sont intercalés par des chaînes polymères et forment des amas de taille similaire à celle d'une particule primaire d'argile.

- Les nanocomposites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice. Les feuillets ne présentent plus d'organisation cristalline et la distance interfoliaire est supérieure à celle mesurable par diffraction des rayons X. Ces feuillets ou ensemble de quelques nanofeuillets sont dispersés dans le matériau.

Très souvent, la morphologie des nanocomposites résulte de la combinaison des deux dernières structures intercalées-exfoliées.

- Ray et al [24] introduisent la notion d'interaction entre les feuillets intercalés et proposent l'existence d'une structure intercalée - floclée, dans laquelle des unités de feuillets intercalés sont floclées à cause des interactions entre les bords des feuillets.

III.5.4 Effet de la nature des acides sur la nature du nanocomposite

Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés pour différents mélanges afin d'évaluer les changements structuraux, du composite obtenu en fonction de la nature des acides utilisés pour initier la polymérisation.

Nous avons procédé à une comparaison des spectres des nanocomposite obtenu selon la nature des acides utilisés avec le spectre de la montmorillonite organophilisée.

Nous constatons sur les spectres DRX des nanocomposites une augmentation de la distance interfoliaire (d_{001}). Cette distance est variable selon la nature de l'acide utilisé.

L'acide étant l'initiateur de la polymérisation, il a certainement un effet non négligeable sur la morphologie des nanocomposites obtenus. Il est certain que l'initiateur de la polymérisation a une grande influence sur le rendement, le poids moléculaire et le degré de la polymérisation [11]. Tous ses paramètres influencent de façon certaine la structure finale des nanocomposites obtenus.

.....

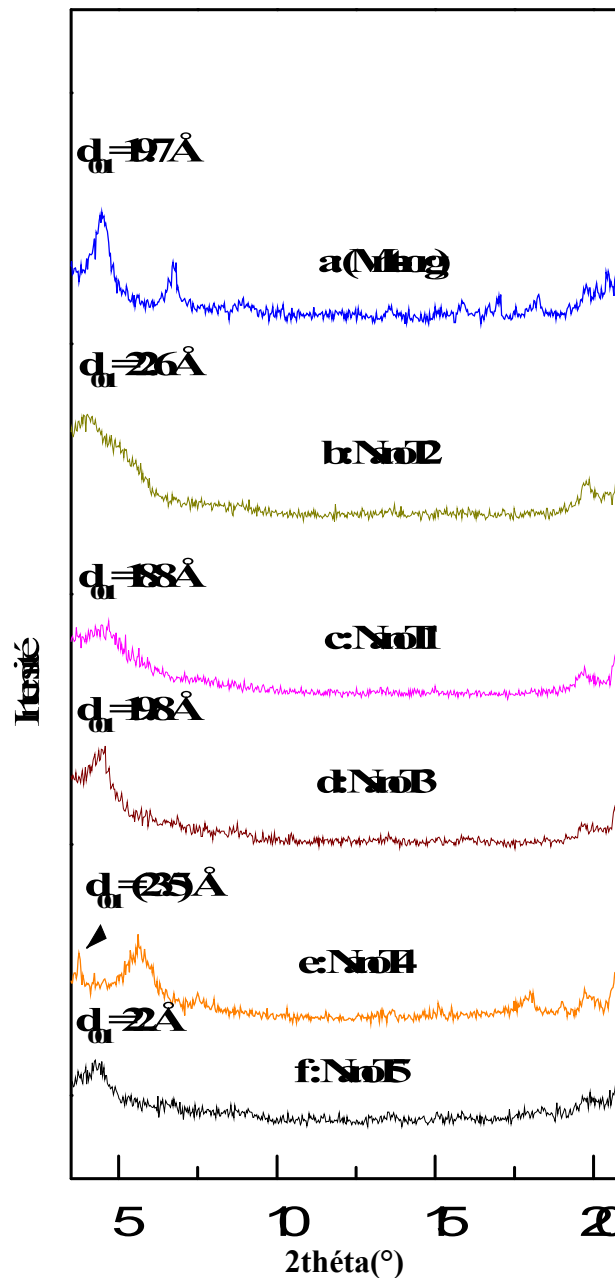


Figure III-13 Diffractogrammes RX des nanocomposites PTHF –Mmt organophile :

- a : MMT_org : la montmorillonite organophile
- b : NanoT2 : nanocomposite synthétisé sans acide (Mmt-org)
- c : NanoT1 : nanocomposite synthétisé avec H₂SO₄ (1N)
- d : NanoT3 : nanocomposite synthétisé avec HCl (1N)
- e : NanoT4 : nanocomposite synthétisé avec HClO₄ (1N)
- f : NanoT5 : nanocomposite synthétisé avec AlCl₃ (1N).

D'après les diffractogrammes obtenus (figures III-13 et III-14) pour les nanocomposites (NANOT0, NANOT1, NANOT30 ET NANOT50) correspondant respectivement aux produits obtenus avec, Mmt H⁺ (0.2N), H₂SO₄ (1N), HCl (1N), AlCl₃ (1N) ; les distances interfoliaires (d₀₀₁) sont inférieures à celles de la Mmt organophile, on ne peut donc pas conclure que l'insertion du polymère a été partielle dans les galeries interfoliaires. Dans les autres diffractogrammes (Figure

.....
III-5), l'obtention de nanocomposites intercalées est confirmée par valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) qui sont supérieures a celle de la Mmt organophile.

Leurs morphologies sont, cependant différentes :

- Dans les diffractogrammes de (NANOT2), (NANOT3), (NANOT4), (NANOT5) ET (NANOT20) on observe des distances interfoliaires respectives de 22.6 Å, 19.8 Å, 23.5 Å, 22 Å et 21 Å. En prenant en considération les résultats publiés dans la bibliographie on peut dire que les nanocomposites sont intercalés par l'insertion de quelques couches de polymère [15].
- On observe dans le diffractogramme de (NANOT60), (Figure III-4), un décalage important du 1^{er} pic de diffraction par rapport à celui de la Mmt organophile, la d_{001} passe à 24.9 Å, ($2\theta=3^\circ$), toujours selon les résultats préalablement publiés [24], on peut dire que le nanocomposite est de structure mixte intercalée-exfoliée, résultat qui se confirme par la suite avec la microscopie électronique en transmission.

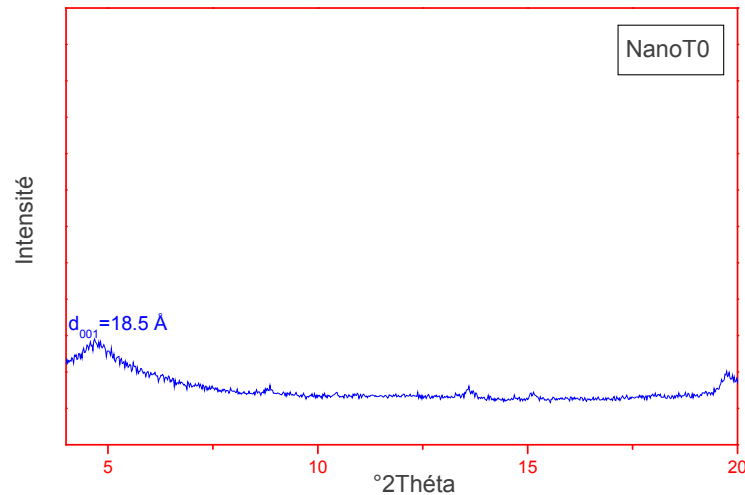


Figure III-14 Diffractogramme RX du nanocomposite PTHF –Mmt orga. synthétisé avec Mmt H⁺ (0.2N).

.....

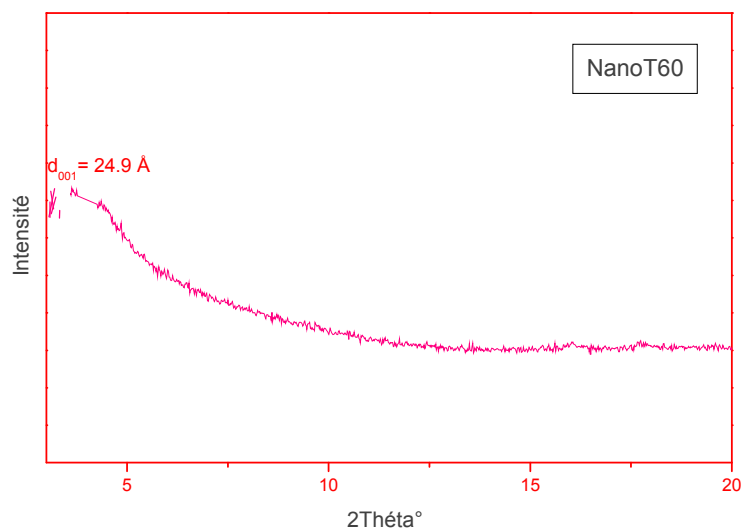


Tableau III-5 Résumé des résultats des DRX et nature des nanocomposites obtenus

Figure III-15 Diffractogramme RX du nanocomposite PTHF –Mmt organophile synthétisé avec C4H4O4 (1N).

Nanocomposites	d_{001} (Å)	morphologie
NANOT0	18.5	–
NANOT2	22.6	Nanocomposite intercalé
NANOT20	21.8	Nanocomposites intercalé
NANOT3	19.8	Nanocomposite intercalé
NANOT30	18.2	–
NANOT 1	18.8	–
NANOT 4	23.5	Nanocomposite intercalé
NANOT 5	22	Nanocomposite intercalé
NANOT 50	18	–
NANOT 60	24.9	Nanocomposite exfolié-intercalé

III.5.5 Effet de la température sur la nature des nanocomposites obtenus

Une comparaison (Figure III-16) des deux diffractogrammes des produits (Nanot2) et (Nanot20) montre une similitude dans les profils. Les distances interfoliaires sont respectivement $d_{001}=22.6$ et 21.8\AA . L'intercalation de quelques couches de polymères se trouve confirmée et donc il y a bien formation de nanocomposite. Nous avons fait varier les températures de synthèse et nous remarquons que l'intercalation est favorisée pour la plus haute température. La température est connue pour agir également sur l'augmentation du rendement de la polymérisation du tétrahydrofurane [11].

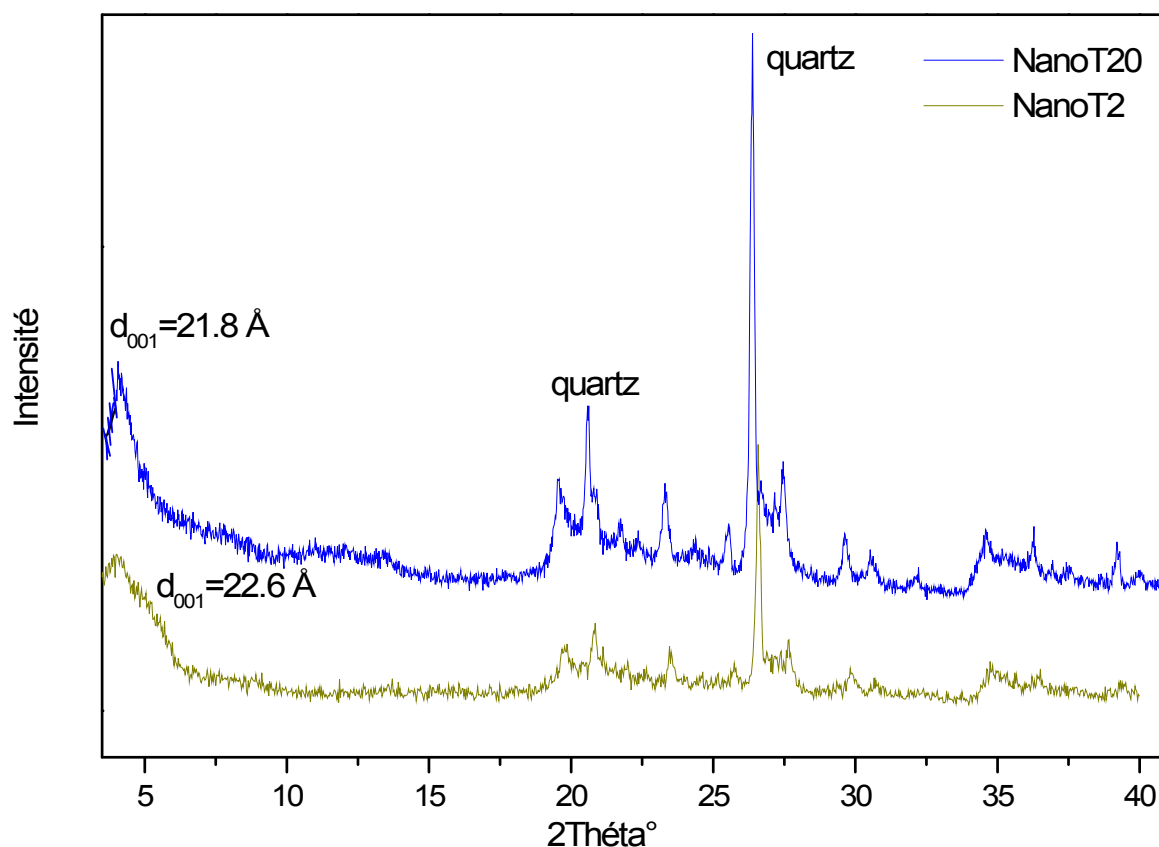


Figure III-16 Diffractogrammes RX des nanocomposites PTHF–MMT organophile
- Nanot2 : nanocomposite synthétisé sans acide a $40^{\circ}\text{C}^{\circ}$
- Nanot20 : nanocomposite synthétisé sans acide a $30^{\circ}\text{C}^{\circ}$.

III.5.6 Effet de la concentration de l'acide utilisé

Pour vérifier l'effet de la concentration de l'acide utilisé sur la nature des nanocomposites obtenus nous avons synthétisé deux échantillons (NanoT3) et (NanoT30) avec des solutions

.....
acides HCl de normalités respectives 1N et 0.1N.

Les diffractogrammes RX nanocomposites (Figure III-17) obtenus montrent des distances interfoliaires du même ordre que celle de la Mmt organophile.

Le produit obtenu pour une concentration 1N montre l'insertion de quelques couches de polymère. Il semblerait dans le cas de HCl, que la concentration n'influe que peu sur le nombre de couches de polymère inséré dans les galeries des argiles.

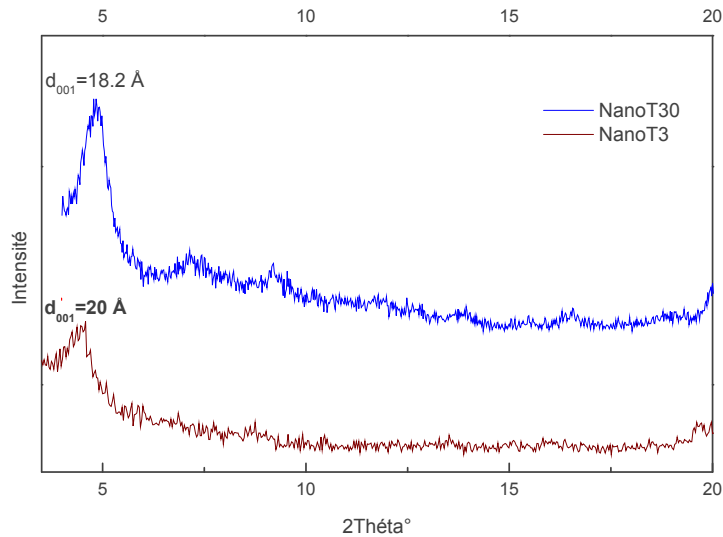


Figure III-17 Diffractogrammes RX des nanocomposites PTHF–MMT organophile

- Nanot30 : nanocomposite synthétisé avec HCl (0.1N)
- Nanot3 : nanocomposite synthétisé avec HCl (1N)

Nous avons synthétisé deux autres échantillons toujours dans le but de vérifier l'effet de la concentration de l'acide utilisé sur la nature des nanocomposites, les Diffractogrammes RX montrent des différences évidentes (FigureIII-18) et (FigureIII-19).

Sachant que l'échantillon (NanoT50) est synthétisé avec AlCl_3 1.5N et l'échantillon (Nanot5) avec AlCl_3 1N, au vu des distances interfoliaires des nanocomposites obtenus, respectivement 18 et 22 Å, nous concluons dans le cas de AlCl_3 que la polymérisation in situ est réellement favorisée par la concentration de l'acide utilisé.

.....

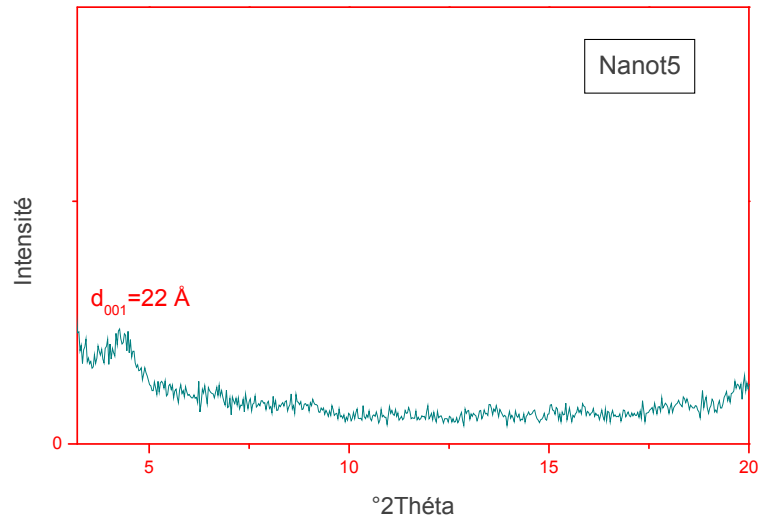


Figure III-18 Diffractogrammes RX des nanocomposites PTHF–MMT organophyle
 - Nanot5 : nanocomposite synthétisé avec AlCl₃ (1N)

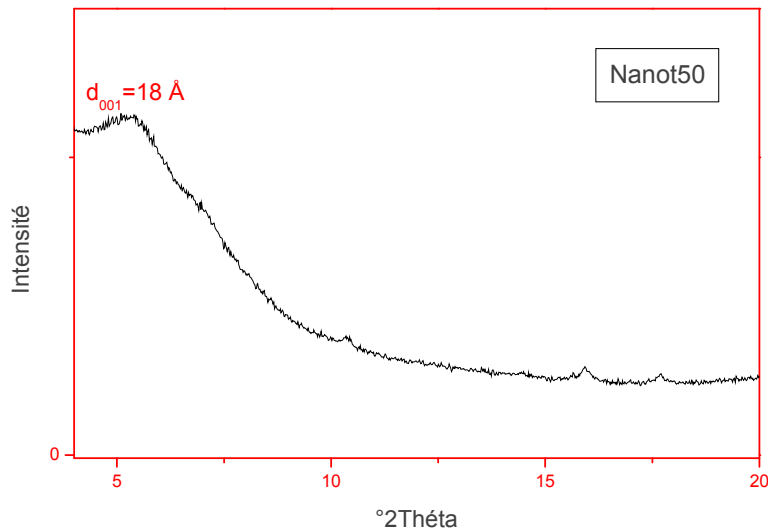


Figure III-19 Diffractogrammes RX des nanocomposites PTHF–MMT organophyle
 - Nanot50 : nanocomposite synthétisé avec AlCl₃ (1.5N)

III.5.7 Caractérisation par microscope électronique à Transmission (TEM)

Les nanocomposites-PTHF (NanoT60) obtenus ont été également analysés par microscope électronique en Transmission (TEM) Phillips E391 avec une tension d'accélération de 60 kilovolts (figure III-9). Indépendamment de la méthode de préparation, aucune trace des agrégats d'argile n'a pu être détectée dans tous les échantillons étudiés.

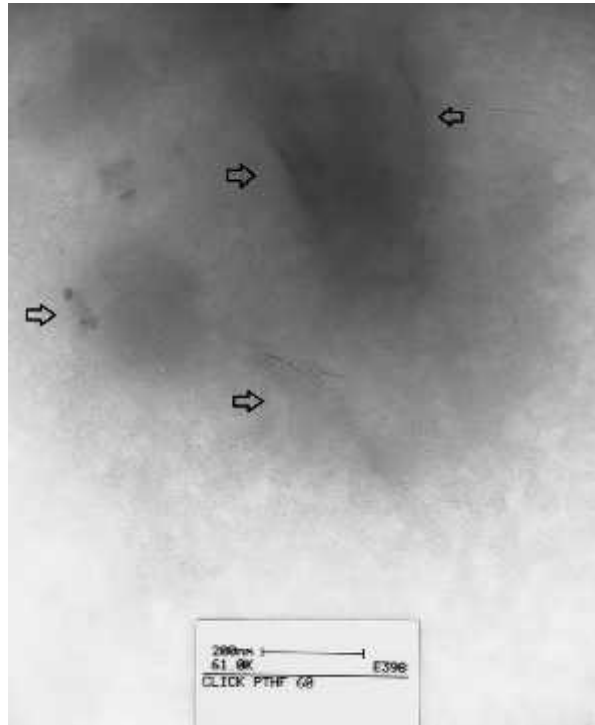


Figure III-20 photo TEM des nanocomposites PTHF–MMT organophile Nanot60.

Les nanofeuillets sont dispersés dans la matrice de PTHF, comme le montre la figure III-20 (comme remarqué par les flèches noires).

III.5.8 Caractérisation par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La présence de nanocharges dans une matrice polymère va avoir des conséquences sur les propriétés du matériau comme dans tout système biphasé. De plus l'incorporation de nanofeuillets de montmorillonite modifiés s'accompagne de la création d'une interphase entre la matrice et le feuillet modifié chimiquement.

Les nanofeuillets, en général, améliorent remarquablement les propriétés thermiques des polymères grâce à leur dispersion à l'échelle nanométrique dans la matrice.

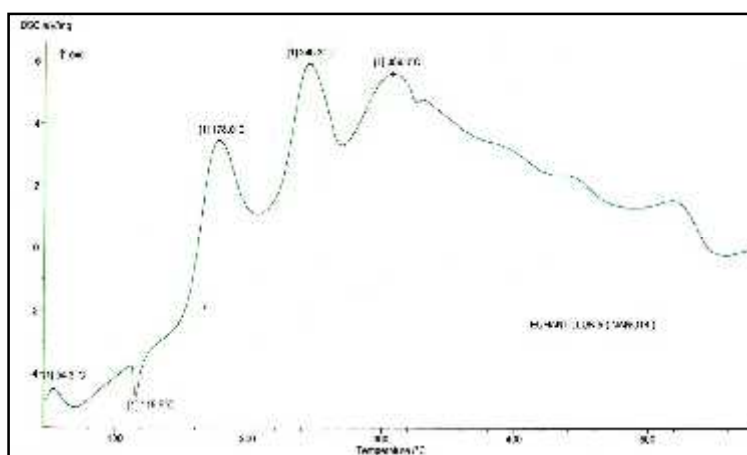


Figure III-21 Thermogramme DSC de Nanocomposite PTHF-Mmt-org (NanoT4 ;HClO4 1N).

.....
Nous observons dans le thermogramme en figure III-21 un pic endothermique à 116 °C associé au départ de l'eau physisorbée, suivit d'un deuxième exothermique à 246 °C liée à la décomposition du HDTMAB.

La réticulation des chaînes de la PTHF dans le nanocomposite se manifeste vers 246°C° et la décomposition à 309 °C plus tardivement par rapport au même phénomène dans la matrice vierge en raison de la présence d'argile qui stabilise thermiquement le matériau.

III.5.9 Effet de la nature de l'acide sur le comportement thermique des nanocomposites

Pour voir l'effet de la nature de l'acide sur le comportement thermique des nanocomposite on analyse par DSC le Nanocomposite PTHF-Mmt-org (NanoT60) synthétisé par le C₄H₄O₄ 1N (figure III-22). Le premier pic endothermique à 71.5 °C est associé au départ de l'eau physisorbée. La présence de l'endotherme à 261 °C est liée à la décomposition du HDTMAB.

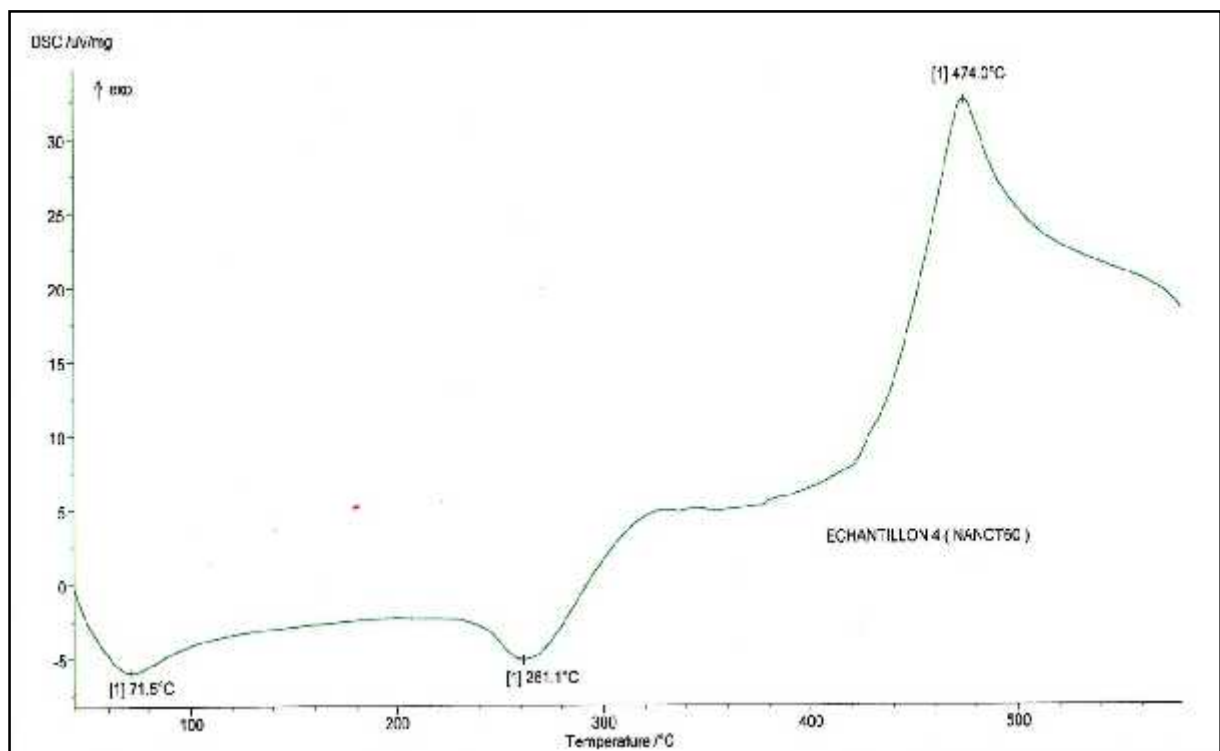


Figure III-22 Thermogramme DSC de Nanocomposite PTHF-Mmt-org (NanoT60 :C₄H₄O₄ 1N).

La décomposition des chaînes du PTHF dans le nanocomposite vers 474 °C est retardée par rapport au même phénomène dans la matrice vierge.

Les deux nanocomposites observés sont relativement plus stables thermiquement que la PTHF vierge. Cette augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites se justifie par l'effet barrière de l'argile. Lors de la décomposition, l'oxygène et les molécules de gaz issus des

.....

.....
produits diffusent plus lentement, freinés dans leurs trajets par les feuillets d'argiles dispersés dans la matrice polymérique, la dégradation est alors retardée [25].

La figure III-15 schématise les trajets parcourus par les molécules de gaz issus de la décomposition des échantillons. Les produits volatils de décomposition passent directement de A vers B dans la matrice PTHF pure (figure III-12 (a)). Dans les nanocomposites, les feuillets de MMT intercalés ou exfoliés dans la matrice ont des propriétés barrières et sont imperméables aux molécules de gaz de décomposition créant une tortuosité dans le déplacement des molécules de A vers B (figure III-12 (b)).

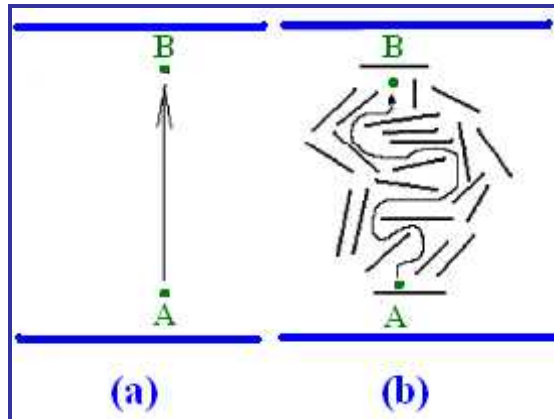


Figure III-23 Trajets suivis par les molécules gazeuses issues de la décomposition.
(a) PTHF et (b) nanocomposites.

Dans tous les composites, indépendamment du protocole de synthèse (émulsion, solution de polymère, in situ), la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène diminue nettement, respectivement de 13 à 50 % à la vapeur H₂O et de 18 % à 34 % pour O₂ [26]. Les clichés de microscopie électronique et les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que les composites contenant le plus de feuillets exfoliés, présentent une tortuosité plus importante dans le matériau. L'état de dispersion des nanofeuillets provoque alors un effet barrière pour les gaz [11]. Lorsque le taux de charges augmente cet effet est amplifié, avec une tenue thermique plus importante.

Une comparaison des deux thermogrammes DSC des produits (Nanot4) synthétisé avec HClO₄ (1N) et (Nanot60) synthétisé avec C₄H₄O₄ (1N), montre que le nanot60 est plus stable, ce dernier présente une morphologie exfoliée-intercalée avec une tenue thermique plus importante.

III.5.10 Caractérisation par analyse thermique (ATD-ATG)

La figure III-13 représente les thermogrammes ATG et ATD correspondant à la MMT organophile. Les principales pertes de masse dans la figure correspondent à la décomposition de la molécule organique HDTMAB qui commence à 250°C.

.....

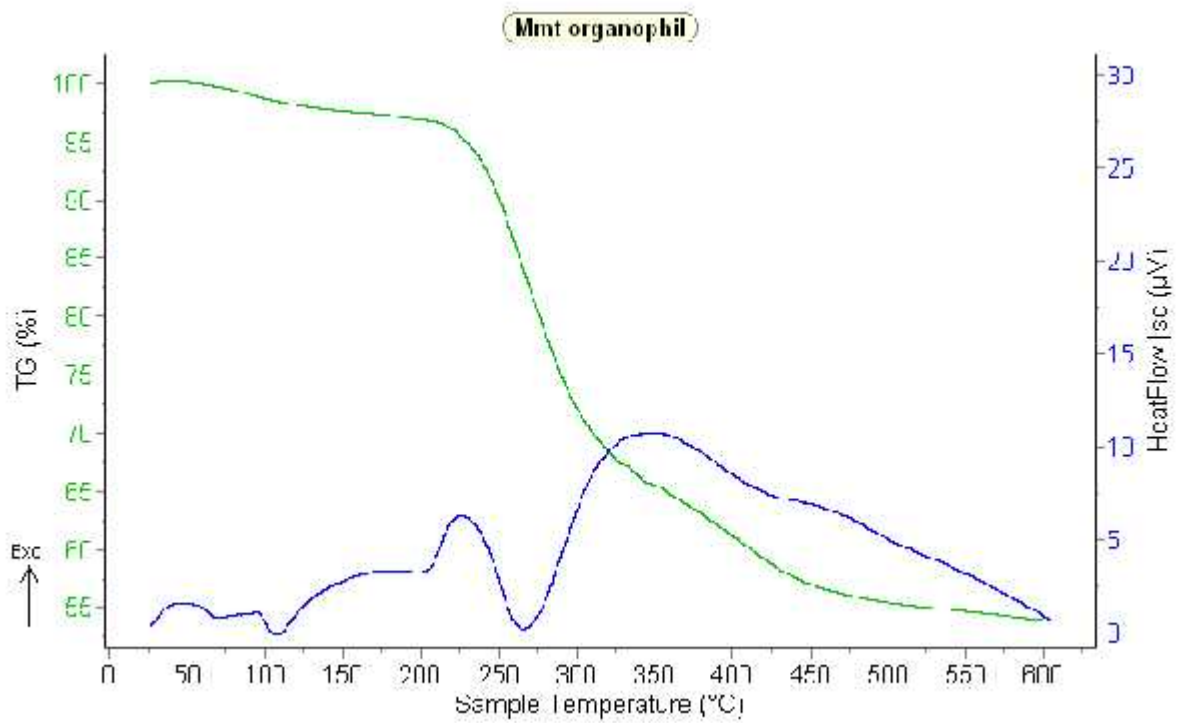


Figure III-24 Thermogramme ATD-TG de la MMT organophile.

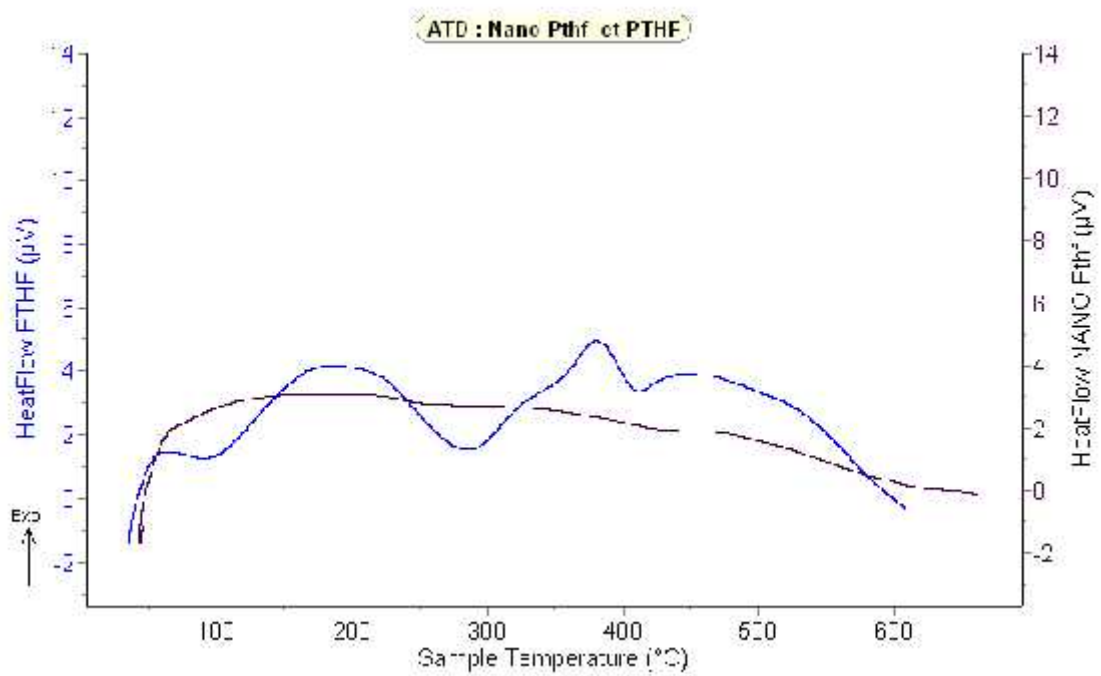


Figure III-25 Thermogramme ATD du NanoPTHF et PTHF.

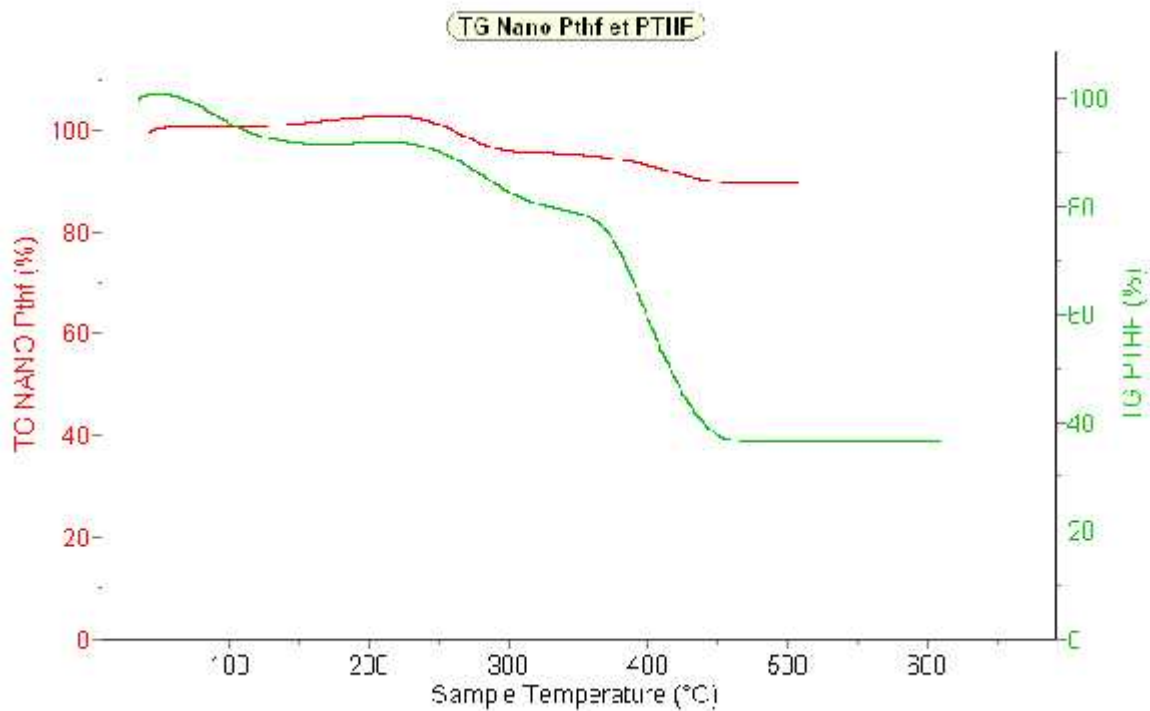


Figure III-26 Thermogramme TG du NanoPTHF et PTHF.

Nous remarquons que la température de dégradation des polymères est améliorée de 50°C et une différence de perte massique de 40% par l'incorporation de la MMT organophile (figure III-25 et III-26) Sur la base de ces résultats, ceci permet d'envisager l'utilisation de ces nanocomposites dans une plus large gamme de températures. Cette stabilité thermique augmente avec l'augmentation de la concentration en argile dans la matrice.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le nanocomposite est stabilisé thermiquement par la présence d'argile dans la matrice. Sa décomposition commence à une température d'au moins 40°C supérieure à celle de la PTHF vierge.

III.5.11 Conclusion

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites polytétrahydrofurane-montmorillonite organophile avec différentes structures selon l'acide utilisé pour amorcer la polymérisation et selon les conditions de synthèse.

Les spectres infrarouges des nanocomposites élaborés confirment la présence de la montmorillonite et du polymère dans les produits obtenus. Les bandes d'absorption du PTHF confirment la polymérisation.

Les spectres IR des nanocomposites obtenus pour les différents acides sont similaires, mais les diffractogrammes RX montrent des différences.

D'après les résultats obtenus l'acide Maléique donne les meilleurs résultats par l'obtention de nanocomposites-PTHF de structure mixte exfoliée -intercalée présentant une distance réticulaire de 24.9 Å.

Nous avons étudiés l'effet de la concentration sur la nature des nanocomposites, nous concluons sur la base des résultats des DRX que ce paramètre, dans le cas de $AlCl_3$, favorise l'insertion du polymère entre les feuillets de l'argile.

De même, la température favorise l'insertion du polymère dans les galeries interfoliaires de l'argile pour les acides testés.

La microscopie TEM a confirmé les résultats des DRX et l'exfoliation des nanocomposites PTHF obtenus.

La synthèse de nanocomposite polymère-Mmt est fortement influencée par la nature de l'amorceur de polymérisation et la concentration du milieu réactionnel.

Nous avons étudiés la stabilisé thermique des deux échantillons Nanot4 et Nanot60 par DSC et ATG-ATD, nous pouvons conclure que les nanocomposites sont stabilisés thermiquement par la présence de l'argile dans la matrice, dans le deuxième échantillon l'effet est plus important.

La décomposition de ces nanocomposites commence à des températures supérieures à celle du polymère vierge et leurs stabilités thermiques sont liées au type d'intercalation du polymère.

Références bibliographiques

- [67] H. Belaskri Et M. Aouragh, « Synthèse de nanocomposites styrène-smectite organophile », Projet de fin d'études, Université des sciences et technologie MB. (2001).
- [68] K. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 120-134 (1954).
- [69] S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : classification et nomenclature, Tome2 », Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [70] V. C. Farmer, Mineralogical Society, Monograph 4, 539 London (1974).
- [71] A. Bendjama « Etude des bentonites Algériennes : Application à la décoloration des huiles. », Mémoire de magister, E.N. Polyt. ALGER (1981).
- [72] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov & A. Gaid, *Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, analysis*, 16, 292-299 (1988).
- [73] K.J. John, A.L. Hiser, Et C.J. Karr, *Far infrared spectroscopy of minerals—Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals: Bureau of Mines, Morgantown Energy Research Center, Academic Press, New York*, 231-254 (1975).
- [74] J. D. Russel and V. C., Farmer, *Spectrochemica Acta*, 20, 1149-1173 (1964).
- [75] N. Ouis, « Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert. Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-maghnite », Mémoire de doctorat, Université de d'Oran. (2009).
- [76] A. Driouch, mémoire de Magister, Université d'Oran, (1999).
- [77] N. Ouis, N. Benharrats and m.Belbachir, *Comptes Rendus de Chimie*, 7, 955-962 (2004).
- [78] M. I. Ferrahi, M. Belbachir, « Polycondensation of tetrahydrofuran with phthalic anhydride induced by a Proton exchanged montmorillonite clay », *Int. J. Mol. Sci.* 4, 312-325 (2003).
- [79] H. Brahiti Et N. Djabali, « Synthèse de nanocomposites smectite organophile POE/PMMA », Projet de fin d'étude, Université des sciences et technologie MB. (2003).
- [80] L. Le Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonites: Rôle des interactions sur la formulation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. », Thèse Matériaux. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées, 25-82 (2002).
-

-
- [81] B. Sylvain, « Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu. », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 19-88 (2004).
- [82] G. Lagaly, *Solid State Ionics*, 22, 43-51 (1986).
- [83] B. Gherardi, « Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. », Thèse Chimie-physique: Université d'Orléans, 160 (1998).
- [84] G. Kahr, Madsen F.T., *Appl. Clay Sci.*, 9, 327-336 (1995).
- [85] H. Favre, G. Lagaly, *Clay Miner.*, 26, 19-32 (1991).
- [86] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermochim. Acta*, 367-368, 339-350 (2001).
- [87] E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, *J. Chem. Phys.* 108, 17, 7410-7415 (1998).
- [88] M. Pospisil, P. Capcova, Z. Weiss, Z. Malac, J. Simonik, *J Colloid Interf. Sci.*, 245, 126-132 (2001).
- [89] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 6, 1017-1022 (1994).
- [90] S.S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641 (2003).
- [91] s. Masli, « Dégradation thermique des Nanocomposites polyaniline/Mmt. », Thèse de Magister Matériaux. Université des Sciences et Technologie d'Oran MB. (2006).
- [92] Yeh J.M., Liou S.J., Lai M.C., Chang Y.W., Huang C.Y., Chen C.P., Jaw J.H., Tsai T.Y., Yu Y.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 1936-1946 (2004).
-

**CHAPITRE IV- SYNTHESSES,
CARACTERISATIONS ET ETUDE DU
COMPORTEMENT DE LA POLYANILINE
ET DES NANOCOMPOSITES A MATRICE
PANI**

IV 1. Polyaniline

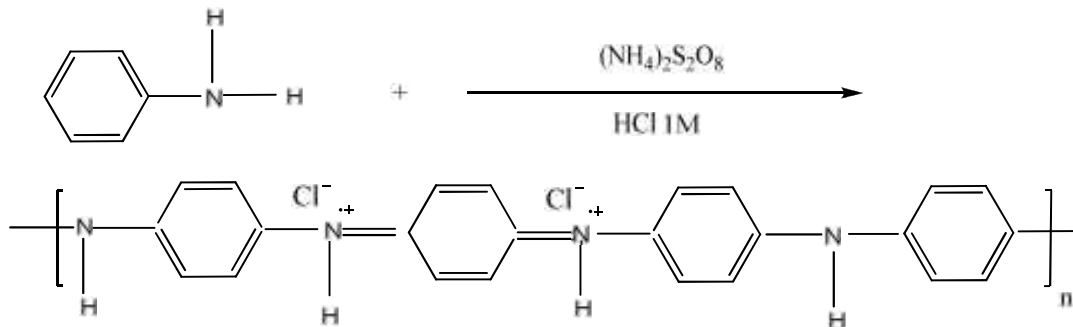
Dans la première partie de ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des échantillons de polyanilines (PANI) l'éméraldine sel (PANI ES), de la forme dopée par l'acide chlorhydrique (PANI HCl) et de l'éméraldine base (PANI EB) forme dédopée de la PANI.

Nous avons ensuite caractérisé les produits de synthèses par Diffraction des RX, Spectroscopies IR et UV/Visible, analyse thermogravimétrique (ATG) et enthalpique différentielle (DSC). La morphologie et l'étude de la surface des échantillons reposent sur les Microscopie électronique à balayage (MEB) et Microscopie à force atomique (AFM). Les mesures de la conductivité électrique ont été obtenues par la méthode des quatre pointes.

IV.1.1 Synthèses et l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés

Nous avons adopté pour cette étude la synthèse par voie oxydante standard, décrite par MacDiarmid et al. [1] comme méthode de synthèse de la polyaniline pour obtenir l'éméraldine sel. Nous procédons ensuite à son dédopage (déprotonation) pour obtenir la forme éméraldine base.

1. Nous mélangeons dans un réacteur l'aniline et une solution acide HCl 1M avec du peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) comme oxydant, selon le schéma réactionnel présenté si dessous (Figure IV-1). Différents rapports molaires aniline /oxydant sont utilisés (0.25- 4). Les températures de réaction varient par pas de cinq (5) de 0 à 20°C



Nous utiliserons une faible quantité d'oxydant pour éviter la dégradation oxydative du

Figure IV-1 Schéma réactionnel de synthèse de la PANI-ES.

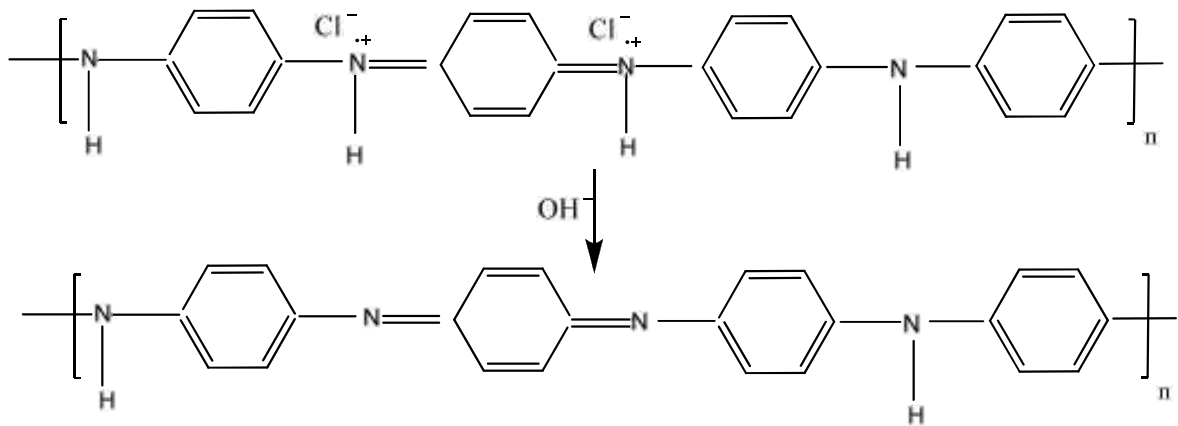
polymère formé (suroxydation). Nous nous proposons de synthétiser une PANI stable dotée d'une bonne conductivité électrique pour cela nous avons opté pour un rapport molaire aniline/oxydant égal à 0.4 au cours de cette étude et la polymérisation est réalisée à 10 °C.

Le polymère formé précipite sous forme de poudre. Le produit de synthèse est récupéré

.....
dans un fritté N°4 et abondamment rincée avec une solution HCl 1M pour éliminer le monomère résiduel et l'oxydant. Un deuxième lavage à l'acétone élimine les oligomères et les produits organiques intermédiaires de faibles poids moléculaires. Il prévient aussi l'agrégation lors du séchage pour avoir la PANI sous la forme d'une poudre fine verte. Le tableau IV-1 regroupe les résultats de cette première série d'expériences.

L'utilisation d'un milieu acide fort HCl (1M) permet d'avoir un produit doté d'une conductivité électrique élevée. Des concentrations plus élevées en acide (supérieures à 2M) conduisent à un résultat inverse pour ce paramètre [2].

Le matériau obtenu présente un taux de dopage moins de 50 %. Afin d'obtenir des échantillons complètement dopés (50 %), nous procédons à un dédopage puis de nouveau à un dopage.



Le dédopage de l'émeraldine sel obtenue se fait par lavage avec une solution basique

Figure IV-2 Dédopage de la PANI-ES.

d'hydroxyde d'ammonium NH₄OH (1M) sous forte agitation magnétique pendant 72 heures. Afin d'avoir une bonne déprotonation, la réaction est effectuée avec un large excès molaire de base. L'émeraldine base obtenue est rincée à de l'eau distillé. Après séchage sous vide on obtient une poudre bleue de PANI-EB (Figure IV-2).

IV.1.1.1 Influence de la température de réaction

Nous avons observé au cours de la synthèse de la PANI ES à température ambiante une hausse de la température de réaction (Figure IV-3). Ce caractère exothermique n'est pas sans

.....

.....
conséquence sur la conductivité car nous constatons que les échantillons présentent de très faibles conductivités électriques (voir tableau V-1). Des travaux antérieurs montrent en effet qu'une basse température de synthèse augmente la cristallinité de la polyaniline et par conséquent la conductivité [3].

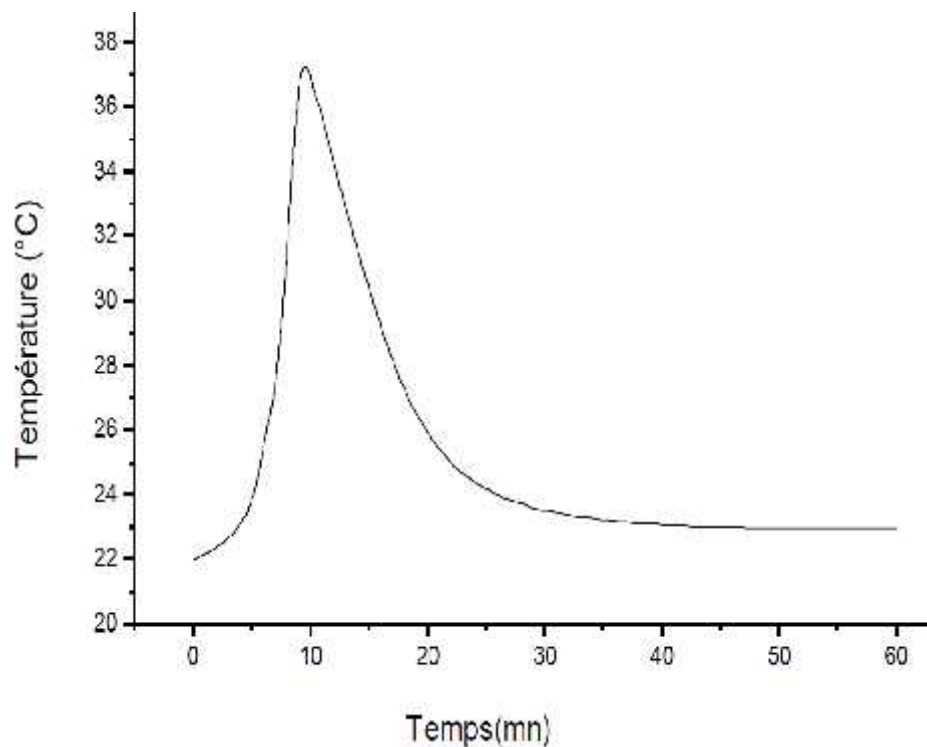


Figure IV-3 Evolution de la température du milieu réactionnel lors de la polymérisation de l'aniline à température ambiante.

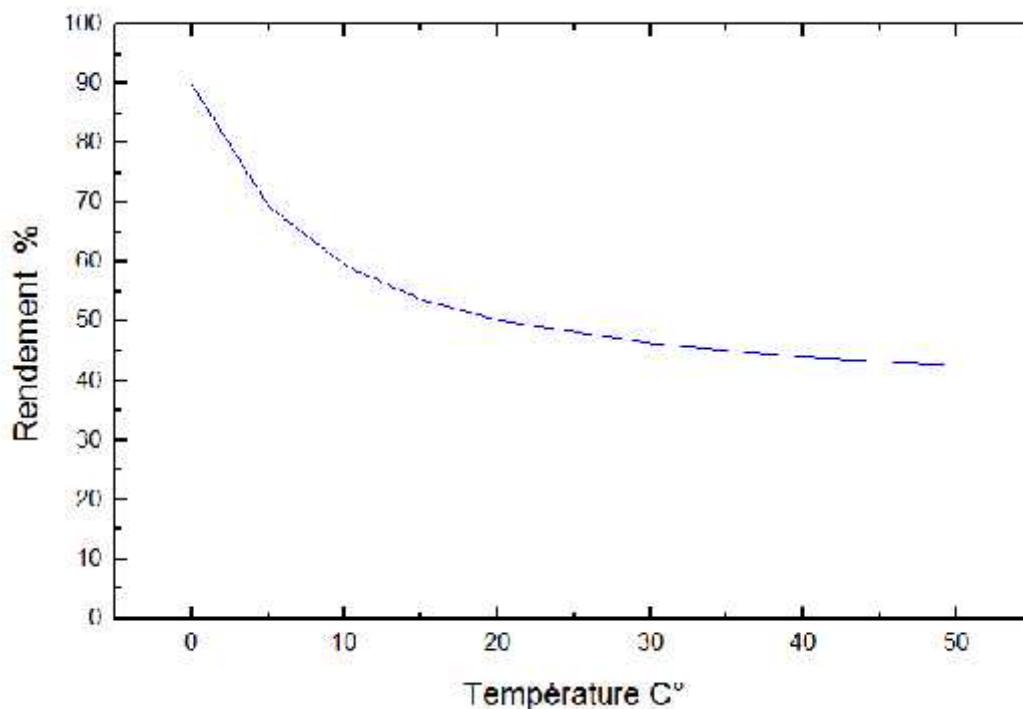


Figure IV-4 Variation du rendement de la PANI avec la température [4].

Nous avons également observé que la température a une influence prononcée sur d'autres propriétés du produit obtenu, en particulier, sur le rendement de réaction qui diminue d'une façon exponentielle quand la température de réaction augmente [4] (Figure IV-4). De ce fait nous avons opté pour une température de réaction de 10°C pour optimiser la conductivité en prenant en considération la stabilité thermique de la PANI.

IV.1.1.2. Influence du temps de réaction

D'après des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie des Matériaux Mixtes (USTO) [5] et les résultats de la littérature [6,7] le temps de réaction nécessaire pour la polymérisation est d'une heure et demie. En effet selon Erdem et al. [4] le rendement augmente rapidement avec le temps de réaction pendant la première heure. Au delà de 5h, il n'y a plus de variations observées (Figure IV-5).

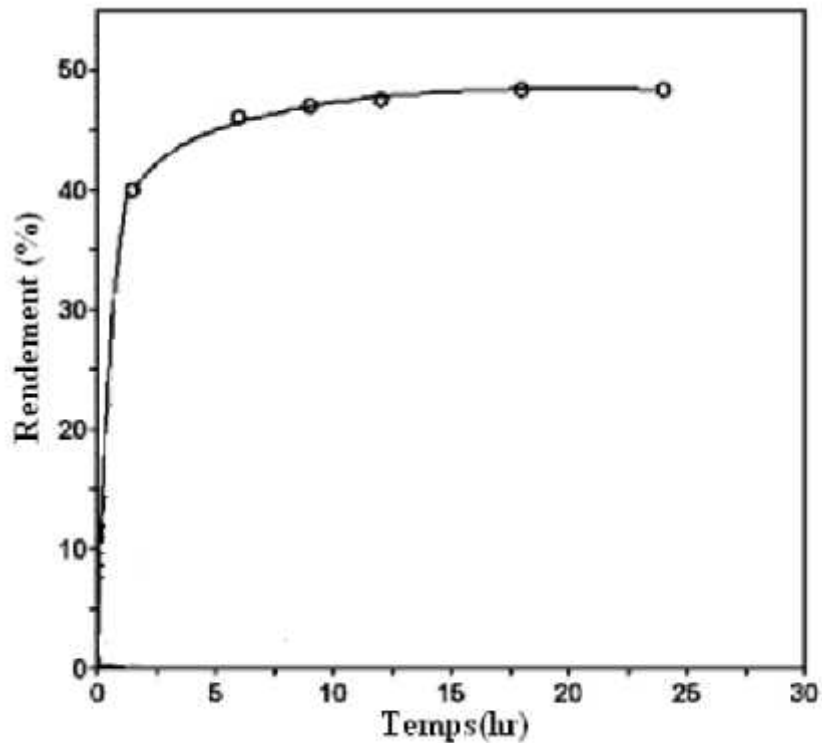


Figure IV-5 Variation du rendement de la PANI en fonction du temps [4].

IV.1.1.3 Influence de la concentration de la solution Acide

L'acide chloridrique en solution est le plus utilisé pour la protonation de la PANI, il permet de favoriser la solubilisation du monomère (aniline) dans l'eau et limite les réactions secondaires. La concentration de la solution HCl est un paramètre très important qui conditionne la conductivité électrique des échantillons de synthèse. Lors de travaux réalisés précédemment au laboratoire [5] ce facteur a été optimisé, une concentration 1M a donné de bonnes valeurs de la conductivité. Ces résultats étaient en parfait accord avec Stejskal [3] qui a travaillé avec des solutions de 0.2 et 1.2 M pour suivre les variations de la conductivité (Figure IV-6). Il a relié la conductivité au degré de cristallinité qui croît avec la concentration de la solution HCl utilisée.

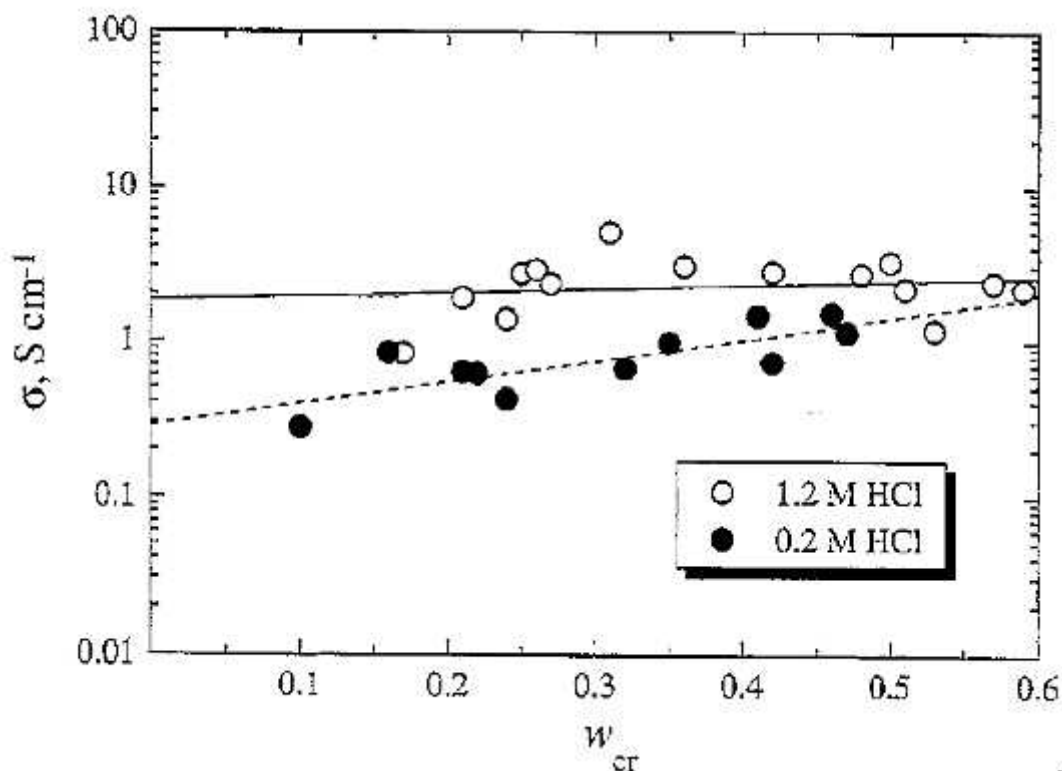


Figure IV-6 Relation entre la conductivité électrique σ et le degré de cristallinité W_{cr} d'une PANI préparée dans une solution HCl 0,2 et 1,2 M [3].

En plus du degré d'oxydation, la conductivité de la polyaniline dépend également du degré de protonation. À des pH supérieurs à 4, la polyaniline est présente principalement sous sa forme émeraude-base. Lorsque cette dernière est traitée par une solution acide, le nombre d'unités quinoïdes diminue et le nombre de radicaux-cations augmente, pour donner la forme émeraude-sel. À des pH inférieurs à 2 elle est présente principalement sous sa forme conductrice (Figure IV-7) [8,9].

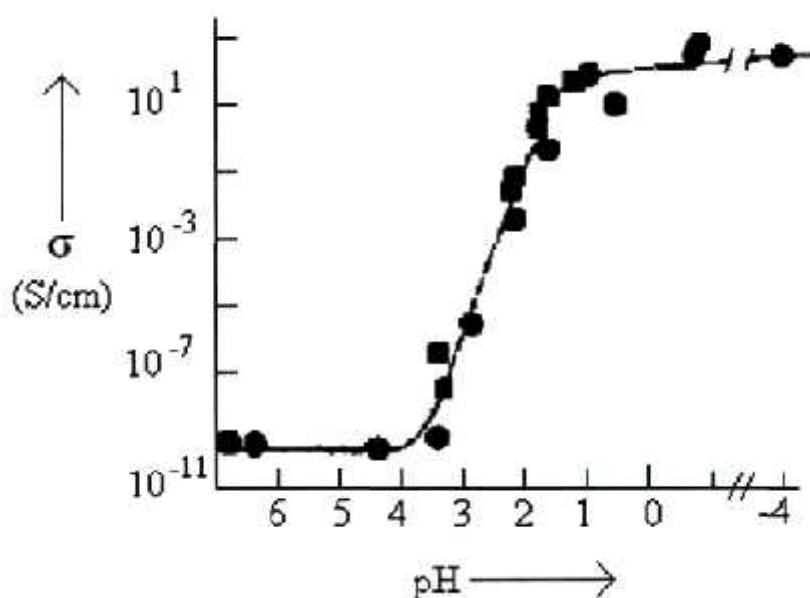


Figure IV-7 Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme émeraude base [8].

IV.1.1.4 Influence du rapport molaire du monomère /oxydant

	Rapport molaire aniline /oxydant	Température de réaction (C°)	Conductivité Electrique (Scm ⁻¹)	Rendement m _{poly} /m _{mono} (%)
PANI 0	0.45	0	0.84	38.9
PANI 1	0.23	5	0.55	45.5
PANI 2	0.56	5	0.88	30.1

Un autre facteur important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère /oxydant. En règle générale le rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈)/aniline) doit être inférieur ou égal à 1,2 [10].

Suite à une série de réactions dans lesquelles nous avons fait varier la quantité d'oxydant (voir Tableau V-1), nous remarquons que ce paramètre influence significativement le rendement de la polymérisation. Nous observons une croissance parallèle du rendement avec la quantité d'oxydant ajoutée et une décroissance de la valeur de la conductivité des polymères obtenus. Un rapport molaire aniline / oxydant égal à quatre donne une valeur maximale de la conductivité au détriment du rendement. Un rapport molaire aniline / oxydant inférieur à un (<1) donne un rendement optimal (tableau IV-1) pour une faible conductivité électrique. Un rapport équimolaire est un bon compromis pour un rendement et une conductivité acceptables.

Tableau IV-1 Influence des conditions opératoires de la polymérisation de l'aniline, solution HCl utilisée 1M

PANI 3	1	5	1.28	29.5
PANI 4	1.2	5	1.55	27.9
PANI 40	2	5	1.89	25.1
PANI 50	4	5	2.28	16.5
PANI 6	0.4	10	1.23	31.5
PANI 7	1.2	20	0.81	26.9
PANI 8 {H₂SO₄(1M)}	0.4	10	1.01	35.5

Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de la littérature, Ghosh et al. [11] ont optimisé les conditions opératoires pour arriver à une PANI HCl avec un rendement de 70%, une viscosité intrinsèque de 0,6 dl/g (en SI) et une conductivité de 12 S.Cm⁻¹. Stejskal et al. ont également étudié l'influence de la température et de la concentration de la solution acide sur la conductivité (tableau IV-2) [12].

Tableau IV-2 Conductivité électrique du PANI HCl et PANI base d'après Stejskal.

Conditions de réactions ^a	Conductivité (S Cm ⁻¹)		Rendement (%)
	PANI HCl	PANI base	
20 °C	4,37 ± 1,74	(6,0 ± 1,8) x 10 ⁻¹¹	97,9 ± 3,4
0 °C	7,58 ± 2,63	(8,3 ± 0,3) x 10 ⁻⁸	102,1 ± 2,5
+ 1 M HCl, 20 °C	11,09 ± 5,17	(3,8 ± 1,4) x 10 ⁻⁹	90,7 ± 0,8
+ 1 M HCl, 0 °C	9,83 ± 0,51	(2,5 ± 1,9) x 10 ⁻⁸	95,0 ± 1,8

^a 0,2 M l'aniline oxydée avec 0,25 M persulfate d'ammonium.

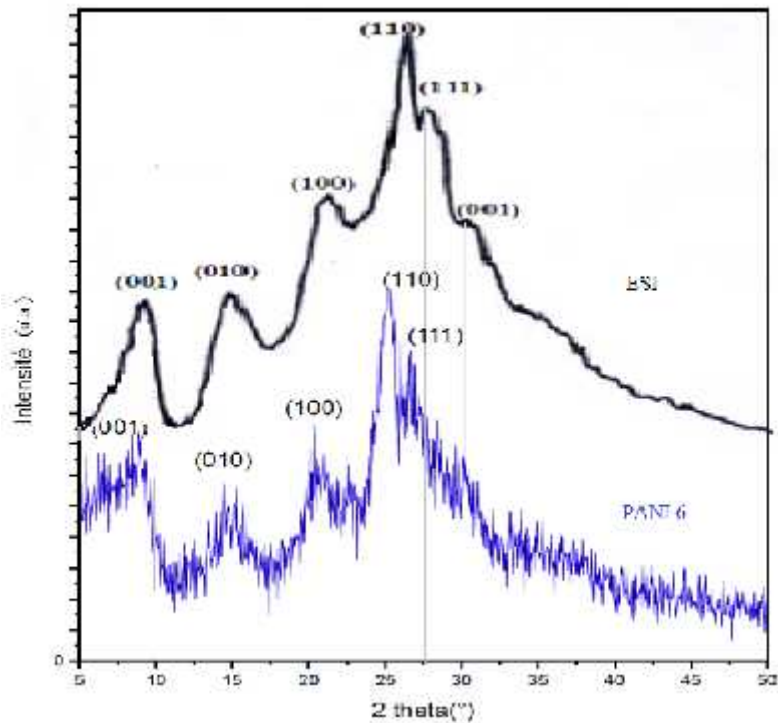
Sur la base des résultats obtenus et pour minimiser la présence de résidus d'aniline et obtenir un bon rendement nous allons utiliser pour la suite de nos travaux un rapport stoechiométrique aniline/oxydant égal à 0.4, l'échantillon PANI 6 possède les meilleurs rapports rendements – conductivités.

IV.1.2 Caractérisations de la polyaniline

IV.1.2.1 Caractérisations par diffraction des Rayons X

Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. Ainsi il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leurs conductivités électriques, plus le degré de cristallinité est élevé, plus élevé sont leurs conductivités [3]. Ce comportement

.....
s'explique par le fait que le transport intrachânes et interchânes des électrons est facilité dans les systèmes ordonnés.
.....



Le spectre obtenu sur l'échantillon PANI ES 6 est présentés dans la Figure IV-8, il est comparé avec celui de type ES I de Pouget et al [13].

Nous remarquons une similitude absolue entre les deux diffractogrammes des échantillons de polyaniline -HCl et celui de la PANI-HCl de type ES I obtenus lors d'études antérieures [14], notamment par Pouget et al. [13], (Figure V-8). Un léger décalage dans les angles de diffraction pour les raies $\{(110)\}$ et $\{(111)\}$, est toutefois visible. Dans les deux cas le spectre est constitué de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies plus diffuses et

Figure IV-8 comparaison entre le diffractogramme des RX de l'échantillon (PANI ES 6) obtenu et celui de la (PANI-HCl) obtenu par *Pouget et al* [13].

élargies dues à l'existence de zones amorphes. Nous concluons que la polyaniline étudiée est semi-cristalline et présente, pour les zones cristallisée, une structure de maille orthorhombique dont les paramètres sont : $a = 4,3 \text{ \AA}$, $b = 5,9 \text{ \AA}$, $c = 9,6 \text{ \AA}$ déterminé a l'aide de logiciel Amphou4 (Figure V-9-A et B).

.....

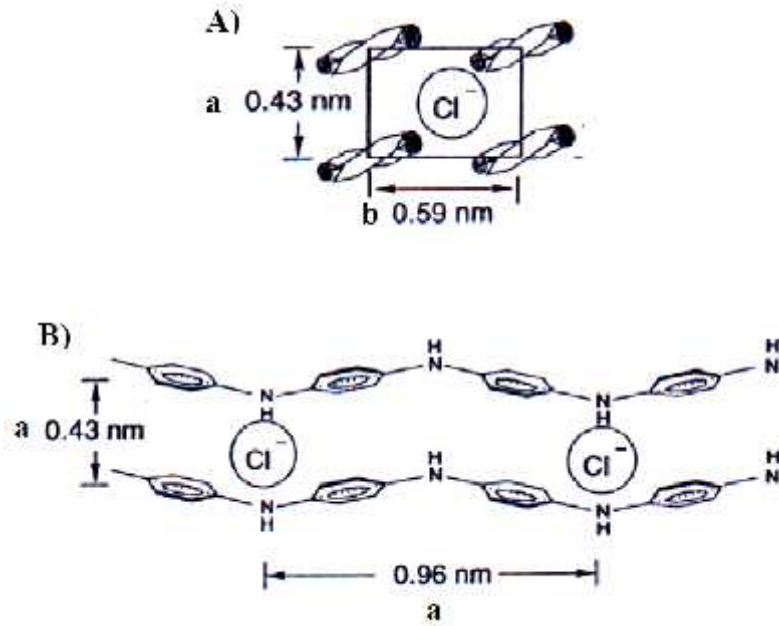


Figure IV-9 structure de la polyaniline dopée HCl ; **A)** type classe I (ES I) ; **B)** type ES I suivant le troisième axe [14].

Les diffractogrammes RX d'autres échantillons PANI synthétisés au laboratoire [5] à 23°C et à 5°C sont similaires. Nous remarquons dans les spectres (Figure V-10), l'apparition d'un pic plus prononcé pour la PANI synthétisée à 5°C correspondant à $2\theta = 27^\circ$ (plan réticulaire d_{111}). Le profil des pics, plus fins et mieux résolu, en accord avec la littérature, confirme, que la PANI obtenu à 5°C présente une meilleure cristallinité.

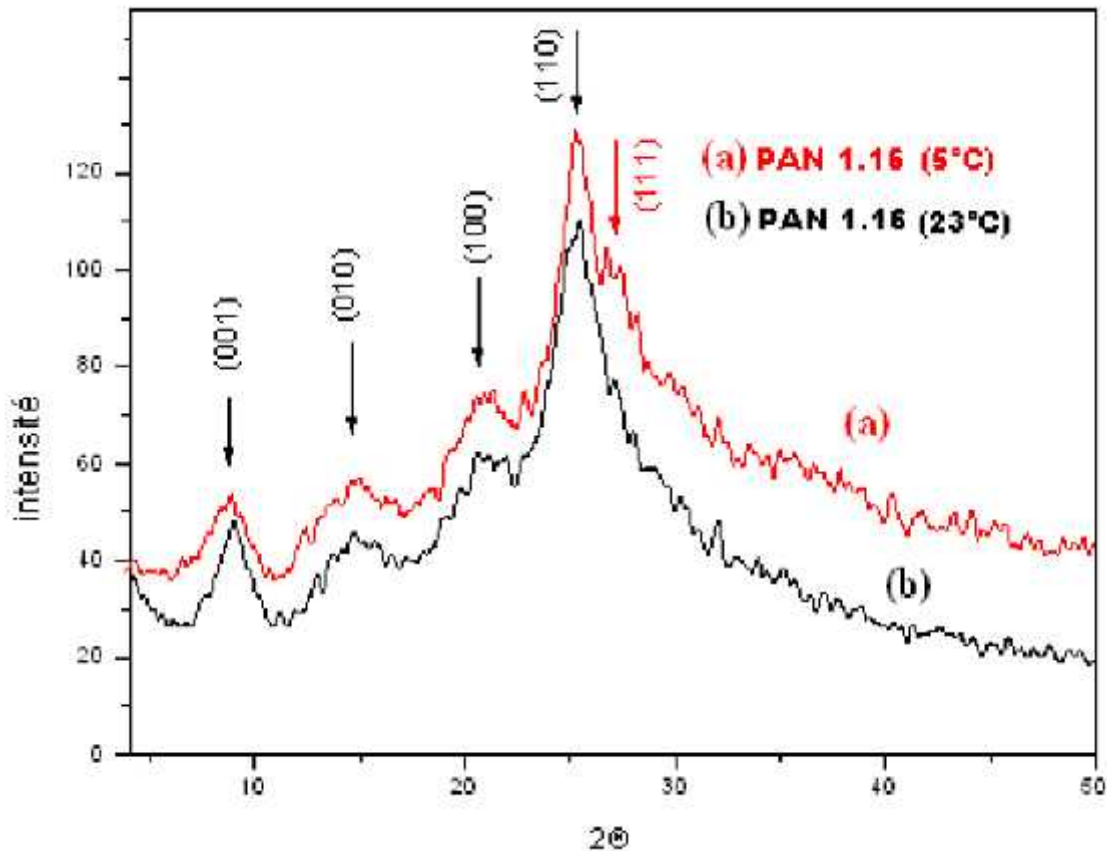


Figure IV-10 Spectres de diffraction des RX de la PANI-HCl par notre équipe de laboratoire [5].

IV.1.2.2 Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres infrarouges des échantillons de PANI ont été enregistrés sur spectromètre ALPHA BRUKER OPTIK.

Dans la figure V-11, nous retrouvons les bandes caractéristiques de la PANI émeraude sel données par la littérature [15,16], les deux bandes intenses à 1591 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} sont associées respectivement aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes et (C-N) des cycles benzoïdes [17, 18]. Ces deux raies donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [19]. Les bandes situées à 1289 cm^{-1} et 1233 cm^{-1} correspondent aux élongations (C-N) du polymère [20, 21]. Celle qui apparaît vers 1144 cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-N⁺H=Q) formé lors de la protonation de la PANI [22]. Cette bande confirme la protonation de l'émeraude [20].

La bande qui apparaît à 795 cm^{-1} correspond à la déformation hors plan du C-H aromatique (1,4 substitué).

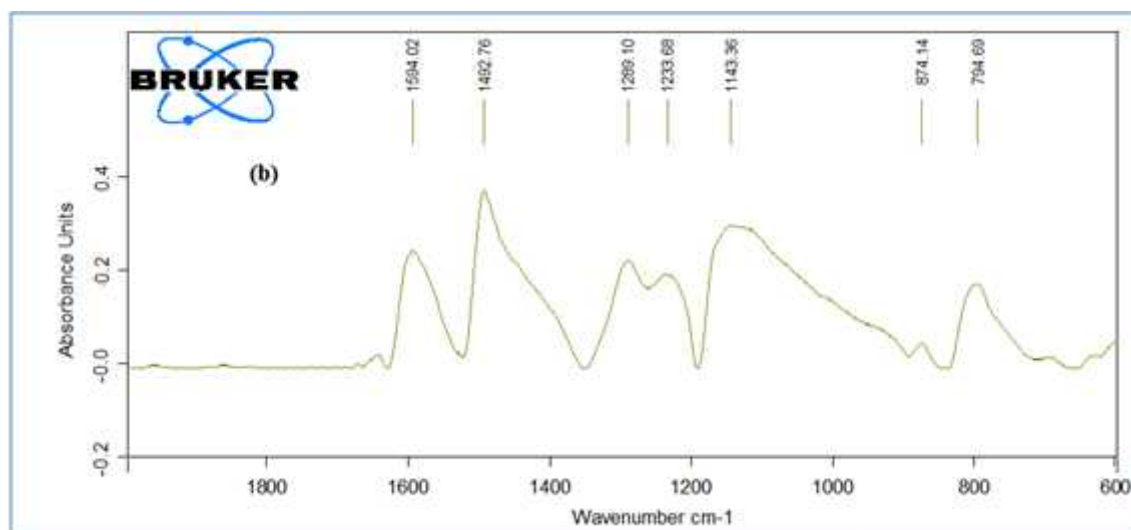
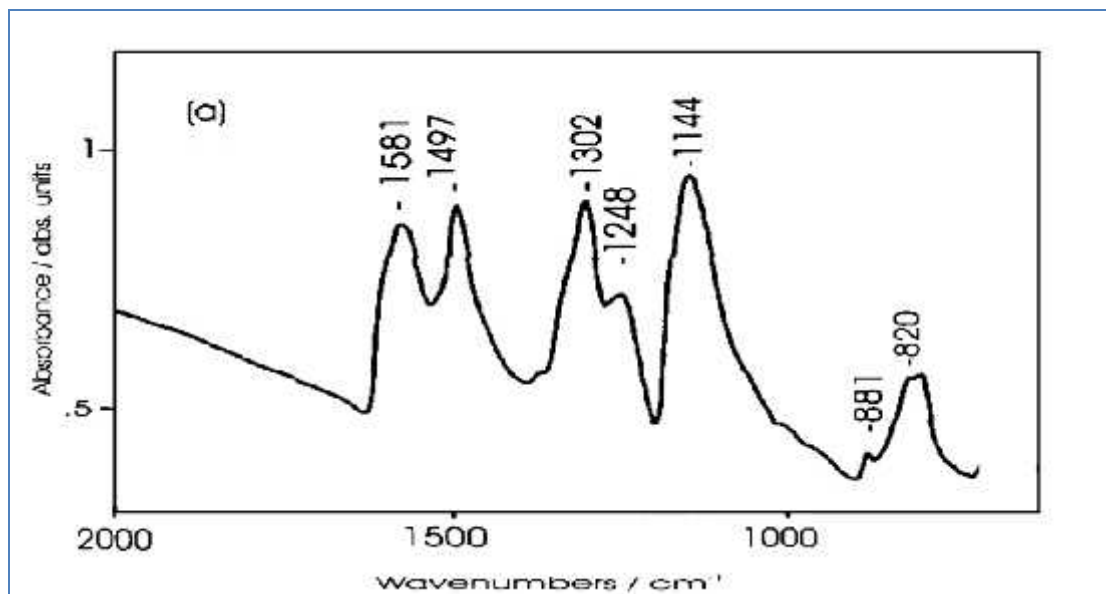


Figure IV-11 Spectre FTIR de la polyaniline : (a) Émeraaldine Sel de ZHAO PING [15]
 (b) Émeraaldine Sel (PANI ES 6).

La figure IV-12 représente le spectre IR de la polyaniline synthétisée à 5°C [5], on retrouve les principales bandes caractéristiques de la polyaniline émeraaldine sel. La spectroscopie IR, ne nous permet pas de distinguer l'effet de la température de réaction sur la structure de la PANI ES.

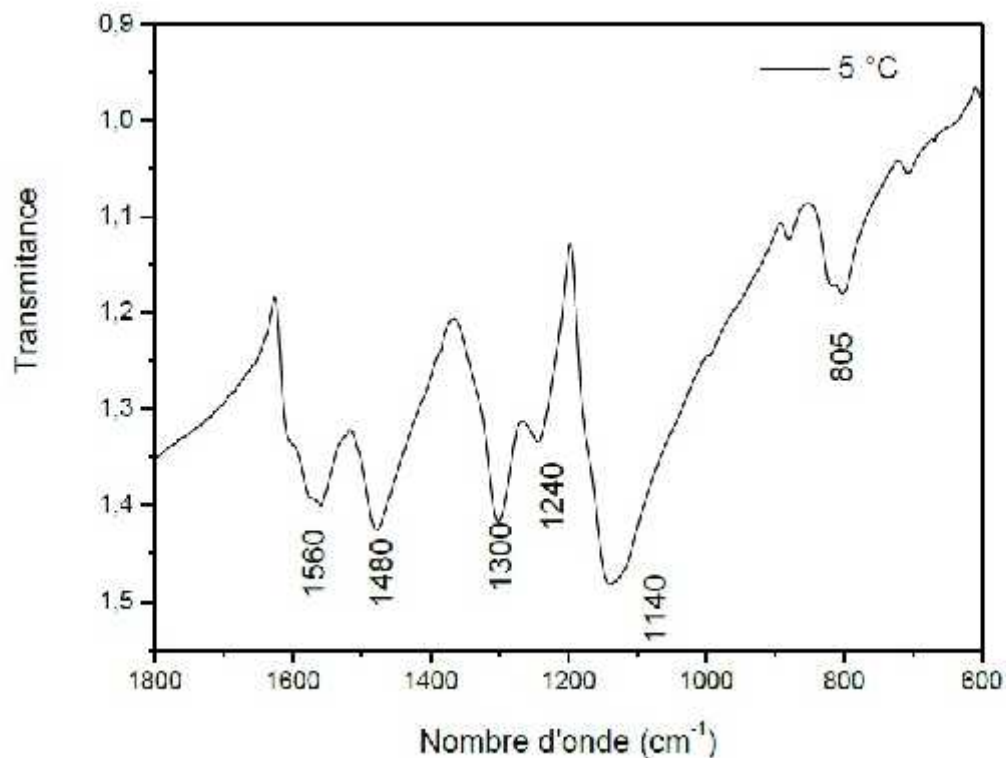


Figure IV-12 Spectre FTIR de la PANI HCl synthétisée à base température (5°C).

La figure IV-13 montre les bandes d'absorption caractéristiques de la forme émeraude base : on note deux bandes intenses et étroites situées vers 1582 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) et azote-système benzénoïde-azote (N-B-N) du polymère. Des bandes de moindres importances situées à 1305 cm^{-1} et 1157 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations (C-N) des groupements benzénoïde et quinoïde. Ces résultats correspondent à ceux décrits dans la littérature pour la PANI émeraude base [10, 23].

La bande qui apparaît à 822 cm^{-1} correspond à la déformation hors plan du C-H aromatique (1,4 substitué).

Le pic à 1376 cm^{-1} correspond aux élongations du C-N à proximité des cycles quinoïde QB,Q.

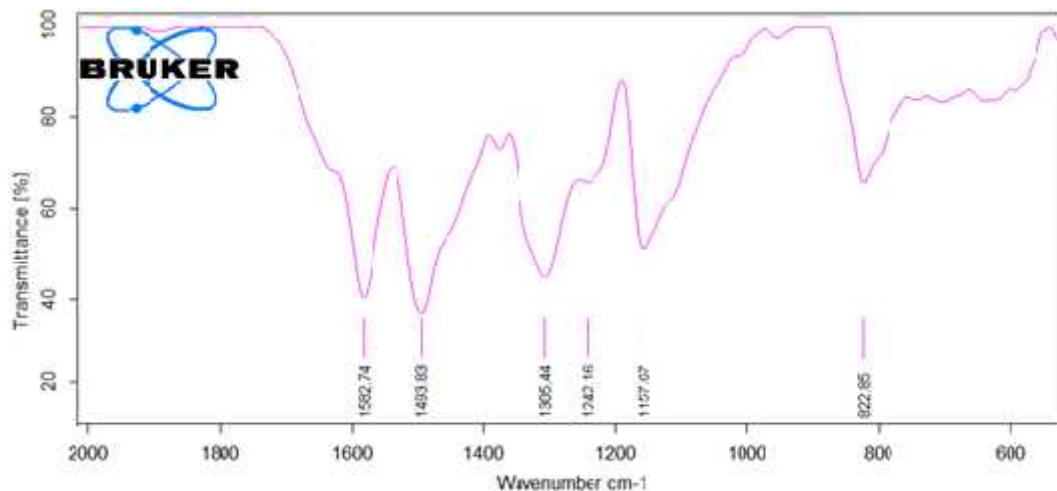


Figure IV-13 Spectre IR de la PANI EB 6.

La figure IV-14 montre le spectre IR de la polyaniline base synthétisée à 5°C les principales bandes de la PANI, la bande située à 1610 cm^{-1} est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde [24].

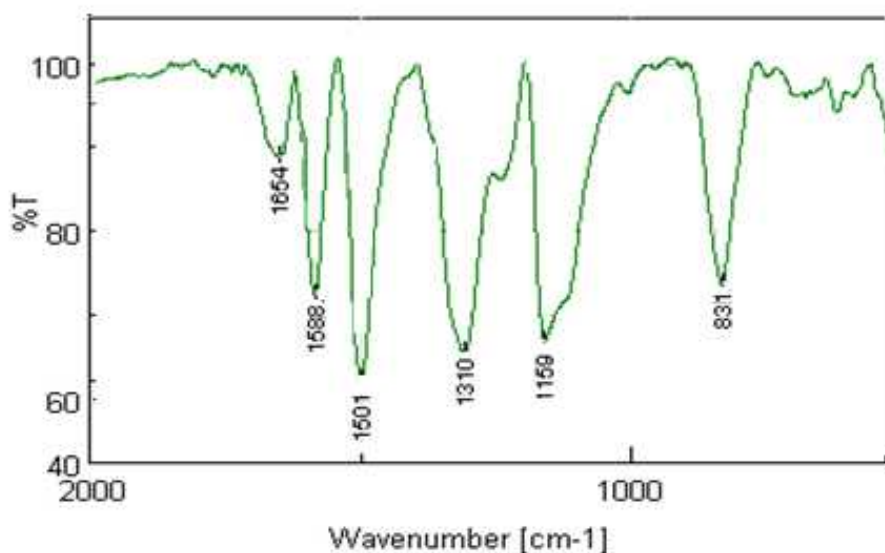


Figure IV-14 Spectre IR de la PANI EB synthétisée à 5°C.

IV.1.2.3 Caractérisations par Spectroscopie UV et Calcul des moyennes M_{Nuv}

• Caractérisation de la PANI Par UV

La PANI présente des caractéristiques électrochromes intéressants. C'est à dire qu'elle peut changer de propriétés optiques en fonction de son état d'oxydation ou de réduction ou en fonction de sa protonation

- La forme réduite leucoéméraldine (LE) est incolore plutôt jaune pale
- La forme la plus oxydée pernigraniline (PG) est bleu-violette
- La forme éméraldine sel (ES) est verte

- La forme émeraude base (EB) est bleue (Figure IV-14).

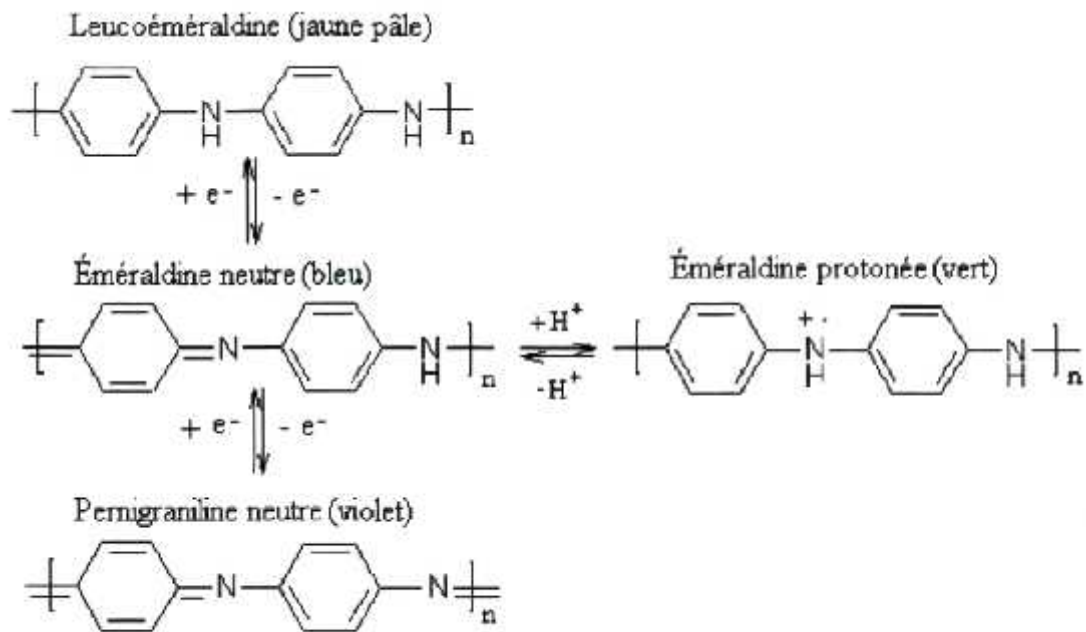


Figure IV-15 Spectres UV-visible des différentes formes de la polyaniline [8].

• **L'origine de ces couleurs:**

Figure IV-14 Couleur de la polyaniline associée aux différents degrés d'oxydation et de protonation.

- La forme LE donne une transition $\pi-\pi^*$ à 3,8-3,6 eV (c.a.d. dans le domaine UV, autour de 320 nm), au niveau du noyau benzénique.

- La forme EB donne, en dessous de cette transition $\pi-\pi^*$ à 3,8 eV, une autre transition à 2 eV (~610 nm), due à la transition HOMO-LUMO présentée sur la figure IV-15, la HOMO étant située sur les cycles benzéniques, et la LUMO sur les cycles quinoïdes (oxydés).

- La forme ES (protonée) donne une bande vers 1,5 eV au lieu de 2 eV (λ + élevées autour de 800 nm), montré sur la figures IV-15.

- La forme PG (totalement oxydée) présente une bande à 4,6 eV (loin dans l'UV, invisible sur vos spectres), due à la transition $\pi-\pi^*$ de la forme quinoïde.

- **Effet de la longueur de conjugaison**

En plus de l'effet de l'état d'oxydation, s'ajoute l'effet de la longueur des chaînes de polymères. A état d'oxydation constant, la position du λ_{\max} de la transition HOMO-LUMO du cycle quinoïde de la forme EB évolue vers le bleu pour les chaînes courtes, et vers le rouge pour les chaînes longues.

Les spectres UV-Visible de la PANI dans sa forme sel et sa forme base dissoute dans le diméthyle sulfoxide (DMF) sont représentés sur les figures IV-16 et IV-17 et montrent les raies décrites par la littérature (Figure IV-15).

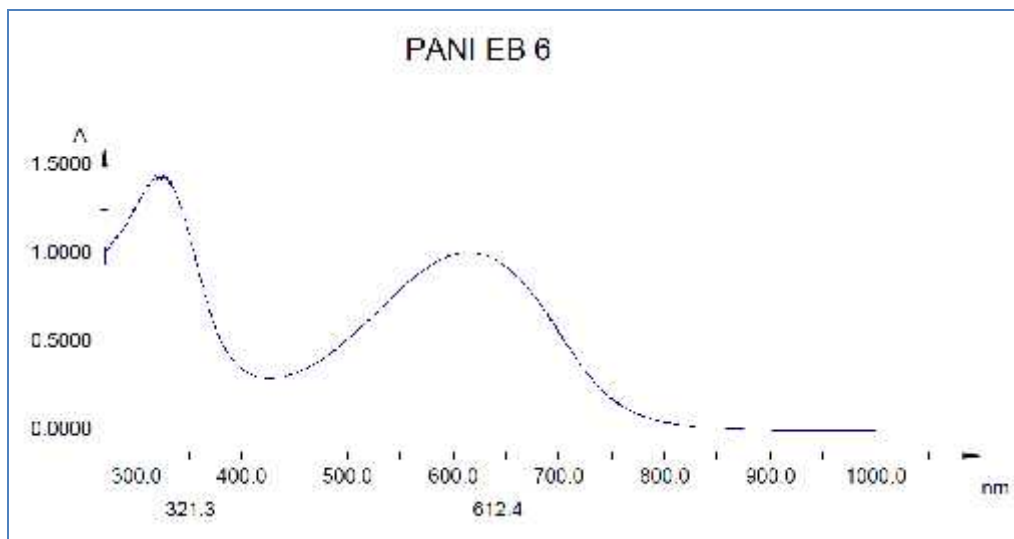
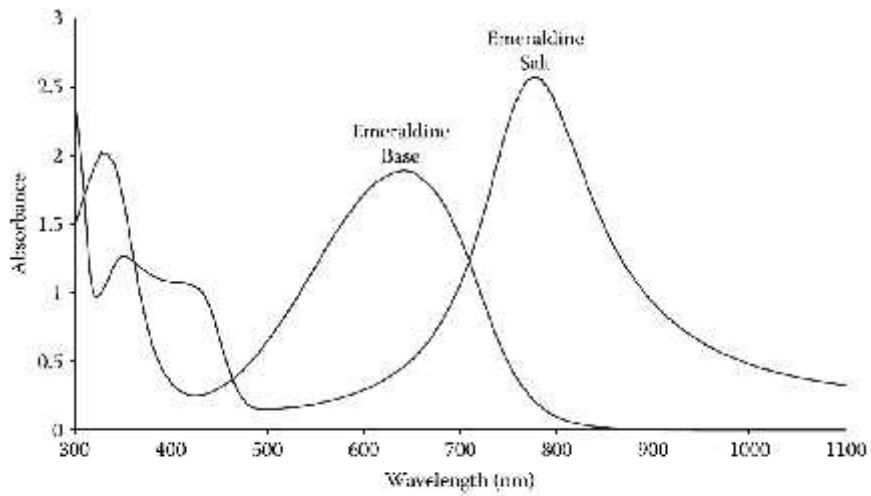


Figure IV-16 Spectres UV-visible de la PANI EB.

La figure IV-16 montre le spectre UV de l'éméraldine base synthétisée. Le spectre montre trois maximums d'adsorptions situés à 321 nm, 440 nm et à 613 nm associés respectivement à la transition électronique (π - π^*) des électrons du système benzoïde délocalisé sur les atomes d'azote des sites amines du polymère, à la transition des électrons entre l'orbitale (HOMO) du système benzoïde et l'orbitale (LUMO) du système quinoïde [25, 26].

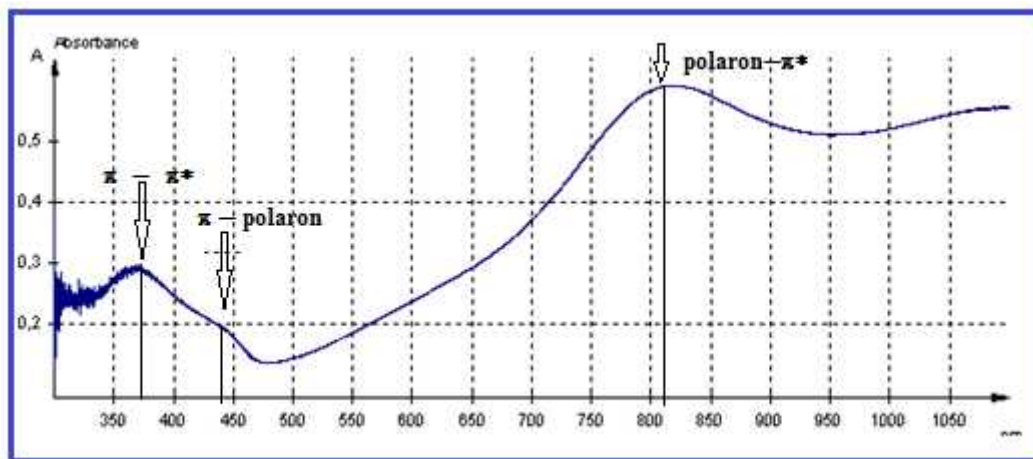


Figure IV-17 Spectres UV-visible de la PANI ES 6.

Lorsqu'on traite la PANI-EB avec un acide capable de protoner les sites imines il y a formation de polarons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV/visible. Le spectre UV-Visible de la PANI protonée montre des différences par rapport au spectre de la PANI-EB (Figure IV-17). On remarque ainsi l'apparition de nouvelles bandes vers à 440 nm et 807 nm et la disparition complètement de la bande d'absorption à 613 nm tandis que l'intensité de la bande située à 360 nm, diminue considérablement. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée [27, 28]. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 360 nm), π -polaron (bande à 440 nm) et polaron- π^* (bande large à 807 nm) (Figures IV-18).

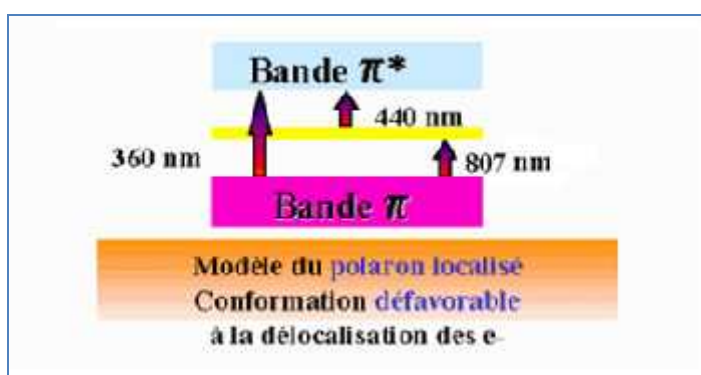


Figure V-18 modèle du polaron localisé.

- Calcul de la masse moyenne Mn_{uv} Par spectroscopie UV

Nous avons calculé les masses moyennes en nombre (\overline{Mn}) et en masse (\overline{Mw}) des polymères obtenus. Ce paramètre est primordial et explique certaines propriétés du matériau,

.....
pour cela nous avons utilisé deux méthodes, la chromatographie d'exclusion sphérique GPC et la spectroscopie UV. Pour les mesures de Mn l'échantillon PANI EB6 est dilué dans le N,N-dimethyl formamide (DMF 99.5 %) [29].

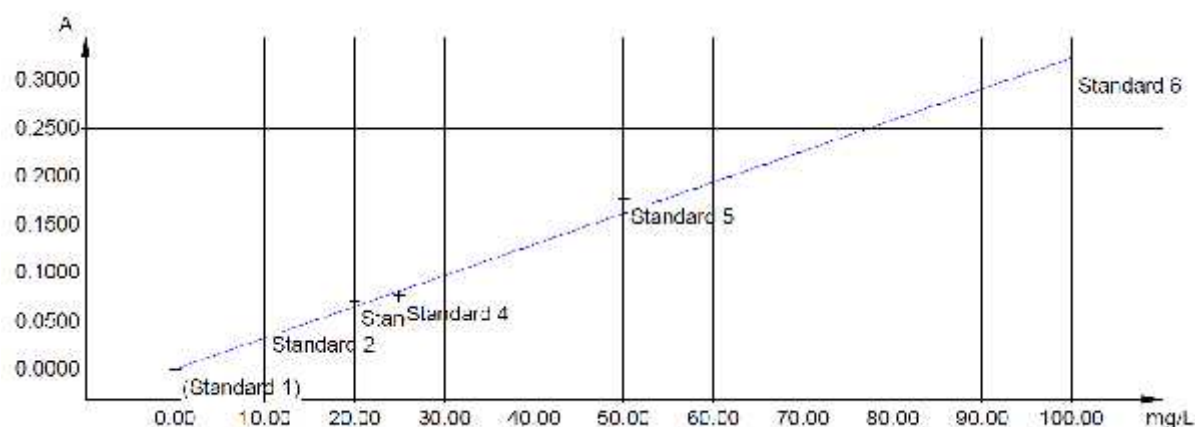


Figure IV-19. a Courbe d' d'étalonnage du spectromètre UV.

Nous avons commencé par enregistrer les absorptions de six étalons à différent concentrations (tableau IV-3) et fixé la longueur d'onde sur $\lambda_{\max}=321\text{nm}$. Nous avons ensuite établie la courbe d'étalonnage, une droite avec une régression $R^2= 0.99$ (Figure IV-19.a).

Tableau IV-3 différent absorbances (Abs) des étalons UV

Nom	mg/l	Ord. [Abs]
Standard 1	0.00	-0.0003
Standard 2	10.00	0.0443
Standard 3	20.00	0.0709
Standard 4	25.00	0.0759
Standard 5	50.00	0.1771
Standard 6	100.00	0.3130

Pour avoir la masse moyenne en nombre de la polyaniline PANI6D dilué avec DMF a une concentration de 40 mg/l :

On fait passer PANI6D sur UV, L'appareille nous donne deux valeurs : une concentration **Conc** = 47.48 mg/l et une absorption de la solution traversée **Abs** = 0.1530. Nous considérons que l'épaisseur d (exprimée en cm) des cuves d=1, d'une autre part la loi de Beer-Lambert permet de calculer le coefficient d'extinction molaire (ou l'absorptivité molaire ϵ) à partir de la perte d'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique à travers une épaisseur d de

.....

.....
substance, I_0 étant l'intensité du faisceau entrant, et I_t celle du faisceau transmis [30]. En plus la concentration molaire de la solution traversée est exprimée en mol.L-1

- La loi de Beer-Lambert nous ramène à un rapport : $\epsilon = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)}{\text{Conc}} * d = \frac{\text{Abs}}{\text{Conc}} * d$
avec $d=1$.

- Donc on a $\epsilon = \frac{\text{Abs}}{\text{Conc}} = \frac{01530}{47.48} = 0.0032$

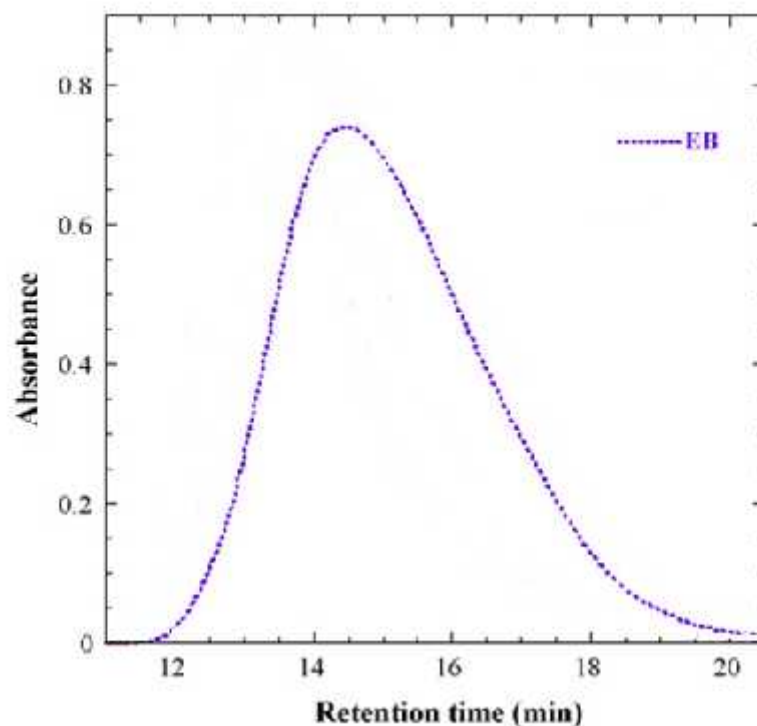
- Et enfin $\overline{Mn} = \frac{\text{masse du polymère}}{\epsilon} = \frac{40\text{mg}}{0.0032} = 12500$.

- **Mesure par GPC des masses moyennes en nombre et masse pour les échantillons synthétisés**

- **Paramètres GPC** (figure IV-19.b):

Nous avons pris comme éluant le N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 99.5% avec ajout de traces de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour une meilleure solubilité et 0.005g cm^{-1} de LiBr pour limiter l'agrégation et avoir un seul pic exploitable. Cette solution subit une dissolution ultrason puis une filtration à $0,45\mu\text{m}$.

Nous avons pris comme standard le Polystyrène standard, 0.25 g dans 100ml d'éluant. L'échantillon PANI EB (0.2 g) est mélangé à 100ml d'éluant, le débit est $Q=1\text{ml/min}$ ($p=5.7\text{Mpa}$) et la longueur d'ondes $\lambda=325\text{nm}$. La colonne est de type GPC (Stygel $5\mu\text{m}$ $300*4.5$ nm. A l'ambient), le volume injecté est de $50\mu\text{l}$.



.....

Figure IV-19.b chromatogramme GPC de la PANIEB dans le NMP.

Les masses moyennes en nombre et poids obtenues par GPC sont données ci-dessous. On retrouve approximativement la même valeur de M_n par rapport à celle obtenu par UV. Nous remarquons cependant que l'indice de polydispersité est vraiment important, indiquant une grande distribution de longueur de chaînes.

$$\overline{M_n} = 12900$$
$$\overline{M_w} = 72,240 \text{ g/mol}$$
$$I = PD = 5.6.$$

V.1.2.4 Caractérisations par Analyse Enthalpique différentielle DSC

Le thermogramme DSC de la PANI ES (Figure IV-20) présente un pic endothermique à 150°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée [31]. Ce polymère est reconnu comme étant très hygroscopique.

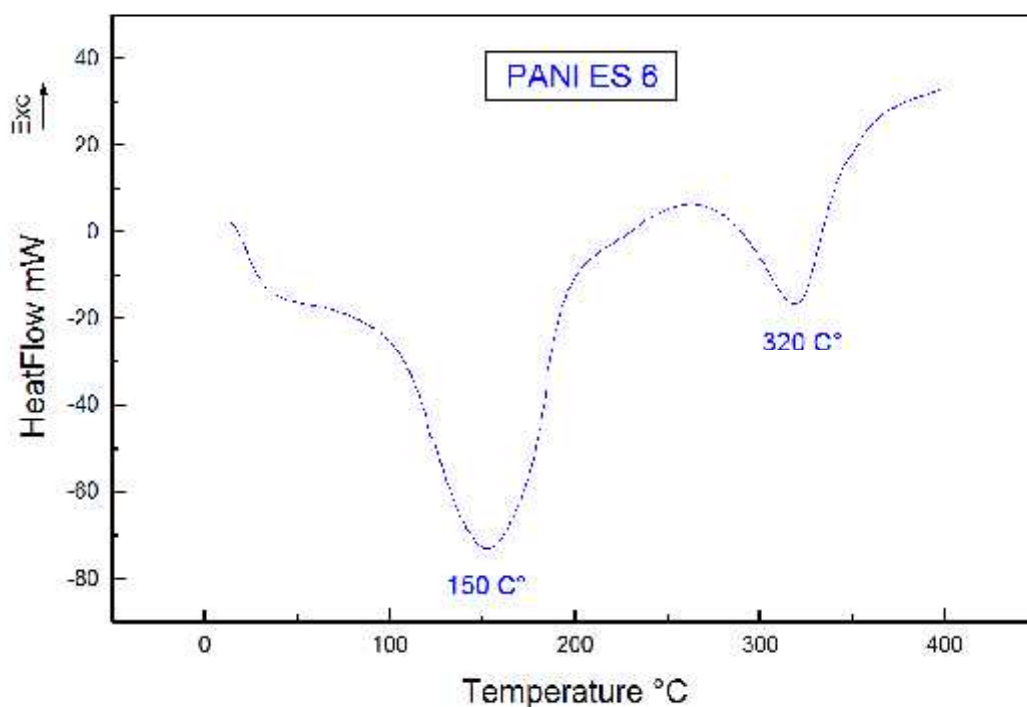


Figure V-20 Thermogramme DSC de la PANI- ES synthétisée.

Le deuxième pic endothermique qui apparaît vers 320°C est dû à la déprotonation de la PANI [32] suivi de la décomposition. L'observation de la courbe de refroidissement ne montre

.....

.....
aucun phénomène réversible.

Sur la figure IV-21.a qui présente le thermogramme DSC de la PANI EB6, apparait un pic endothermique à 120°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée, La réticulation des chaînes de la PANI EB apparait vers 300 °C par un pic exothermique suivi de la décomposition du matériau [33].

L'observation du même échantillon en courbe de refroidissement ne montre pas de phénomène de transition vitreuse (Tg).

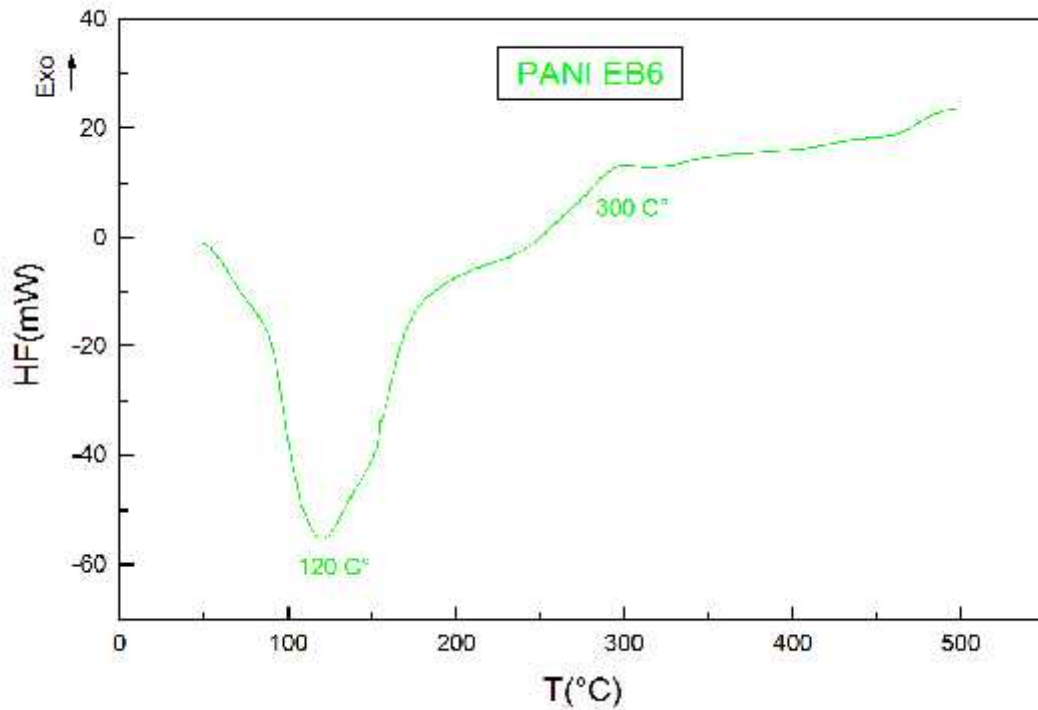
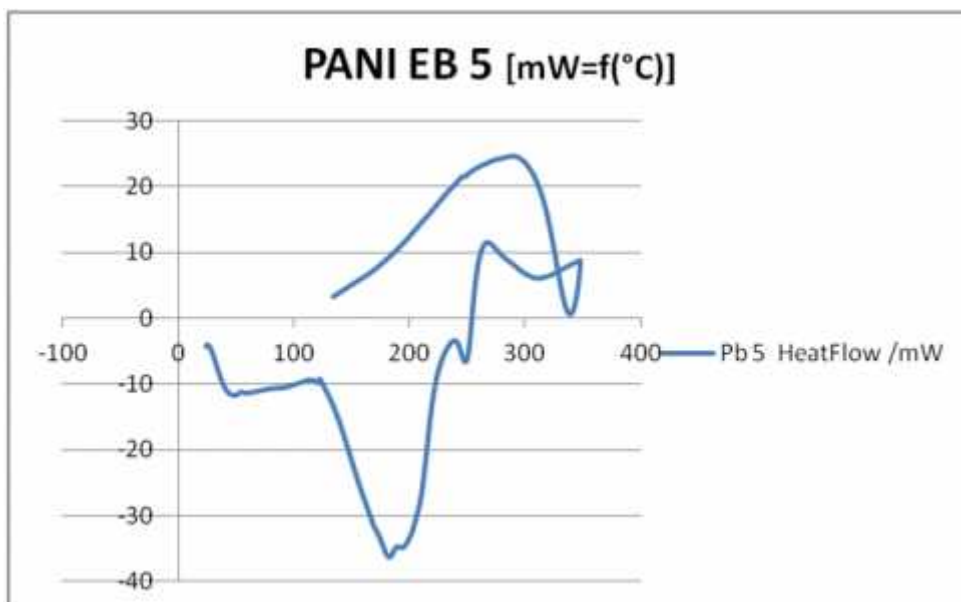


Figure IV-21.a Thermogramme DSC de la PANI- EB6 synthétisée.



.....
Figure IV-21.b Thermogramme DSC de la PANI- EB5 synthétisée.
.....

La figure V-21.b montre un thermogramme DSC de la PANI EB5 synthétisée et qui présente un pic endothermique à 180°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée. Ce pic est suivi d'un deuxième pic endothermique moins prononcé situé à 250 °C lié au réarrangement, plus précisément à la relaxation des chaînes sous l'effet de la température. Après une inflexion observée à 265,5 °C commence un phénomène exothermique qui culmine vers 310 °C, il est lié à la réticulation des chaînes polymériques, suivi de la décomposition du matériau. L'observation du même échantillon en courbe de refroidissement ne montre pas de phénomène de transition vitreuse (T_g), ni de phénomènes réversibles.

IV.1.2.5 Caractérisations par Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes TG de la polyaniline présenté dans la figure IV-22 (PANI ES 4, 5 et 6), montre un profil en escalier, une première perte de masse est observée entre 50°C et 130°C, elle est due au départ de l'eau hygroscopique et représente de 5 à 9% environ du poids initial du produit déshydraté une nuit dans une étuve à 50°C. La deuxième perte de masse de perte de masse d'environ 14 à 15 % est observée entre 220°C et 350°C pour les échantillons PANI ES 5 et 6, elle est associée à la déprotonation de la PANI et élimination de HCl.

Seul le thermogramme de l'échantillon ES 4 montre clairement un troisième palier entre 350°C -530°C avec une perte de masse de 40% correspondant à la décomposition de la PANI qui commence 420°C.

L'allure des analyses thermogravimétriques de la PANI montre que ce polymère est assez stable sur un large domaine de températures, jusqu'à 350°C. Cette stabilité thermique exceptionnelle de la polyaniline est à la base de l'intérêt qu'elle suscite [34, 35]. Elle est principalement reliée à sa structure moléculaire. Bien qu'elle contienne des liaisons N-H et C-N relativement peu stables thermiquement, la polyaniline est principalement constituée de liaisons C-C, C=C et C=N, qui sont très stables aux températures modérées.

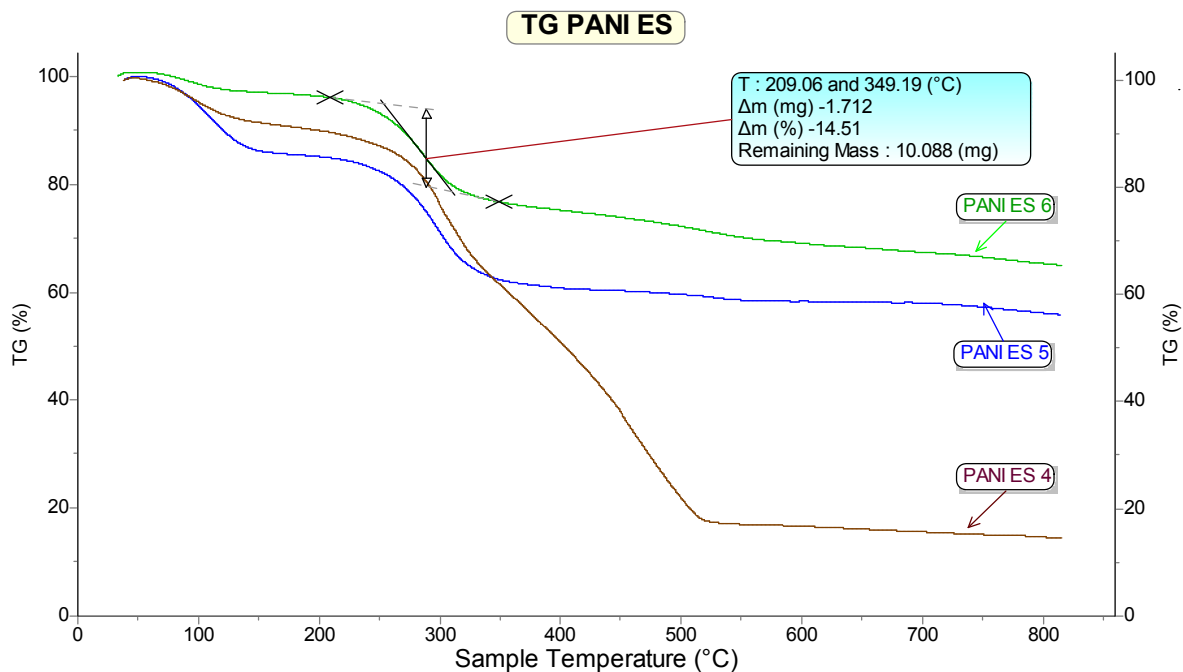


Figure IV-22 Thermogramme TG de la PANI- ES synthétisée.

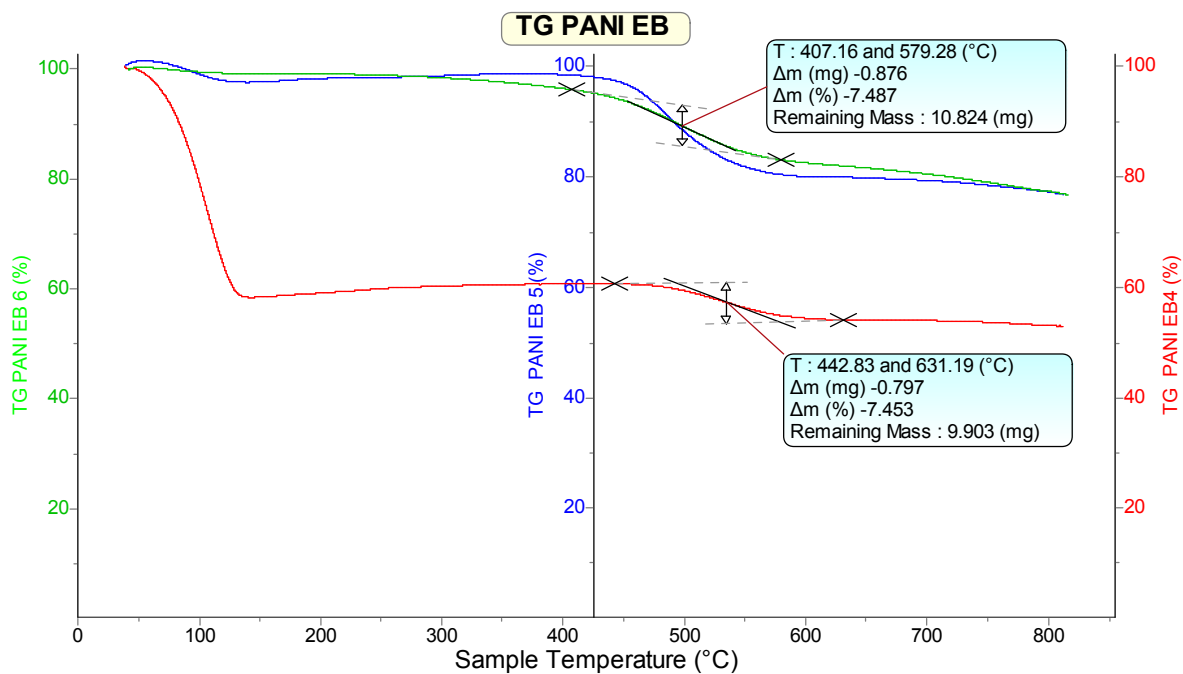


Figure IV-23 Thermogramme TG de la PANI- EB synthétisée.

Les thermogrammes TG de la polyaniline base illustrés dans la figure IV-23 (PANI EB 4, 5 et 6) sont similaires. La première perte de masse observée entre 50°C et 130°C est due au départ de l'eau hygroscopique, elle représente 5% environ du poids initial du produit déshydraté une nuit dans une étuve à 50°C pour PANI ES 6 et 5. La deuxième perte de masse est d'environ 7 à 11 %, observée entre 410°C et 590°C est associée à la décomposition des PANI EB.

IV.1.3 Etude morphologique par Microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la topographie des échantillons synthétisés. L'un des avantages du MEB est une préparation d'échantillons relativement facile. Dans la plupart des cas, l'objet est collé ou vissé à un support conducteur.

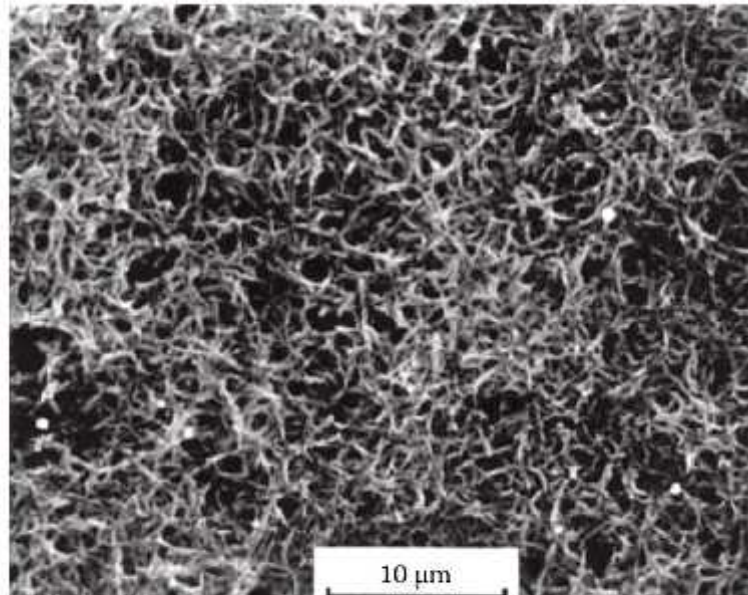


Figure IV-24 Micrographe électronique à balayage de la PANI- ES6 Synthétisée par voie électrochimique.

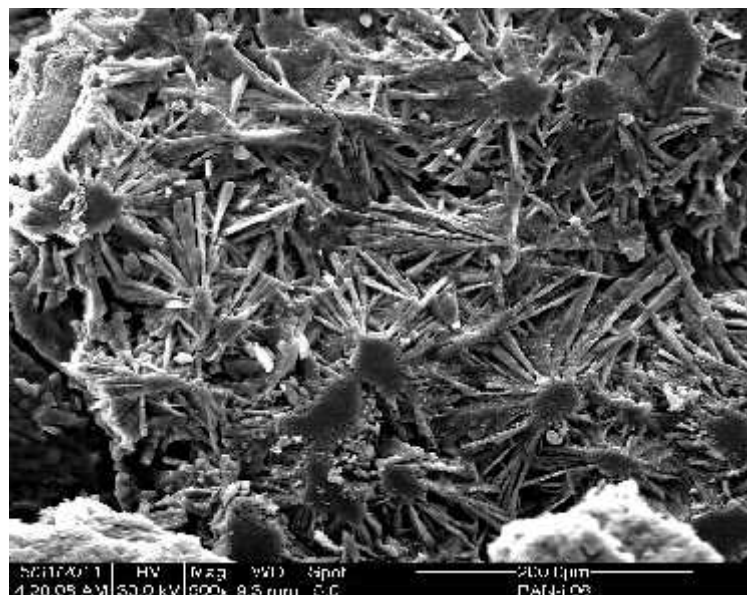


Figure IV-25.a Micrographe électronique à balayage de la PANI- ES 6 synthétisée par voie chimique.

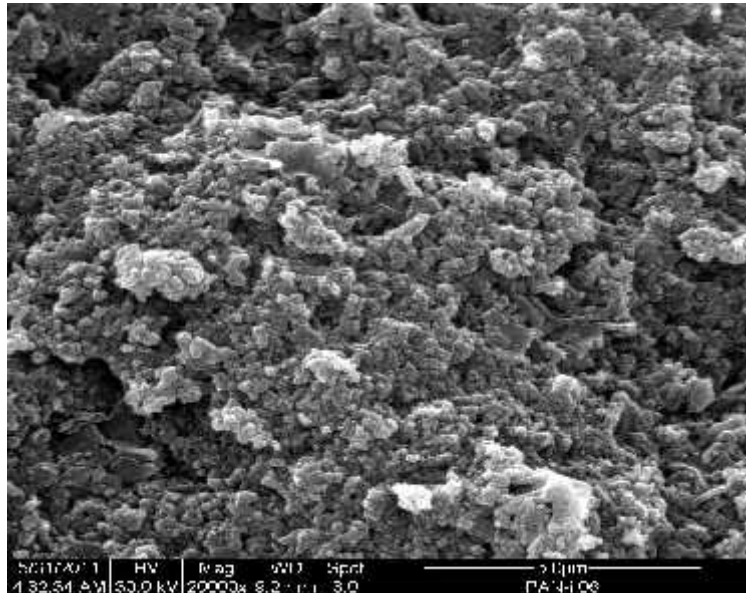


Figure IV-25.b Micrographe électronique à balayage de la PANI- ES 6(x 20000) synthétisée par voie chimique.

Le micrographe figure IV-23 correspondant à la PANI obtenue par voie électrochimique. Nous remarquons une structure poreuse constituée de « branches » irrégulières pour former un enchevêtrement poreux. Des études ont prouvé que la méthode d'électropolymerisation produit un dépôt pulvérulent et que l'adhérence du dépôt à l'électrode dépend des conditions de réaction. Un sel fin de PANI-HNO₃ produit en employant le contre-ion de NO₃ donne une adhérence plus forte qu'un sel de PANI-HCl avec le contre-ion de Cl [8].

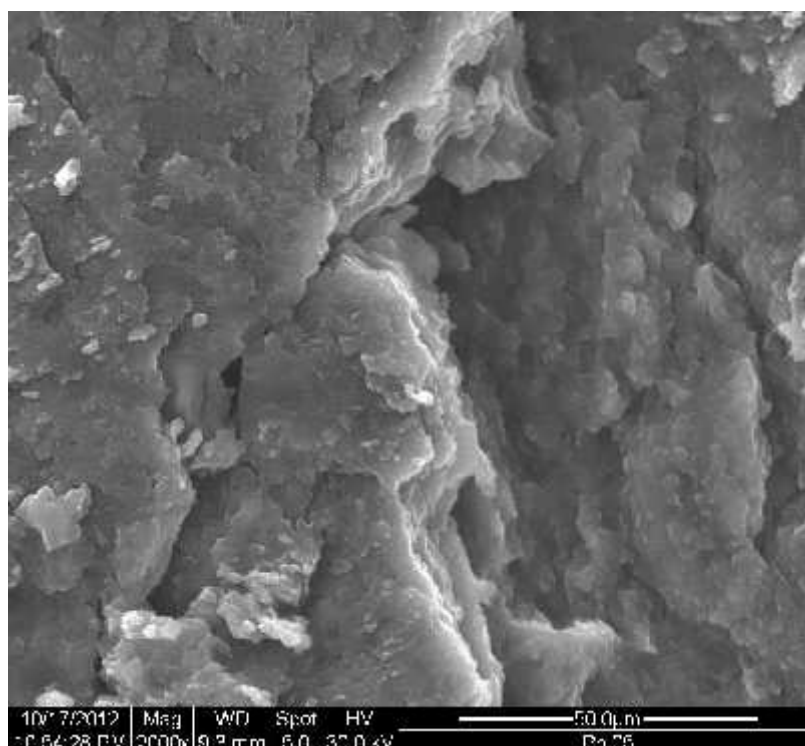


Figure IV-26 Micrographe électronique à balayage de la PANI- EB 6.

Les photos MEB de l'échantillon PANI ES 6 sont présentées sur les figures IV-25.a et IV-26.b. La surface est poreuse mais constituée de cristallites de tailles et de formes régulières rattachées entre elles d'un coté pour former des petits bouquets. Cette morphologie est caractéristique des polyanilines qui exhibent en surface une sous couche dense non tissée.

Plusieurs photos ont été prises sur des échantillons obtenus par différentes méthodes de synthèse afin d'observer l'influence du mode opératoire sur la morphologie. La Figure IV-27) montrent les micrographes correspondant à trois échantillons :

- (a) Une PANI est synthétisé par la méthode chimique ou de 0.2 M d'aniline sont mélangés à une solution H_2SO_4 0.2M avec 0.25 M de peroxodisulfate d'ammonium $((NH_4)_2S_2O_8)$ comme oxydant à $T=20\text{ }^\circ C$.
- (b) Une PANI préparée par cyclovoltamétrie, ou 0.2 M de l'aniline sont dissouts dans une solution de 0.5 M H_2SO_4 .
- (c) Une couche de PANI préparée par la méthode galvanostatique par mélange de 0.2 M d'aniline dilué dans une solution de 0.5 M H_2SO_4 [36].

Les photos en figure IV-27 montrent une parfaite similitude de la morphologie des échantillons consistant en une structure poreuse résultant de l'assemblage de granules formants des ramifications.

Des études antécédentes réalisées sur la polyaniline ont montré que La morphologie granulaire de la polyaniline apparaît lorsqu'elle est préparée dans des acides forts alors que la morphologie nano-tubulaire est observée lorsque la PANI est préparée dans les acides faibles comme l'acide acétique ou les acides carboxyliques [37].

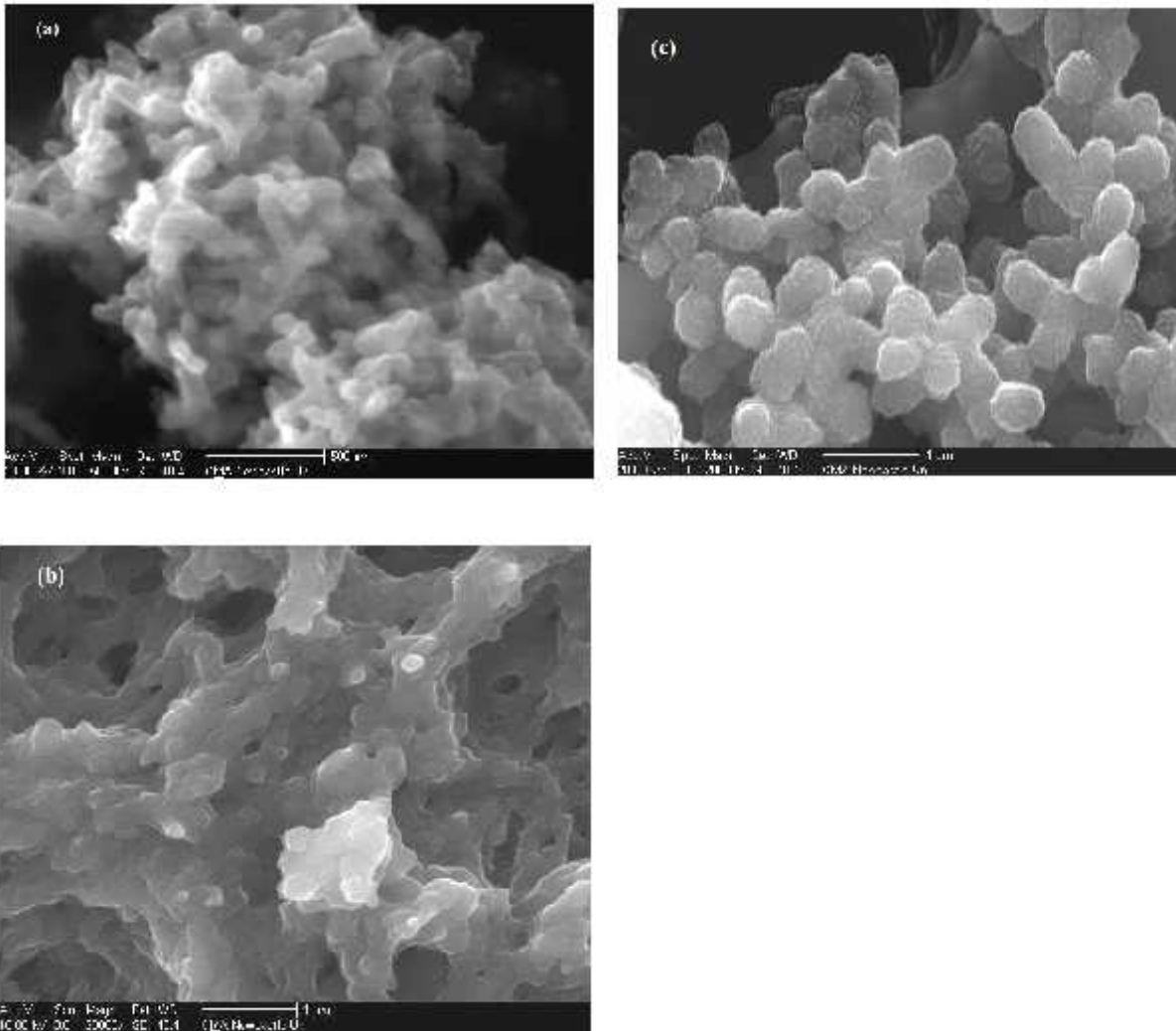


Figure IV-27 Micrographe électronique à balayage de la PANI- ES synthétisée par différentes méthodes : (a) Méthode chimique (H_2SO_4) $\times 50000$; (b) Méthode cyclovoltamétrie $\times 20000$; (c) Méthode galvanostatique $\times 20000$.

IV.1.4 Détermination de l'état de surface par Microscope à force atomique (AFM)

Pendant longtemps le MET était la seule technique adaptée à l'observation directe d'objets nanoscopiques comme les lamelles d'un polymère semi-cristallin. Des techniques à sonde balayée comme l'AFM et le MEB commencent à rivaliser avec lui sur ce plan.

Un des buts essentiels des microscopies à champ proche est d'imager la surface d'un matériau dans l'espace direct réel avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de micromètres au dixième de nanomètre. Leur principe est simple : une sonde de petite taille est placée à proximité de la surface ; en balayant la sonde au-dessus de la surface, on obtient une image tridimensionnelle de celle-ci qui est le reflet de l'interaction sonde-surface.

L'AFM BRUKER utilisé possède une résolution verticale en z est de l'ordre de 0,02 nm et une résolution latérale de l'ordre de 0,01 nm.

La rugosité (irrégularité de surface) des échantillons dépend de deux paramètres, la surface balayée et la distance entre deux points de mesure. Cette valeur dans certains cas ne présente que l'écart type et elle est noté généralement RMS (Root Mean Square), elle se calcule par la formule suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n [Z_{ij}]^2}{mn} - \langle Z \rangle^2}$$

- m et n représentent le nombre de points de la résolution de l'image sur l'écran, c'est-à-dire le nombre de points ou de pixels. Dans nos études nous utilisant n=m=512.
- $\langle Z \rangle$ est la valeur de hauteur moyenne des distributions.
- Z_{ij} qui représente également l'écran moyen arithmétique [38].

Nous avons utilisé un logiciel français WSxM le plus indiqué pour le calcul de la rugosité moyenne RMS, on constate que la RMS dépend de l'état du surface des pastilles et l'état de la poudre si elle est broyé trop bien ou pas au par avant.

Les figures IV-28 et IV-29 montrent respectivement les photos AFM de la PANI ES et la PANI EB avec une résolution de 512 pixels. Ces micrographes présentent clairement l'état topographique de la surface de la PANI avec respectivement une rugosité moyenne RMS=0.065 et 0.12 μm et une profondeur en surface sur les zones sombres (Z) de 0.36 et 1.16 μm .

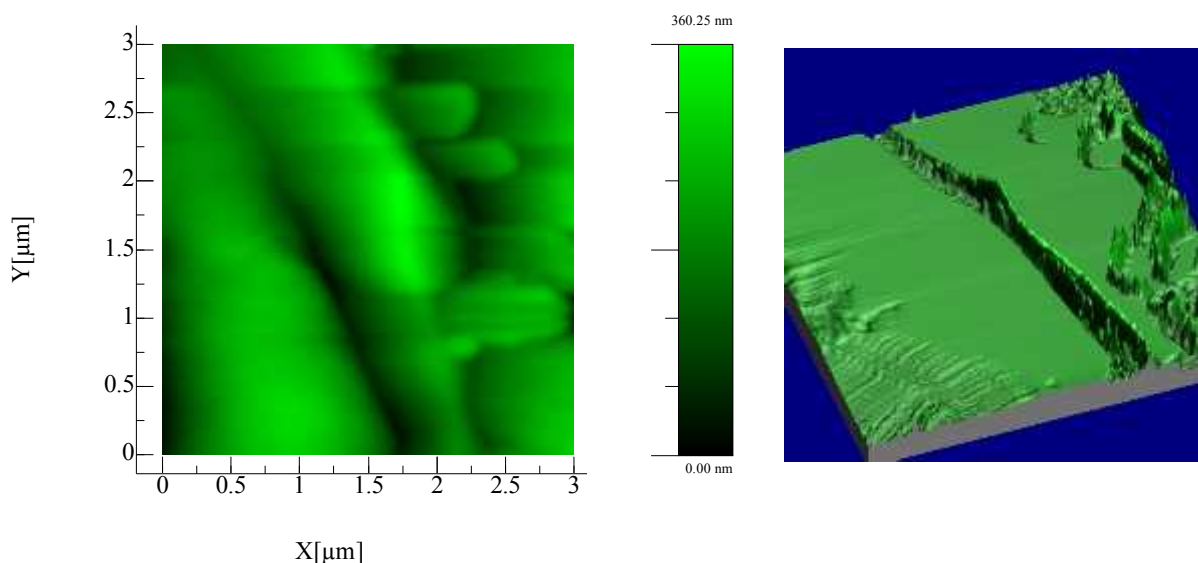


Figure IV-28 Micrographe à force atomique de la PANI ES synthétisée à une résolution de 512p.

- A gauche: image en 2D (x, y) et la profondeur Z= 0.36 μm .
- A droite : image en 3D.

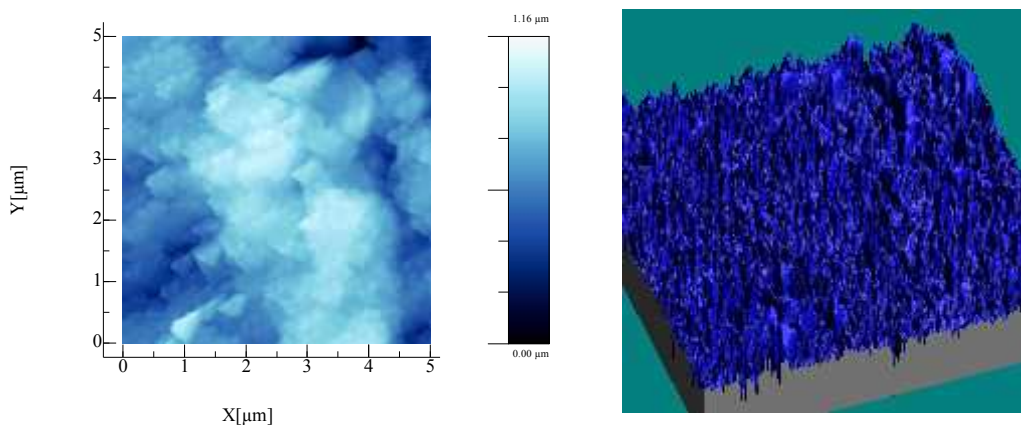


Figure IV-29 Micrographe à force atomique de la PANI EB à une résolution de 512p

- A gauche: image en 2D (x, y) et la profondeur Z= 1.16 μm .
- A droite : image en 3D.

La figure IV-29 montre un micrographe à droite d'un examen morphologique de $5 \mu\text{m}^2$ de surface d'une polyaniline sel (PANI EB) en espace réel a trois dimensions pour voir l'allure des reliefs. Celle à gauche évoque l'observation de cette surface en 2D mais avec le calcul de profondeur Z de ces reliefs, ce qui ne pouvait être vu sur les photos du MEB.

De même sur le micrographe de la PANI ES, la couche est lisse avec une rugosité moins importante, on constate que les zones claires sont plus hautes et les zones sombres plus profondes, on remarque que ces dernières sont indiquées (la figure IV-28) par deux traits inclinés, un sur le milieu et l'autres non aligné à l'extrémité droite. Ces deux zones paraissent mieux sur le micrographe en 3D.

Ces micrographes viennent confirmés les images MEB, une légère différence constatée sur le micrographe de la PANI ES avec celle du MEB en raison du mode de préparation des échantillons sous forme de pastilles pour L'AFM alors qu'ils sont en poudre pour le MEB.

IV.1.5 Analyse par cyclovoltamétrie

L'étude électrochimique du système redox de la polyaniline a été réalisée par voltamétrie cyclique à balayage de potentiel sur un film de PANI synthétisée à 5°C préparée sur un disque de platine à partir d'une goutte de PANI solubilisée dans le NMP (N-méthyl pyrrolidone), en utilisant un montage classique à trois électrodes. Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse (HCl 1M). Le potentiel appliqué varie dans la plage (-200 et 1000 mV/SCE (silver chloride electrode)).

.....
La voltampérométrie cyclique est la méthode électrochimique la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique [39]. La courbe $I=f(V)$ obtenue est un voltampérogramme cyclique caractéristique des réactions d'oxydoréduction qui se produisent sur l'électrode de platine lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour).

Le voltampérogramme représenté sur la figure IV-30 a été obtenu pour la PANI HCl avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Il est caractérisé par deux pics anodiques au voisinage de 0,24 et 0,73 V et au retour deux pics de réduction au voisinage de 0,09 et 0,69V. Ces résultats sont identiques à ceux décrits dans la littérature [40, 41, 42].

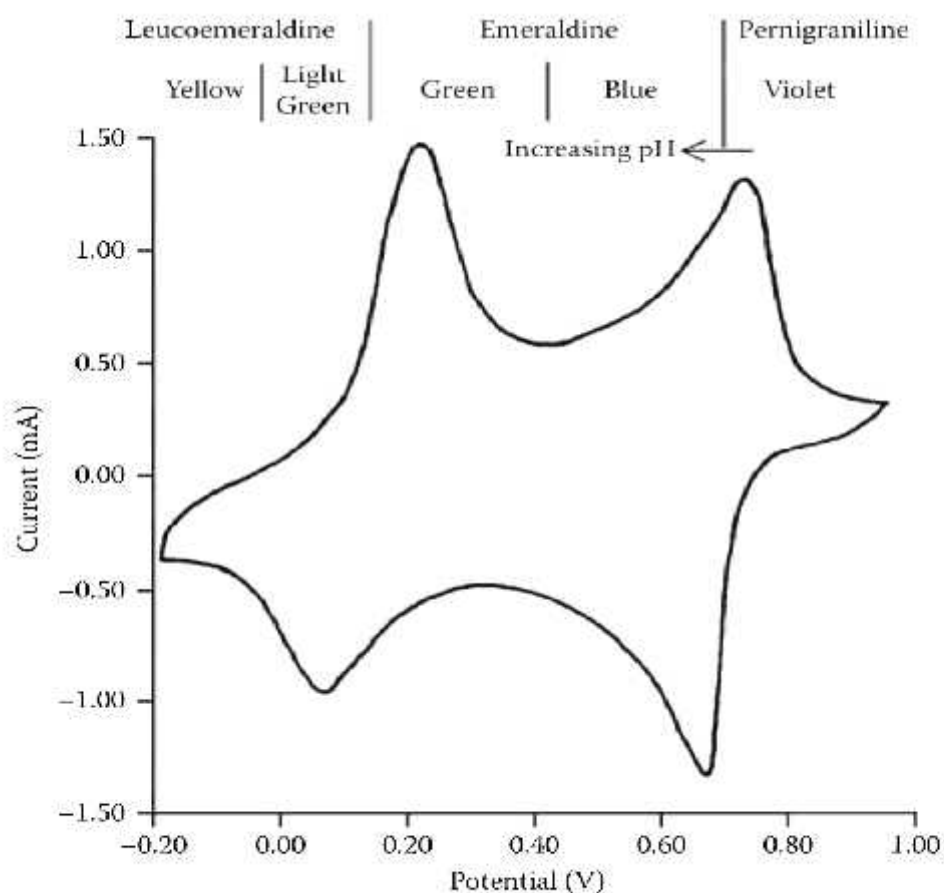


Figure IV-30 Cycle voltamétrique de la PANI HCl synthétisée.

IV.1.6 Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique ($S.cm^{-1}$) des échantillons PANI-ES et PANI-EB est mesurée avec la méthode des quatre points décrite par Valdes [43]. C'est une technique généralement utilisée pour la mesure de la conductivité des semi conducteurs qui consiste à appliquer un courant entre deux points et à mesurer la tension entre les deux autres pointes.

.....

.....

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé quatre pointes métalliques alignées disposées sur la surface de l'échantillon tel que représenté sur la figure IV-31. Cette géométrie présente l'avantage d'être indépendante de la position et de la nature des contacts.

La conductivité est alors obtenue par l'application de l'expression suivante :

$$\rho = \frac{1}{k} \frac{V}{I} \quad ; \text{ exprimée par } (\Omega \text{ cm}^{-1})$$

Où e (cm) : épaisseur, I (mA) : courant, V (V) : tension, k : constante qui dépend de la configuration de la mesure, de l'épaisseur et de la géométrie de l'échantillon ($k=\ln 2/\pi$).

La Conductivité (σ) est exprimée par l'unité (S.cm^{-1})

La formule utilisée pour un courant continu dans la littérature, est :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{V} \frac{1}{e} \text{ en } (\text{S.cm}^{-1})$$

n'est valable que pour un échantillon de taille infinie où l'épaisseur « e » est faible devant la distance interpointe : L'introduction d'une taille finie et d'une géométrie particulière des échantillons à caractériser nécessitent donc la prise en compte du facteur de correction F [43-44]. L'expression employée pour déterminer la conductivité électronique macroscopique à partir de mesure à courant imposé est donc:

$$\sigma_{\text{rel}} = F \times \sigma$$

Dans le cas des 4 pointes équidistantes de distance d , la correction est négligeable tant que :

$$e/d < 0.25.$$

Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles d'épaisseur 1mm et un diamètre de 10mm, la distance entre les deux pointes égale à 2mm (Figures IV-31).

La conductivité de la PANI-ES décrite dans la littérature est de l'ordre de 10 S/cm alors que celle de l'émeraüdine base est de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-9} S/cm. Les mesures de la conductivité électrique des échantillons synthétisés donnent les valeurs regroupées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 Valeurs de la conductivité électrique des échantillons synthétisés

Echantillon	PANI 0	PANI 1	PANI 2	PANI 3	PANI 4	PANI 40	PANI 50	PANI 6	PANIEB 6	PANI 8
Conductivité Electrique (S.cm^{-1})	0.84	0.55	0.88	1.28	1.55	1.89	2.28	1.23	2.10^{-5}	1.01

Ces valeurs montrent que l'augmentation de la quantité de l'oxydant influe négativement sur la valeur de la conductivité, le rapport molaire aniline / oxydant égale à quatre (PANI 50) donne une conductivité maximale ($\sigma = 2,28 \text{ S/Cm}$).

.....

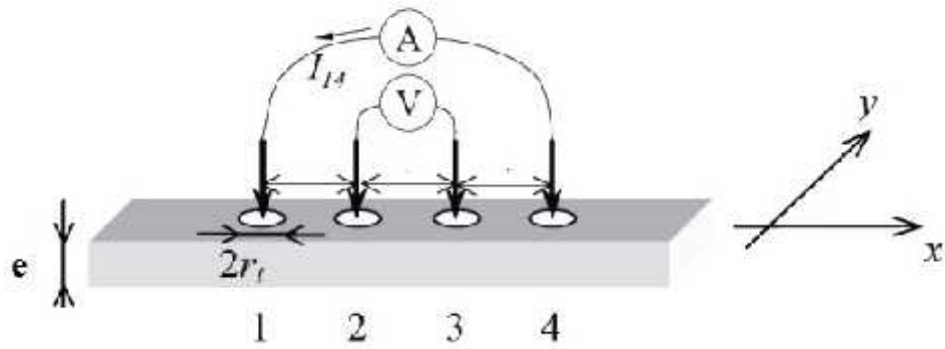


Figure IV-31 Représentation schématique de la configuration des quatre pointes.

La PANI synthétisée possède une conductivité de niveau semi-conducteur de l'ordre du $S.Cm^{-1}$.

IV.1.7 Conclusion

La conductivité de la PANI est influencée par l'ensemble des conditions de synthèse, nous avons opté pour le contrôle de deux paramètres : la température de réaction et la concentration en oxydant. Tous deux influencent ce paramètre qui diminue quand l'une des deux grandeurs augmente, d'où la nécessité de les optimiser pour aboutir à un échantillon doté d'une bonne conductivité.

IV.2 Synthèses et caractérisations de nanocomposites PANI-MMT

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré leurs limites, leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

Les nanocomposites peuvent aller au-delà de ces limites et présentent une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau ou encore la conductivité thermique et de diverses propriétés.

L'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés, et c'est dans ce contexte que s'inscrit cette partie, nous avons entrepris de synthétiser des nanocomposites à matrice PANI, renforcée par des charges lamellaires de type montmorillonite, pour améliorer son élasticité et pouvoir la transformer aisément.

- **Mode opératoire :**

Nous avons optimisé le mode opératoire de préparation des nanocomposite pour obtenir les caractéristiques désirées.

La Montmorillonite organophilisée est mise en suspension dans une solution diluée de HCl 1 M pendant 1 h sous agitation magnétique. L'aniline est ajoutée à la suspension colloïdale, la réaction se fait à température ambiante pendant 24 heures sous agitation magnétique, pour intercaler le monomère dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Le mélange est ramené à 5°C dans un bain de glace. Lorsque cette température est atteinte, le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) dissout dans 100 ml de solution aqueuse de HCl 1 M (rapport molaire aniline/oxydant égale à 4 pour obtenir la bonne conductivité électrique), est ajouté goutte à goutte à la suspension MMt-aniline. La réaction est arrêtée au bout de 8 heures. Le nanocomposite final est récupéré par filtration, lavé à l'eau pour éliminer les oligomères puis au méthanol pour l'éliminer l'aniline résiduelle et enfin séché à l'air libre.

IV.2.1 Optimisation du temps de synthèse

La réaction a été réalisée pour des durées de polymérisation variables: 1 hr, 2hr, 4hr, 8hr, 24hr, pour déterminer le temps optimal pour la synthèse des nanocomposites polyanile/mmt organophile. Nous étudions les variations de la masse du nanocomposite obtenu en fonction du temps de chaque réaction. L'étude montre que 4hr de réaction est le temps pour lequel la masse du nanocomposite ne varie presque plus. Nous adopterons ce temps dans la suite des synthèses.

IV.2.2 Optimisation de la concentration de la solution acide

Nous avons réalisé la réaction avec différentes concentrations de HCL : 0,5M, 0,75M, 1M, 1,5M. Nous avons suivi les variations de la conductivité et étudié les échantillons obtenus par DRX pour observer d'éventuelles modifications de leur structure. Les conditions opératoires sont listées dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 Influence de la molarité de l'acide sur la structure des nanocomposite synthétisé

Durée de polymérisation	argile	aniline	Molarité du HCl	Température
4heurs	3%	97%	0.50M	5°C
			0.75M	
			1.00M	
			1.50M	

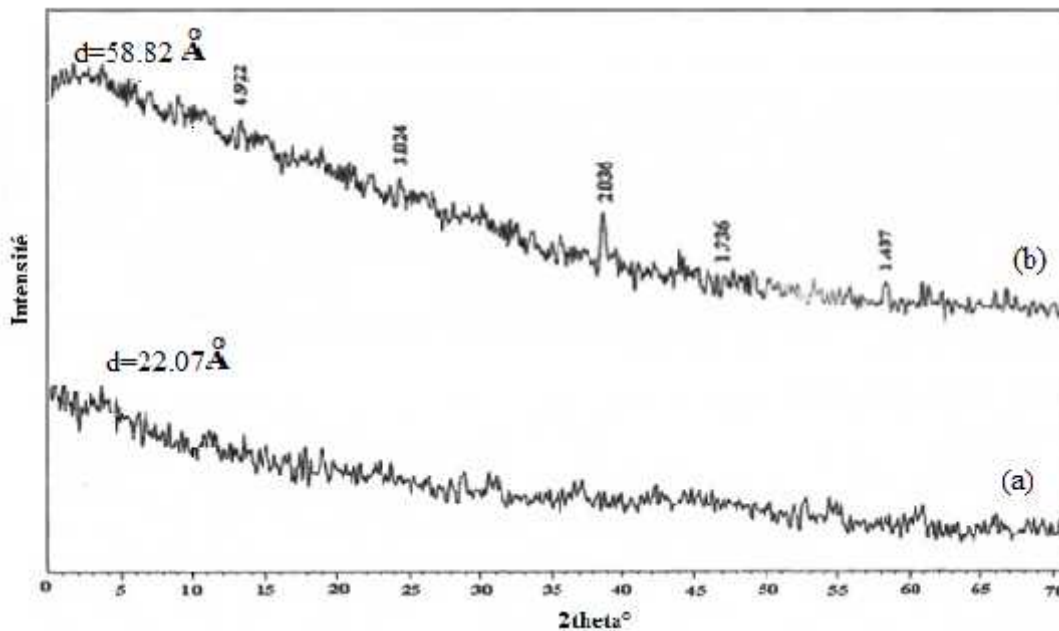


Figure IV-32 DRX du nanocomposite PANI/3%Mmt synthétisé dans une solution HCl (a) 0.5M, (b) 1M

Interprétation des résultats des échantillons caractérisé par DRX

Les figures IV-32 (a) et (b) représentent les diffractogrammes RX des nanocomposites synthétisés dans des solutions de HCl 0,5M et 1M. Celui du nanocomposite synthétisé à 1M ne présente pas de pic de diffraction intense, pour l'échantillon à 0.5M un seul pic est perceptible, à $2\theta=4^\circ$ correspondant à une distance réticulaire de 22.07Å, nous notons donc une différence de la structure des deux matériaux obtenus. L'absence de pic de diffraction laisse entrevoir la possibilité d'une exfoliation des feuillets d'argile dans la matrice alors que la présence de pic indique que la cohésion des feuillets n'a pas été modifiée seule la distance interfoliaire a augmenté montrant une intercalation du polymère dans les galeries pour donner donc une structure mixte intercalée-exfoliés.

IV.2.3 Influence du taux d'argile sur les propriétés des nanocomposites

Une série de nanocomposites PANI/Mmt a été synthétisée selon le même protocole opératoire utilisé précédemment avec le même rapport molaire aniline/oxydant, un temps de réaction de 4h et une température de réaction fixée à 5°C (tableau IV-6). Pour l'ensemble des produits obtenus, nous remarquons que le rendement reste faible et ne varie pas quand la quantité de Mmt augmente dans le

..... milieu réactionnel, ce qui n'est pas le cas de la conductivité électrique. Ce paramètre diminue de façon drastique. Cette variation négative est due à l'effet barrière de l'argile qui gêne la mobilité interchaines des électrons. La conductivité électrique des nanocomposites polyaniline/ mmt org est préservée pour de faible taux de mmt org (1%,2%,3%,4%,5%,7%).

Tableau IV-6 Influence du taux d'argile sur les rendements de réaction et sur la conductivité des nanocomposites.

	Argile (%)	Rendement(%)	Conductivité (S/cm⁻¹)
PANI6	0	26.87	1,23
NanoPANI.6	3	25.05	0,13
NanoPANI.5	5	25.81	2,3.10 ⁻²
NanoPANI.4	8	25.62	9.10 ⁻³
NanoPANI.3	10	25.18	1,0.10 ⁻³

IV.2.4 Caractérisation du Nanocomposite PANI-MMT

IV.2.4.1 Caractérisation par Spectroscopie IR du NanoPANI6

Le spectre IR du nanocomposite PANI-Mmt (Figure IV-33), montre les mêmes bandes d'absorption que celui de la PANI ES6 avec une bande supplémentaire correspondant à la liaison Si-O située à 1060 cm⁻¹ caractéristique à l'argile et une autre à 600 cm⁻¹ caractéristique

.....

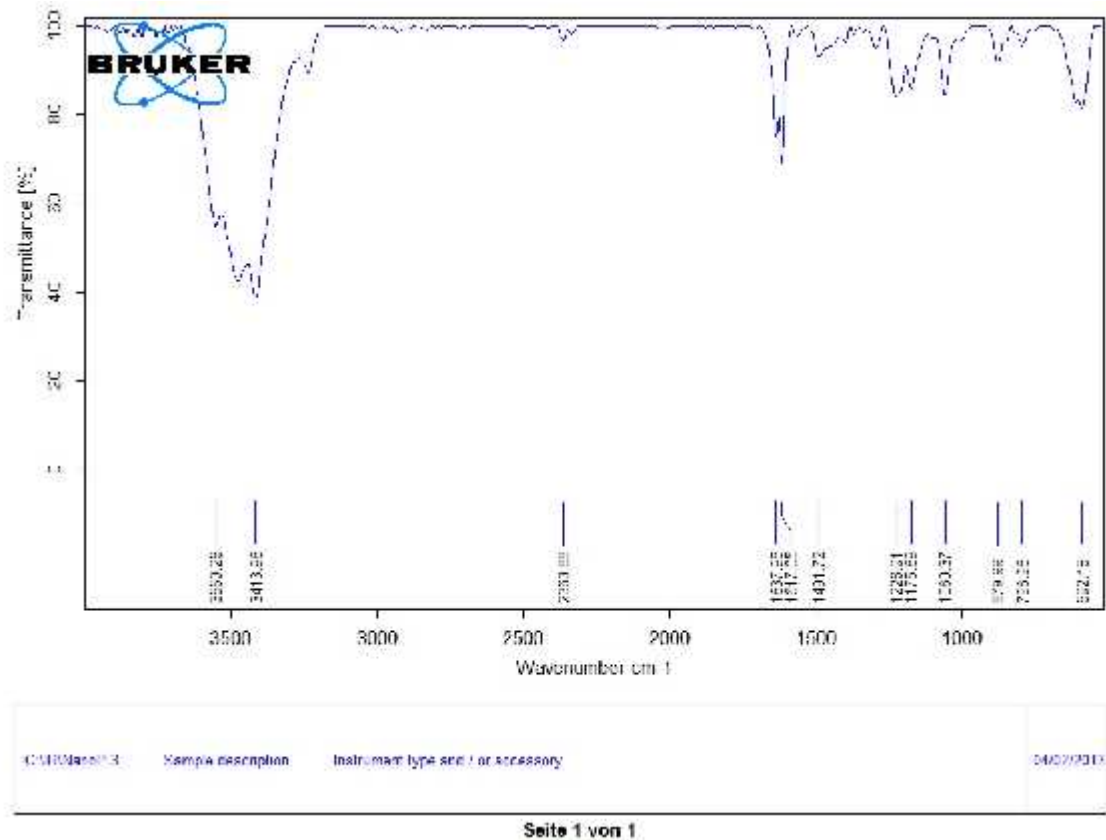


Figure IV-33 spectres FTIR du nanocomposite PANI/3%Mmt.

a la liaison Al-O. Les groupent OH dus a l'eau physisorbés se manifeste par un pic large au environ de 3400 cm^{-1} .

IV.2.4.2 Analyse cyclovoltamétrique du nanocomposite PANI

La figure IV-34 présente les voltamogrammes cycliques obtenus à partir de deux films des échantillons NanoPANI6 et PANI ES6.

Nous avons utilisé une cellule classique de trois électrodes remplie d'une solution 1M H_2SO_4 . Les films polymères ont été obtenus par dépôt d'une goutte de l'échantillon dissous dans le NMP sur le disque d'une électrode en platine.

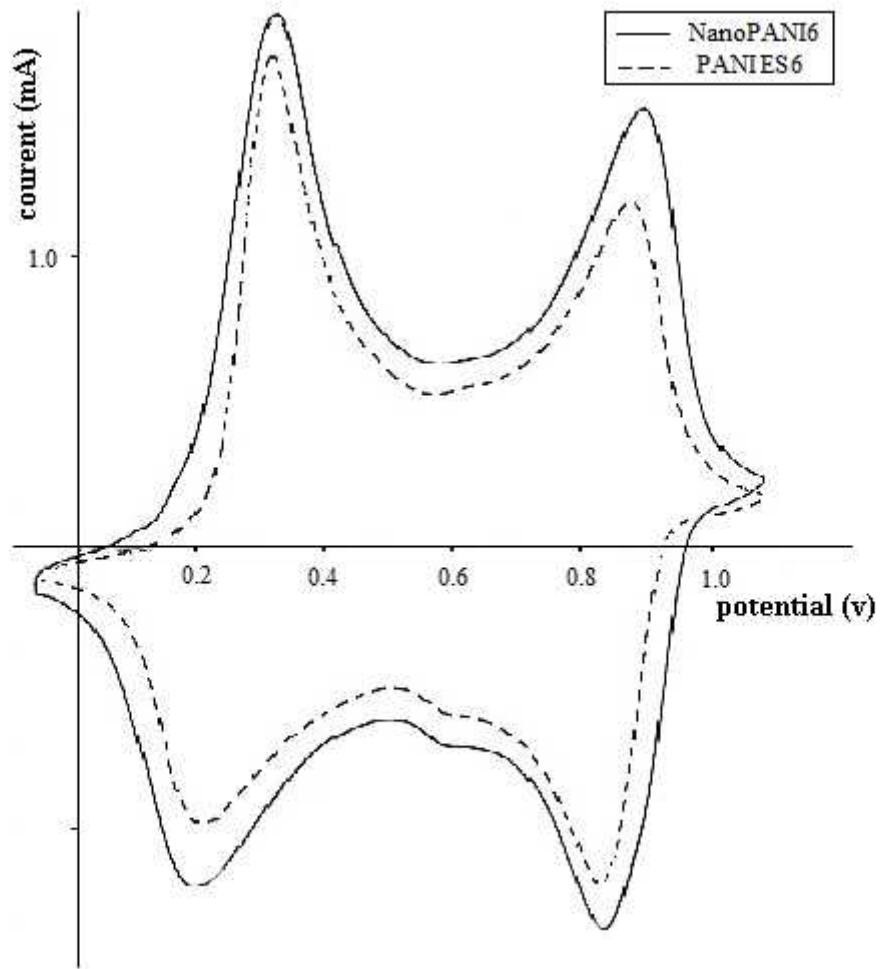


Figure IV- 34 Voltammogrammes cycliques des échantillons NanoPANI6 et PANI6.

Le solvant (NMP) est ensuite éliminé par chauffage sous une lampe infrarouge. La figure IV-34 montre des réponses électrochimiques similaires pour les deux échantillons. Les densités de courant ont été normalisées afin de permettre une comparaison fiable des deux matériaux. Les courbes présentent deux pics anodiques autour de 0,36 et 0,86 V et deux pics de réduction à environ 0,21 V et 0.83V à l'inverse de numérisation. Ces résultats concordent avec ceux publiés dans la littérature [45, 46-49].

IV.2.4.3 Analyse par TEM de l'échantillon NanoPANI6

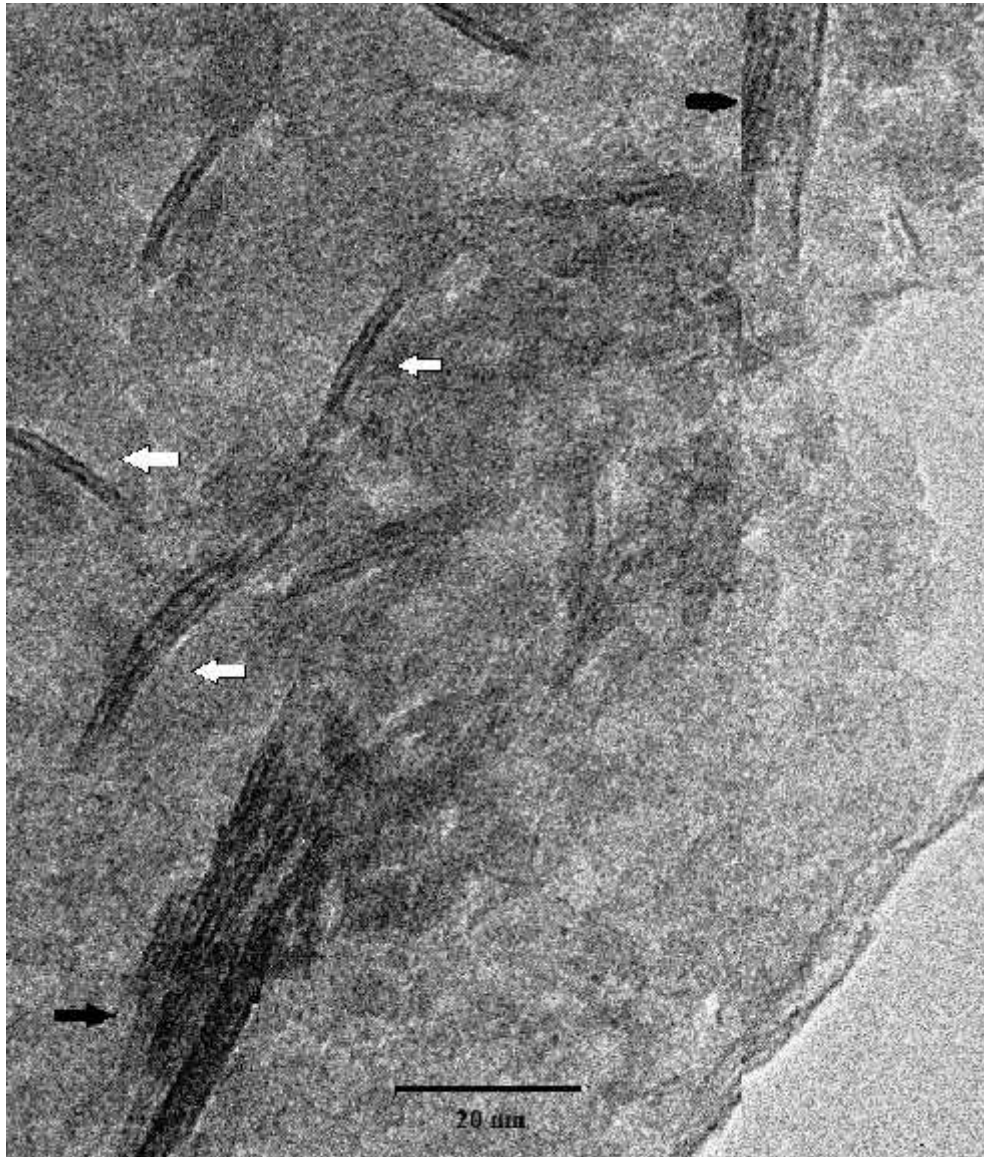


Figure IV- 35 Image TEM du NanoPANI6,

La détermination de la structure des nanocomposites intercalée ou exfoliée se fait par le déplacement de la raie d_{001} par rapport à sa position dans la montmorillonite organophile sur les diffractogramme RX. Cette hypothèse est confirmée par la microscopie électronique en transmission. La figure IV-35 montre des feuillets exfoliés, éparpillés dans la matrice (marqués par des flèches blanches pointées vers la gauche), et des feuillets constitués en agglomérats intercalés par la PANI (indiqués par des flèches noires).

IV.2.5 Conclusion

Les spectres infrarouges des nanocomposites élaborés confirment la présence de la montmorillonite et du polymère dans les produits obtenus.

Nos avons étudiés la nature des nanocomposites, nous confirmons sur la base des résultats des DRX l'insertion du polymère entre les feuillets de l'argile.

Nous avons montré que la température favorise l'insertion du polymère dans les galeries interfoliaires de l'argile.

La microscopie TEM a confirmé les résultats des DRX et a mis en évidence une structure mixte exfoliée-intercalée des nanocomposites (PANI6) obtenus.

On conclue que la structure du nanocomposite est intimement reliée d'abord à la nature de l'argile utilisée, à la concentration de la solution, à la nature de l'agent organomodifiant et à la température de synthèse.

IV-3 Etude du comportement de la PANI et des nanocomposites en milieux agressifs

IV.3.1 PANI en milieux fortement acides

De nombreuses avancées ont été effectuées ces dernières années dans la compréhension des mécanismes de conduction dans les polymères conducteurs électroniques (PCE). Plusieurs résultats mettent en lumière le rôle des hétérogénéités. Cependant, un certain nombre de questions restent en suspens. Une des problématiques est de préciser la durée de vie de l'utilisation des PCE ainsi que les contraintes appliquées au cours de leur vie. La polyaniline reste le PCE le plus exploité, on la retrouve dans les batteries, comme couche conductrice de protection contre la corrosion des aciers et dans plusieurs autres utilisations.

Pour apporter quelques éléments de réponse à ces questions, nous avons entrepris une étude pour observer son comportement dans les milieux imposés par les applications citées ci-dessus.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence des milieux sur la stabilité structurelle et électrique des PANI et nanocomposites PANI élaborés.

Trois (03) grammes de PANI ES synthétisée précédemment sont plongés dans une 30 ml d'une solution H_2SO_4 5M sous les conditions décrites dans le tableau IV-7 suivant :

Tableau IV-7 Conditions de dégradation des échantillons synthétisés, masse de PANI= 3 ± 001 g de départ, volume de la solution $H_2SO_4 = 30$ ml

	Période de dégradation	Température de dégradation	Masse après dégradation	% de masse perdue
PANI 6.1.25	1 mois	25°C	2.80g	6.6%
PANI 6.2.25	2 mois	25°C	2.62g	12.6%
PANI 6.3.25	3 mois	25°C	2.58g	14%
PANI 6.4.25	4 mois	25°C	2.54g	15%
PANI 6.6.25	6 mois	25°C	2.49g	17%
PANI 6.1.80	1 mois	80°C	2.71g	9.6%
PANI 6.2.80	2 mois	80°C	2.58g	14%
PANI 6.3.80	3 mois	80°C	2.54g	15%
PANI 6.4.80	4 mois	80°C	2.50g	16%
PANI 6.6.80	6 mois	80°C	2.46g	18%

Après la période de dégradation le mélange est récupéré dans un verre fritté N°4 et abondamment rincée avec l'eau distillé pour éliminé la solution de dégradation résiduelle. Un

.....
deuxième lavage à l'acétone élimine les oligomères et les produits organiques intermédiaires de faibles poids moléculaires.

Le produit est séché 48 heures à l'étuve puis la poudre récupéré est pesé ce qui est motionné sur le tableau IV-7 par « la masse après dégradation » et en fin on calcul le % de masse perdue par rapport a la masse de départ.

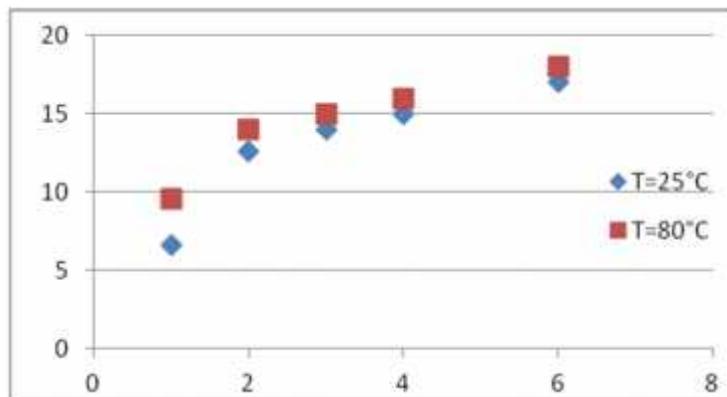


Figure IV-36 Pertes de masse (%) des échantillons de PANI ES immergés dans une solution H₂SO₄ 5M en fonction de la durée et de la température.

Les pertes de masse ne sont pas négligeables pour les durées d'immersion et températures choisies (figure IV-36). Elles varient de 6 à 18% et la température ne semble influencer le processus de perte de masse qu'au début de l'immersion, au delà d'un mois ces pertes sont similaires pour les deux températures. Les pertes sont dues à l'élimination des oligomères de l'aniline tel que dimère et trimère [50], car la solution acide après immersion de la PANI, est incolore ce qui confirme une faible masse moyenne des produits éliminé.

IV.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie UV

Les échantillons PANI ES immergés pendant un mois à 25°C et trois mois à 80°C dans H₂SO₄ (5M) sont préalablement dissous dans le N,N-dimethyl formamide (DMF). Les spectres présentés en Figure IV-40 sont identiques à celui de la PANI ES d'origine. On ne relève aucun changement chimique notable dans la structure moléculaire des deux échantillons observés (ES6 25 1 et ES6 80 3). Tout changement de structure conjuguée du polymère aurait été identifié dans les régions de transition des électrons $\Pi - \Pi^*$.

.....

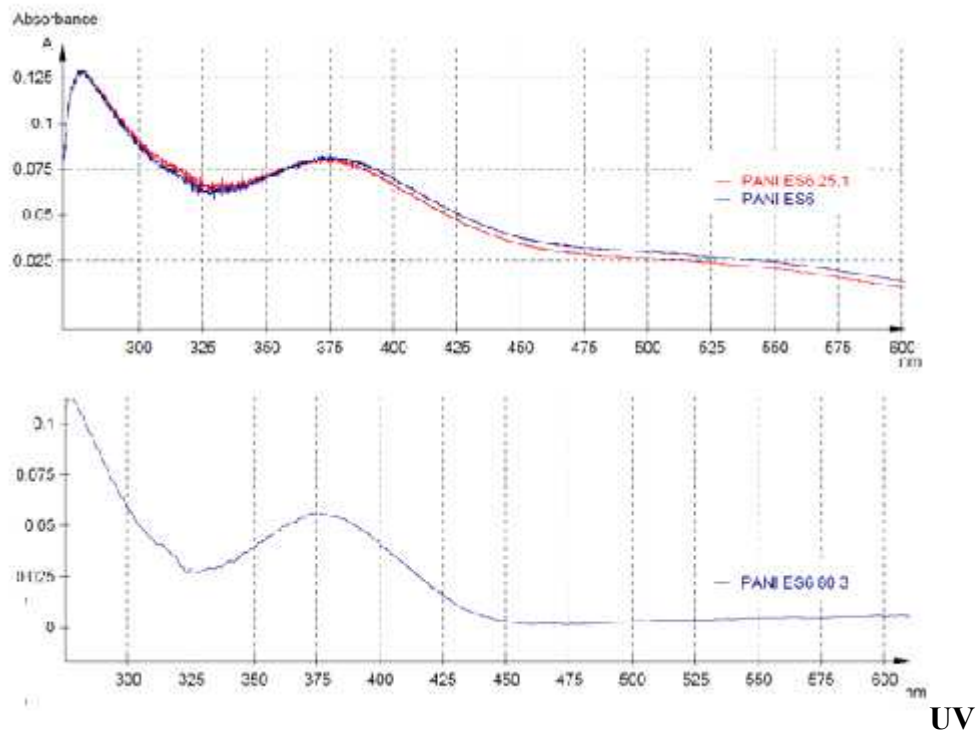


Figure IV-40 Spectres UV-visible de la PANI-ES plongée dans un milieu acide pour différentes périodes

IV.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie IR

La dissolution de la PANI avec l'acide sulfurique concentré a été étudié pour observé la dégradation du roulement des fibres dans de la polyaniline [51, 52]. Dans de telles conditions, la sulfonation partielle de la PANI a été rapportée [52] mais aucune dégradation marquée de la structure moléculaire n'a été mentionnée [51].

Dans le cas de l'acide sulfurique 5 M, les spectres de FTIR des échantillons vieillis pour différentes périodes à deux températures 80 et 25°C sont présentés dans la Figure IV-41. Les spectres montrent la présence de bandes d'absorption, typiques de la PANI ES, nous notons cependant le décalage du pic situé à 1620 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes. Ce changement pourrait être dû à un changement de protonation des azote des quinoïdes après une longue exposition à l'acide sulfurique de 5 M ou à la substitution des chlore par des contre ions sulfate ou des anions de sulfate d'hydrogène [50]. La présence des groupements (-SO₃) et (-SO₃H) est signalée par la bande S=O à 1050 cm^{-1} .

Conclusion : au vue des résultats obtenus par les spectroscopies IR et UV nous pouvons conclure que la PANI ES ne subi aucune modification structurale quand elle est exposée à un milieu fortement acide même a haute température.

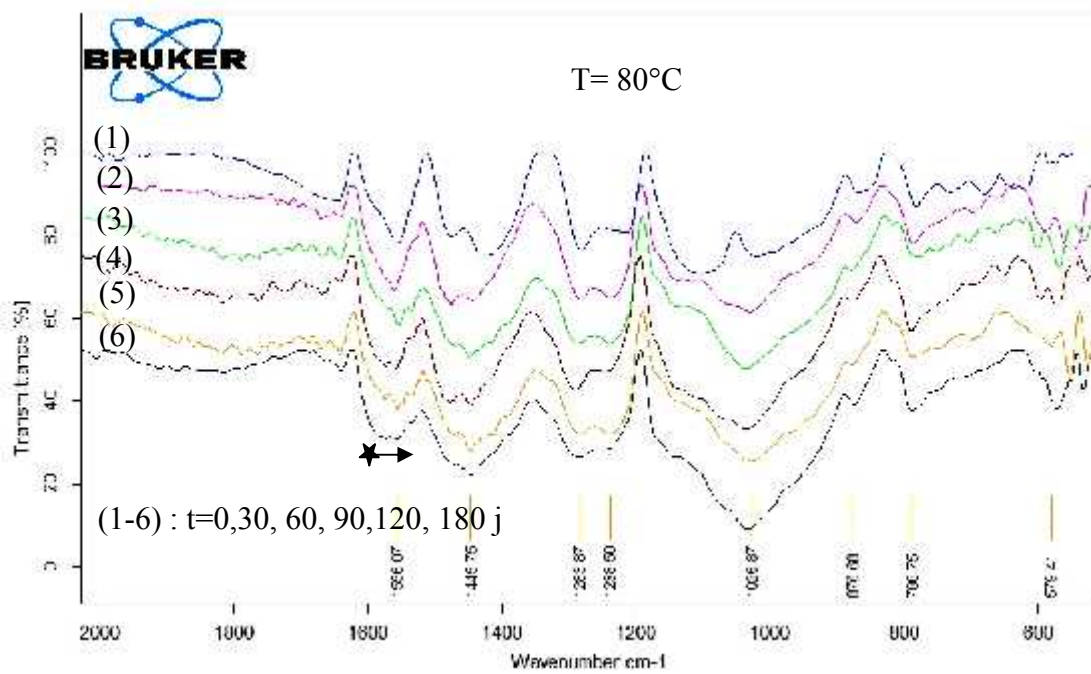
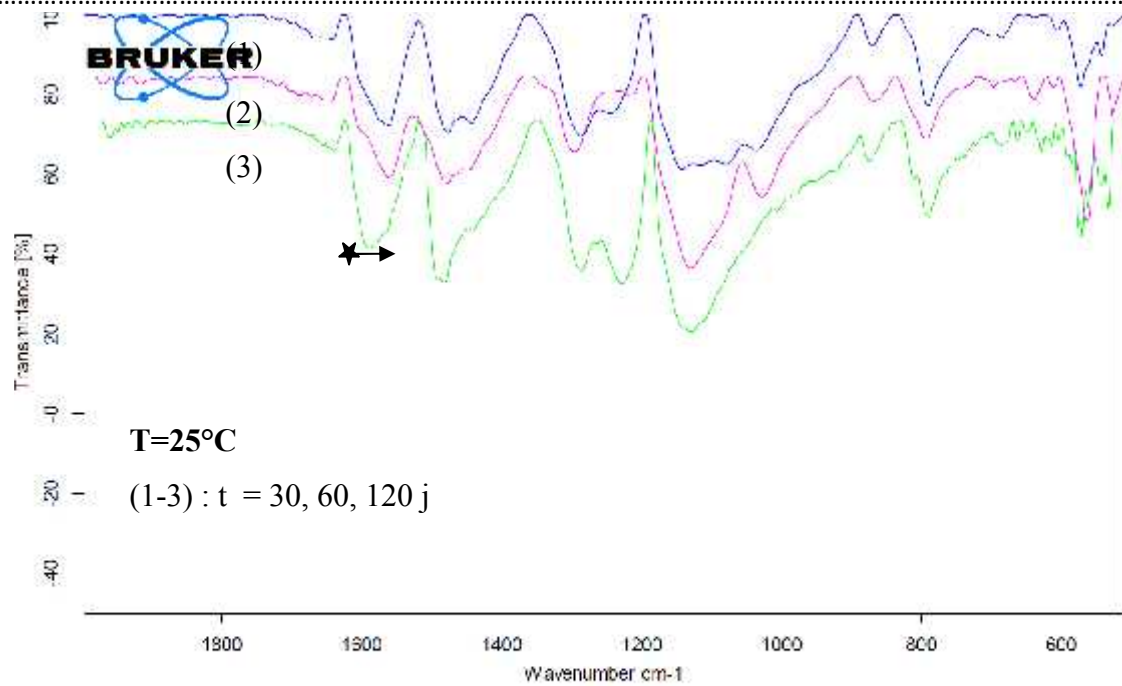


Figure IV-41 Spectre FTIR de la PANI-ES plongée dans un milieu acide pour différentes périodes.

IV.3.1.3 Caractérisations par MEB

L'observation des échantillons par microscopie électronique nous permet de visualiser d'éventuelles modifications de la morphologie des échantillons. Nous remarquons dans la figure IV-42-A que l'échantillon PANI ES6 maintenu pendant quatre mois dans une solution H_2SO_4 5M à 25°C, (PANI ES6 25 4) présente une morphologie caractéristique des polyanilines se composant de micro agglomérats denses non tissés, la topographie est homogène et ne montre qu'une légère modification au niveau de la compacité par rapport à la PANI ES (figure IV-42-B).

Un grossissement à 5 μ de ce même échantillon laisse voir une structure plus poreuse, en

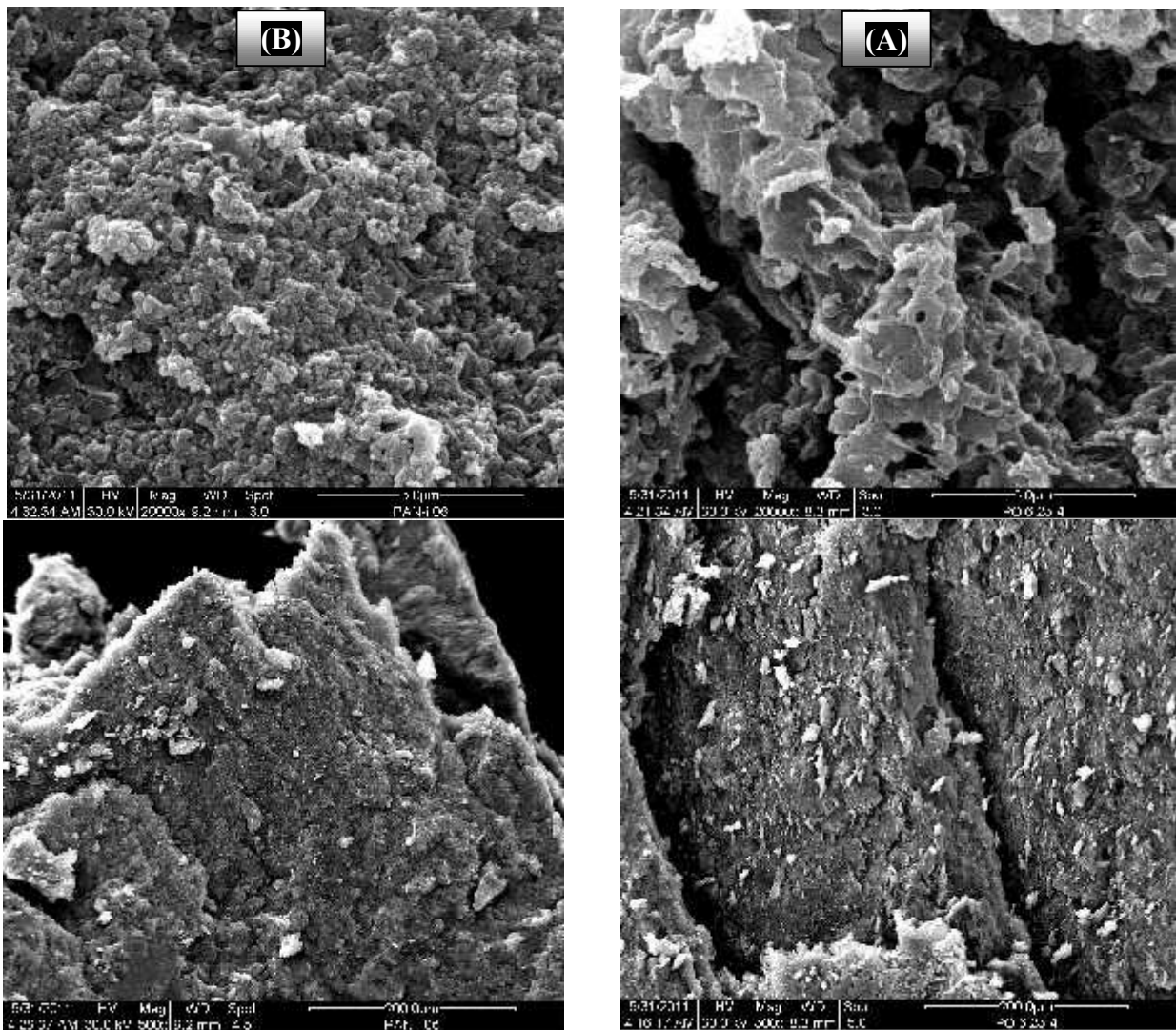


Figure IV-42 Micrographie électronique à balayage des échantillons PANI ES6 et PANI ES6.25.4.

.....
raison probablement de la substitution partielle du contre ions Cl^- par $(-\text{SO}_3^-)$ ou $(-\text{SO}_3\text{H})$.
Quelque soient les durées d'immersions des échantillons dans à un acide fort et quelque soit la
température la structure de la PANI est préservée chimiquement et morphologiquement.

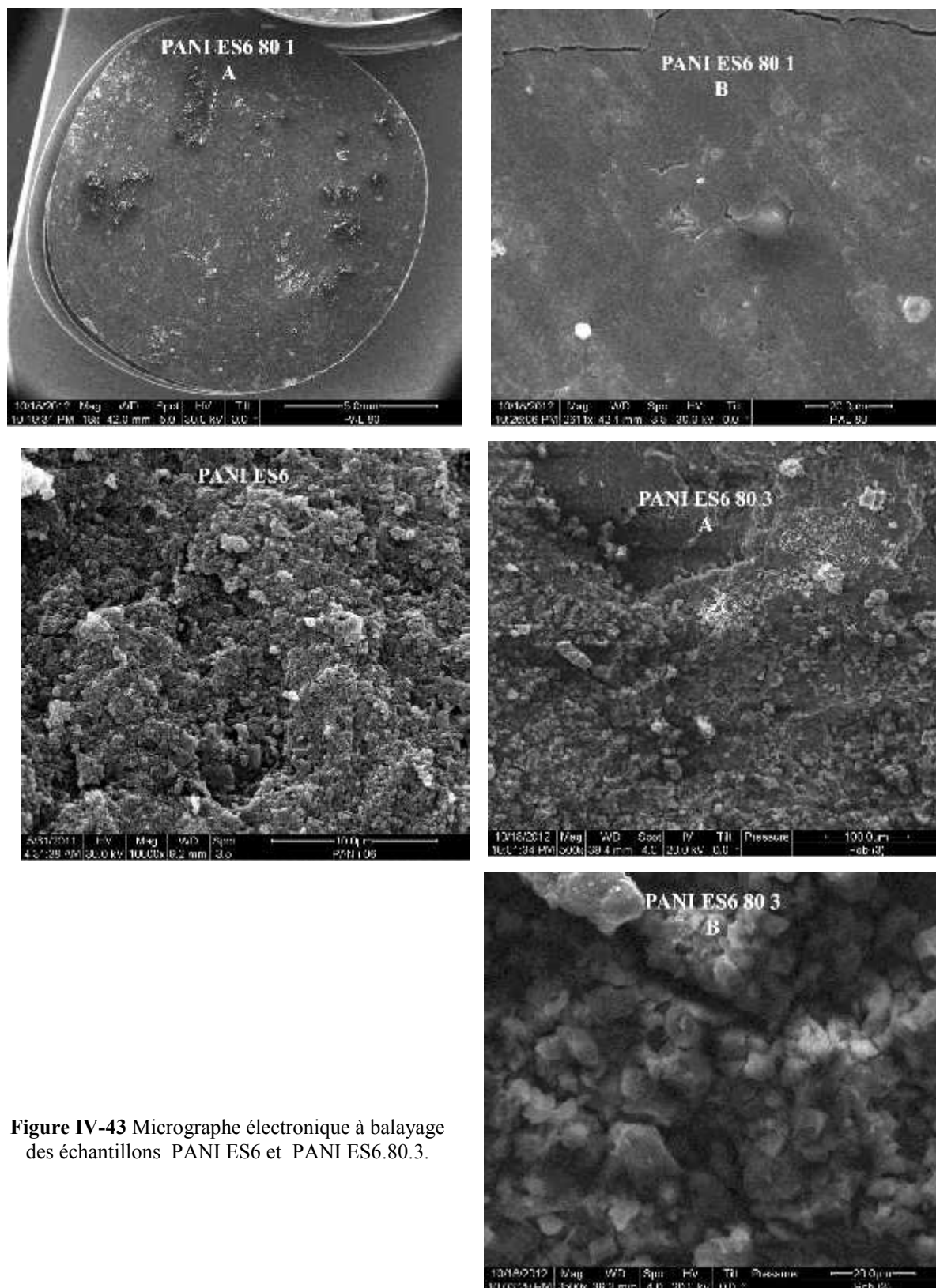


Figure IV-43 Micrographe électronique à balayage des échantillons PANI ES6 et PANI ES6.80.3.

.....

IV.3.1.4 Caractérisations par AFM

La préparation des échantillons pour l'AFM est relativement facile, ils peuvent se présenter sous forme de pastille ou de films minces. Nous avons opté pour la forme pastilles obtenues à partir d'une poudre de PANI ES6.

Les figures IV-43-a et IV-43-d montrent respectivement l'image AFM des échantillons PANI ES6 25 4 et PANI ES6 80 4. Nous avons utilisé un agrandissement de $5 \times 5 \mu\text{m}$ et une résolution de 512 pixels qui nous a montré des zones sombres (plus profond) et des zones claires à la surface avec une résolution verticale Z de 2.18 à $3.8 \mu\text{m}$, ces micrographes reflètent le même allure de la PANI ES6.

Les résultats des microanalyses AFM viennent confirmer les analyses MEB, Les micrographes AFM présentent clairement l'état topographique de la surface semi-rugueuse de la PANI. Nous pouvons donc sans contestation parler de haute stabilité de la PANI ES en milieu acide même à haute température.

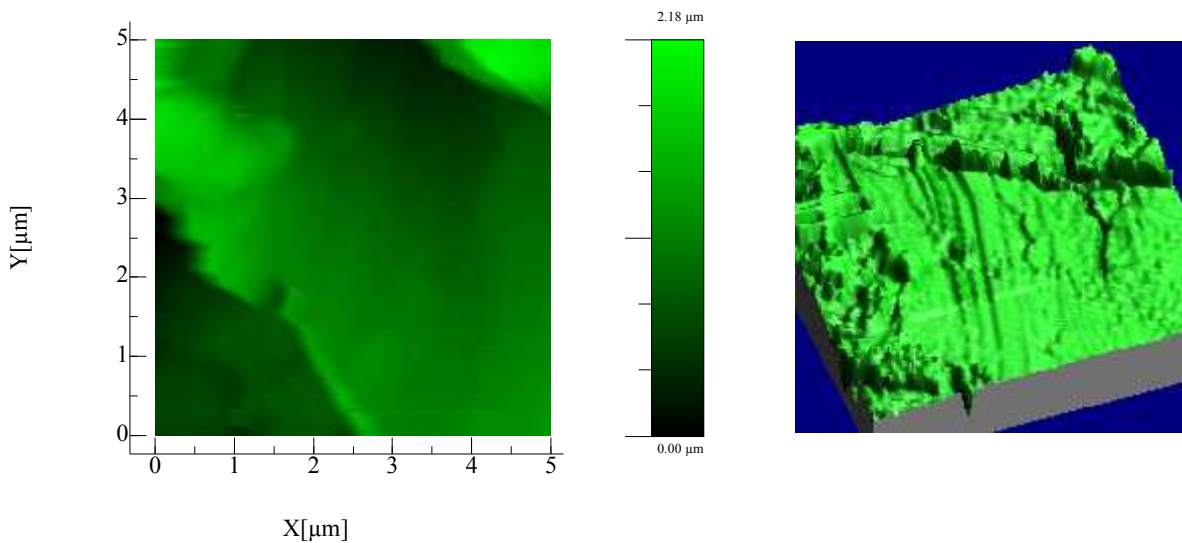


Figure IV-43-a Micrographe à force atomique de la PANI ES6 25 4 avec une résolution de 512p

- A gauche : image en 2D (x, y), profondeur $Z = 2.18 \mu\text{m}$.
- A droite : image en 3D.

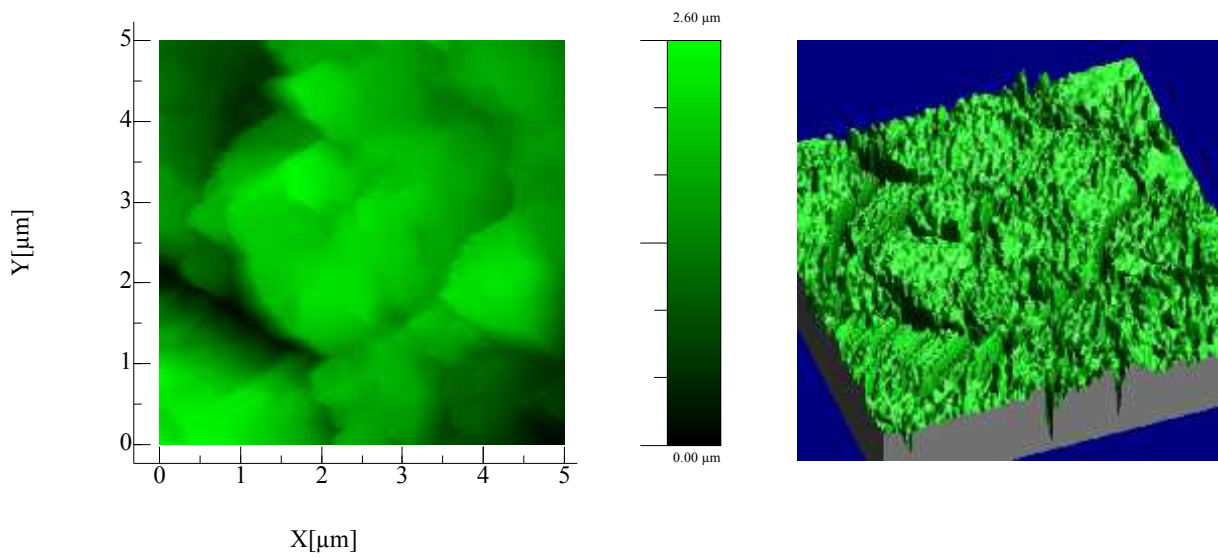


Figure IV-43-b Micrographe à force atomique de la PANI ES6 80 1 avec une résolution de 512p (Height Sensor).

- A gauche : image en 2D (x, y), profondeur Z= 2.6 μm .
- A droite : image en 3D.

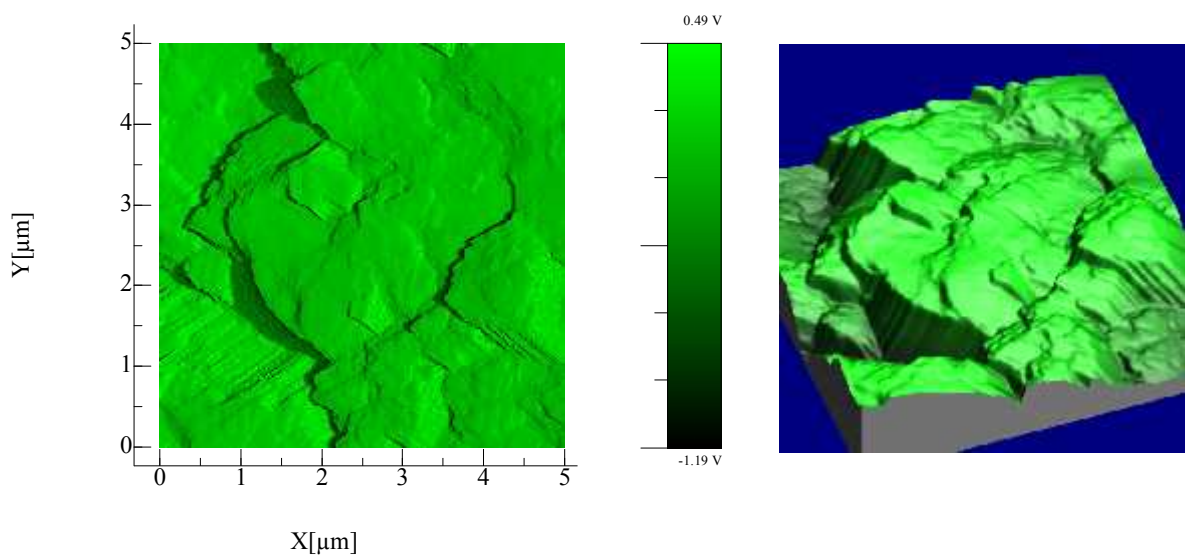


Figure IV-43-c Micrographe à force atomique de la PANI ES6 80 1 à une résolution de 512p (Tapping Amplitude).

- A gauche : image en 2D (x, y).
- A droite : image en 3D.

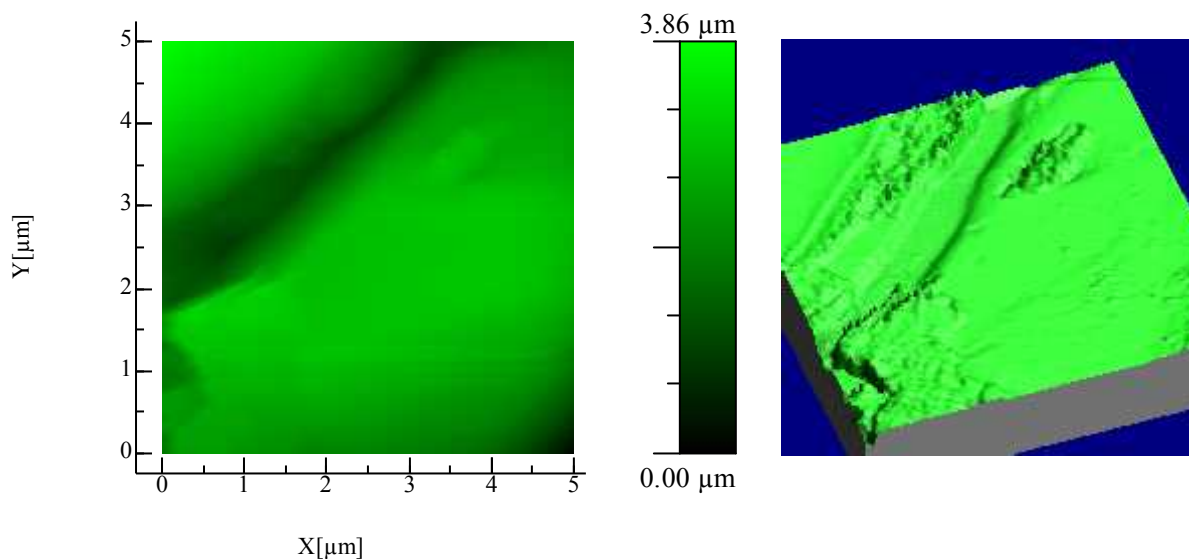


Figure IV-43-d Micrographie à force atomique de la PANI ES6 80 4 avec une résolution de 512p.

- A gauche : image en 2D (x, y), profondeur Z= 3.86 μm .
- A droite : image en 3D.

Les figures IV-43-b et IV-43-c montrent l'AFM de la PANI- ES6 80 1 avec un agrandissement de $5 \times 5 \mu\text{m}$ et une résolution de 512 pixels. Ces micrographes viennent montrés clairement que l'état topographique de la surface de l'échantillon ne présente aucune altération après un mois d'immersion dans un acide fort à 80°C . Nous remarquons que la rugosité est modifiée pour l'échantillon PANI- ES6 80 6, l'aspect de surface est plus lisse pour confirmer cette constatation nous vérifions l'évolution de ce paramètre par les calculs.

Nous avons utilisé le logiciel WSxM pour le calcul de la rugosité moyenne RMS (figures IV-5 et IV-6). Ce paramètre dépend de l'état de surface des pastilles et de la granulométrie de la poudre, pour cela nous avons préparé les échantillons dans les mêmes conditions.

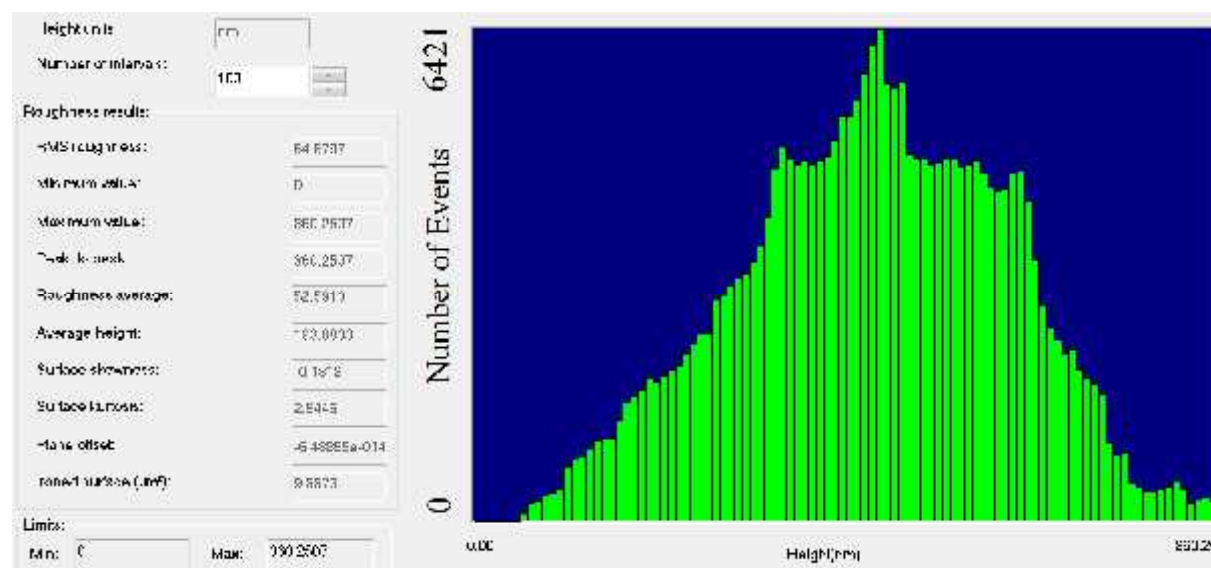


Figure IV-44-a RMS de l'échantillon PANI ES6 (RMS=65nm).

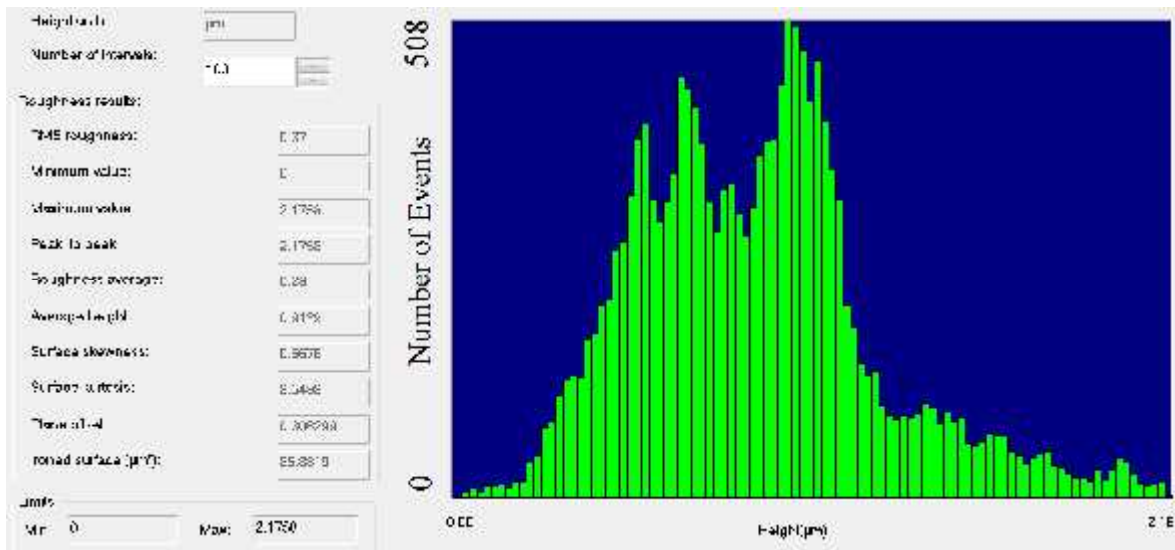


Figure IV-44-b RMS de la PANI ES6 25 4 (RMS= 370nm).

La RMS est représentée sur les figures IV-44, elle est calculée pour les échantillons dégradés de un à quatre mois à 25C° et 80C°. Nous remarquons que ces valeurs moyennes (0.37, 0.53 et 0.6) s'écartent de celle de la PANI ES6 de départ. Les valeurs de RMS sont en moyenne dix fois moins importantes. La rugosité diminue de la même manière pour tous les échantillons vieillis nous pouvons affirmer que la surface matériau a été érodée par l'acide à l'échelle micrométrique, phénomène qui reste invisible à l'échelle millimétrique (MEB).

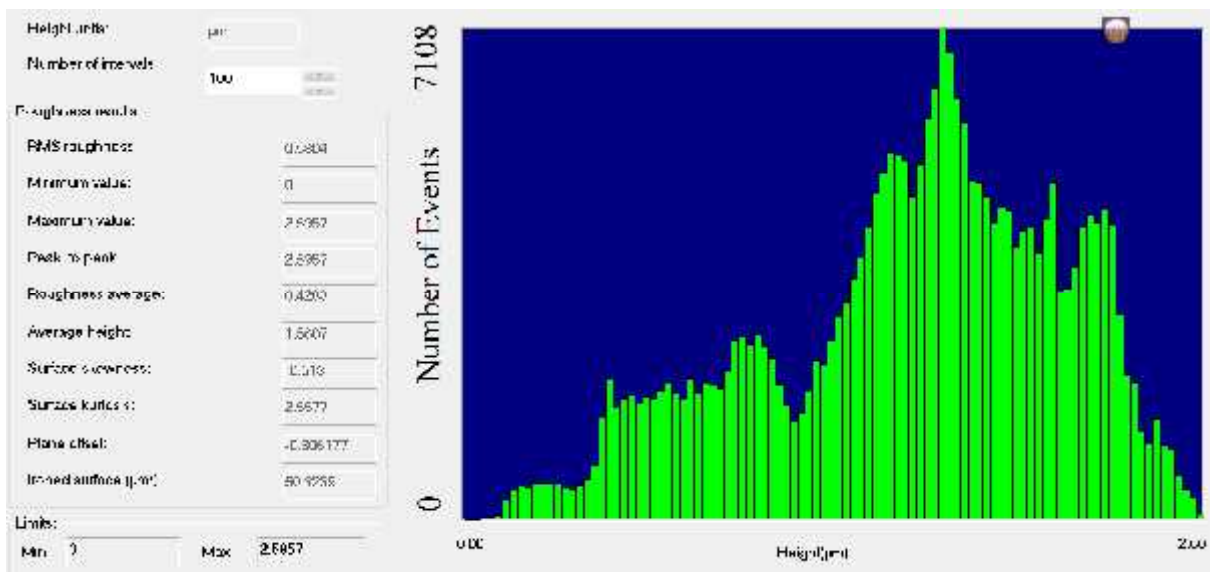


Figure IV-44-c RMS de la PANI ES6 80 1.

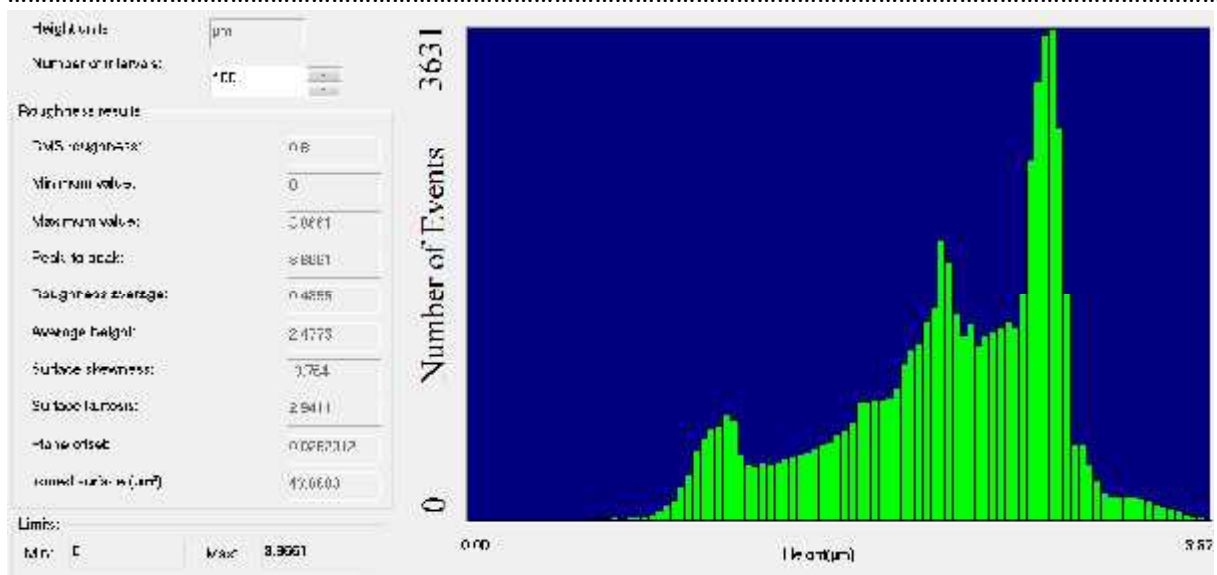
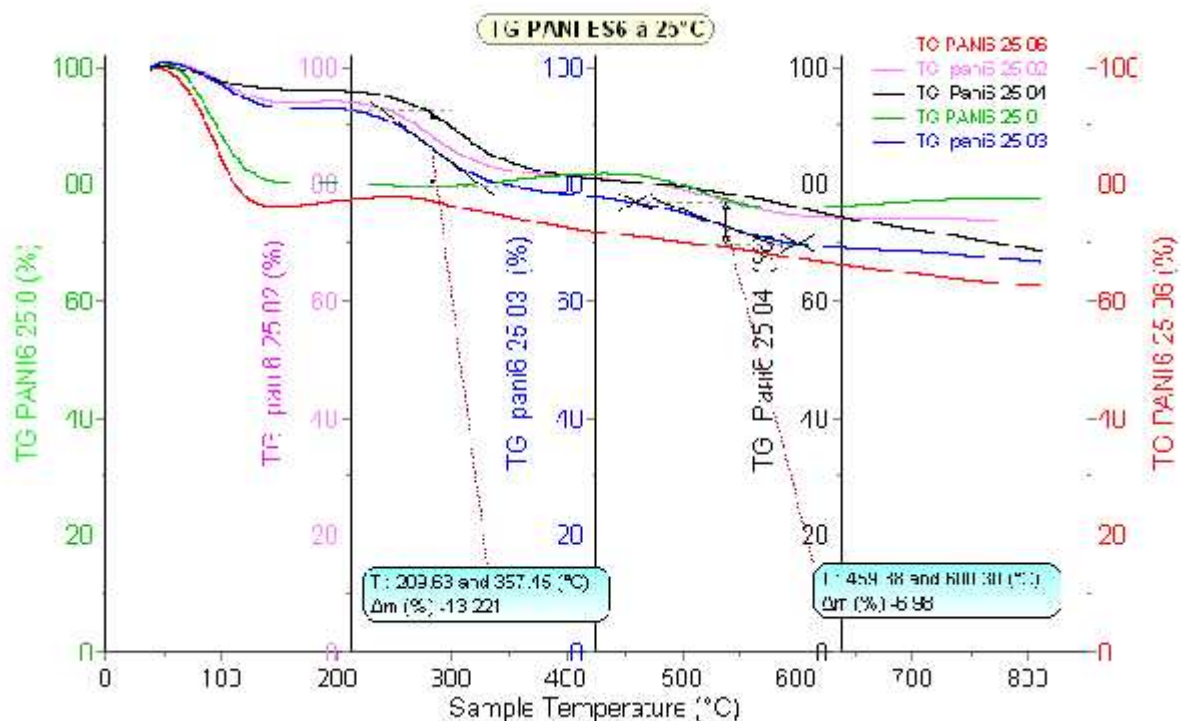
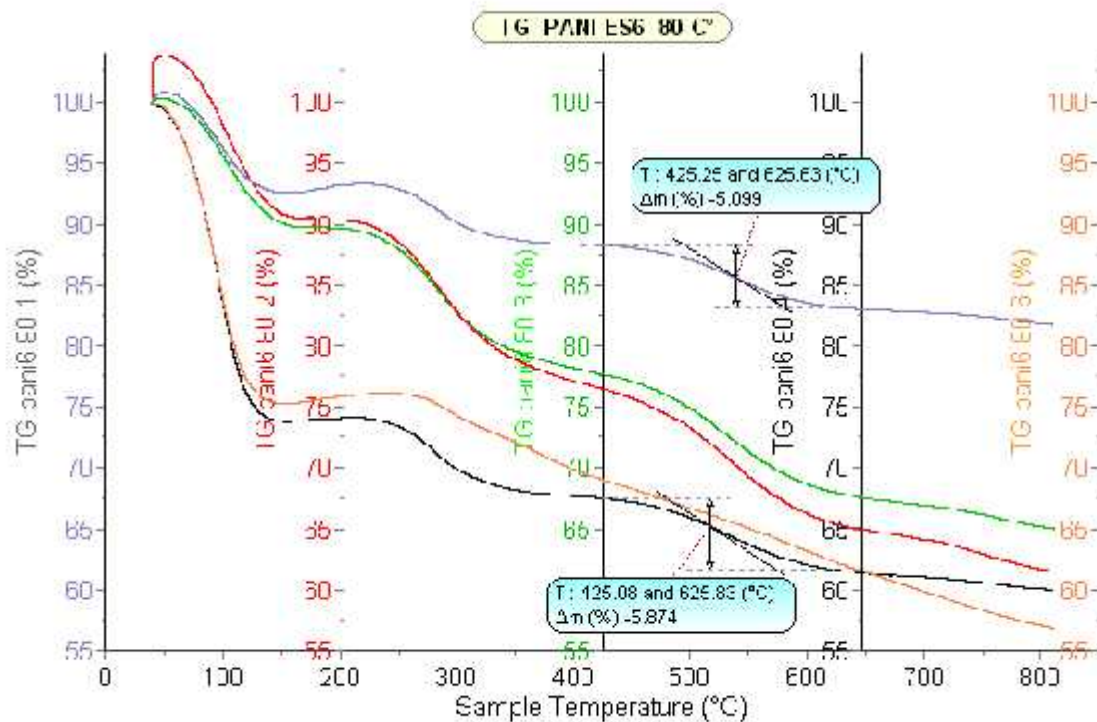


Figure IV-44-d RMS de la PANI ES6 80 4.

IV.3.1.5 Analyse par ATG-ATD

Nous avons procédé aux analyses thermogravimétriques (ATG) des échantillons sous atmosphère inerte sur un appareil de type « SETARAM Labsys evo », sur une plage de température entre 40 et 820 °C, avec une montée en température de 15 C°/min.





La figure IV-45 représente les thermogrammes ATG des échantillons de PANI ES immergés dans l'acide sulfurique 5M pendant 2, 3, 4 et 6 mois.

La PANI ES présente un profil en escalier avec trois paliers, une première perte de masse graduelle est enregistrée entre 50 et 150 °C résultant du départ de l'eau hygroscopique, elle représente de 5 à 9% environ du poids initial du produit séché une nuit dans une étuve à 50°C. La deuxième perte de masse se situe dans l'intervalle de températures qui s'étant de 225 à 340 °C et représente une perte de poids de 13%. Elle est attribuée à la déprotonation de la chaîne polymérique [53,54]. Les ions H^+ , dopants, partent en premier et se combinent avec les contre ions Cl^- pour former de l'acide chlorhydrique.

Le troisième accident thermique est plus important, il correspond à une perte de poids moyenne d'environ 6 %, il s'étale entre 425 °C et 600 °C et est dû à la décomposition de la PANI. A partir de 420 °C, commence la rupture des liaisons N-H et C-N relativement peu énergétiques

Figure IV-45 Thermogramme ATG des échantillons PANI ES (25 et 80°C) immergés dans une solution H_2SO_4 5M. suivie des autres liaisons du squelette C-C, C=C et C=N. En plus, des cycles aromatiques qui augmentent la résistance de ce matériau à la chaleur, la réticulation des chaînes qui commencent au-delà de 300°C la stabilise d'avantage.

Les échantillons vieilliss montrent des pertes de masse voisines (tableau IV-8) à celle de la PANI de départ dans les mêmes plages de températures. Leur stabilité thermique ne semble pas

.....
altérée après immersion dans l'acide sulfurique fort. Nous relevons cependant des pertes de poids assez importantes pour tous les échantillons vieillis dans le deuxième palier, ceci pourrait être une conséquence du changement d'oxydation de la PANI avec un taux de protonation plus important.

Tableau IV-8 Pertes de masse des échantillons vieillis dans l'acide sulfurique 5M.

Polymère	1 ^{er} perte (%)	2 ^{eme} perte (%)	3 ^{eme} perte (%)
PANI ES6 25 0	18.5	01	5.7
PANI ES6 25 2	6.5	13.1	5.7
PANI ES6 25 3	7	13.0	6.9
PANI ES6 25 4	5	14.2	4.6
PANI ES6 25 6	23	14.9	-
PANI ES6 80 1	8.2	5.0	5.1
PANI ES6 80 2	11.6	12.1	8.9
PANI ES6 80 3	9.7	12.0	8.8
PANI ES6 80 4	25	6.5	5.8
PANI ES6 80 6	24	13.8	-

IV.3.1.6 Caractérisation par DSC

Les thermogrammes DSC de la PANI ES 25 4 et ES 80 (figure VI-46-47), présentent le même profil que la PANI, deux pics endothermiques à 140°C et 319°C attribués respectivement à l'évaporation de l'eau adsorbée et au départ des protons dopants. L'observation d'un échantillon en courbe de refroidissement ne montre pas de phénomène de transition vitreuse.

Ces résultats confirment ceux des caractérisations précédentes qui ne montrent pas d'altération de la structure chimique ou cristallographique de la PANI après quatre mois d'immersion dans l'acide sulfurique 5M.

.....

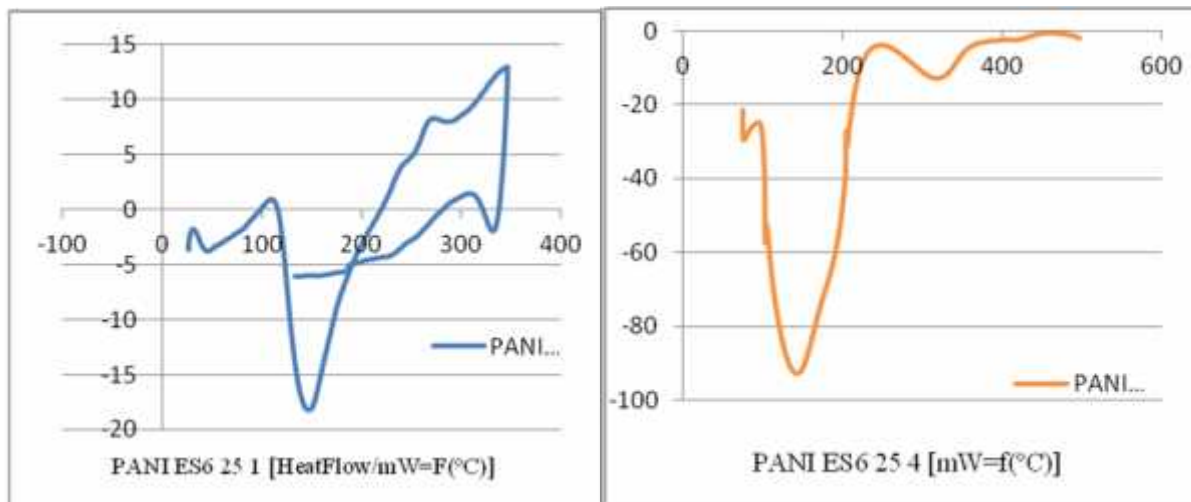


Figure IV-46 Thermogrammes DSC de la PANI ES6 25.

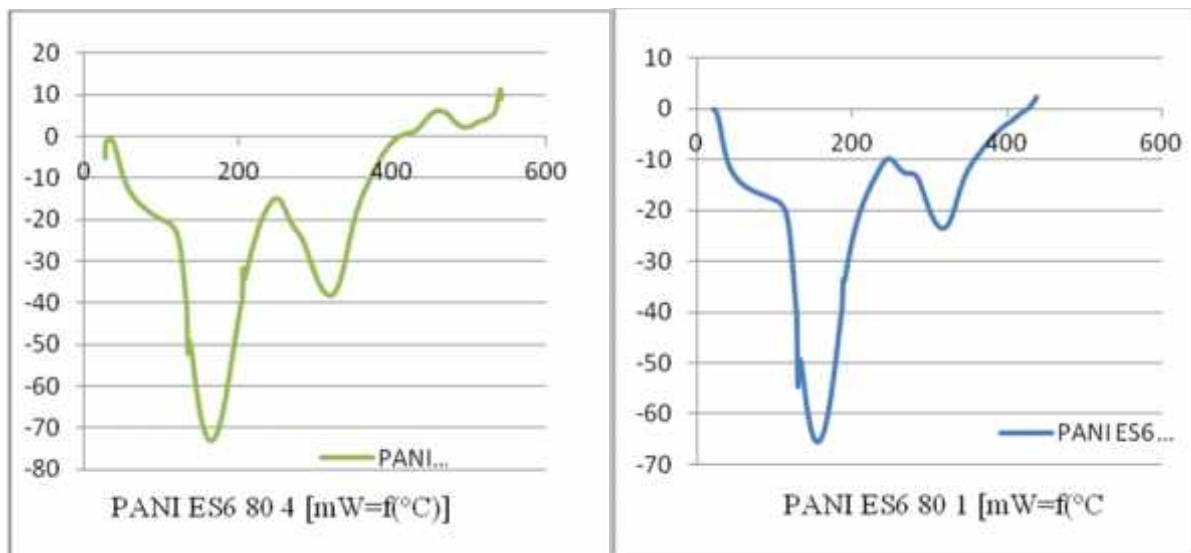


Figure IV-47 Thermogramme DSC de la PANI ES6 80.

IV.3.1.7 Comportement thermique en fonction du temps

La stabilité thermique de la PANI est importante, ce point est mentionné en lien avec l'étude de son comportement en milieux agressifs en raison de ses domaines d'application de plus en plus large et qui exigent des performances de plus en plus élevées.

Afin de suivre l'effet de la température sur les matériaux synthétisés, nous les avons soumis à un vieillissement thermique accéléré à une température fixe soit 265°C pendant 10 heures (Figure IV-48).

Nous avons enregistré les pertes de masse en fonction du temps sous atmosphère inerte (d'azote), sous azote on note uniquement une petite perte due à l'élimination de l'eau hygroscopique, la masse de la PANI ES reste stable pendant les 10h d'observation. Sous air, on remarque une perte de 10% au bout de 10 heures, due à l'oxydation dans l'air à cette température.

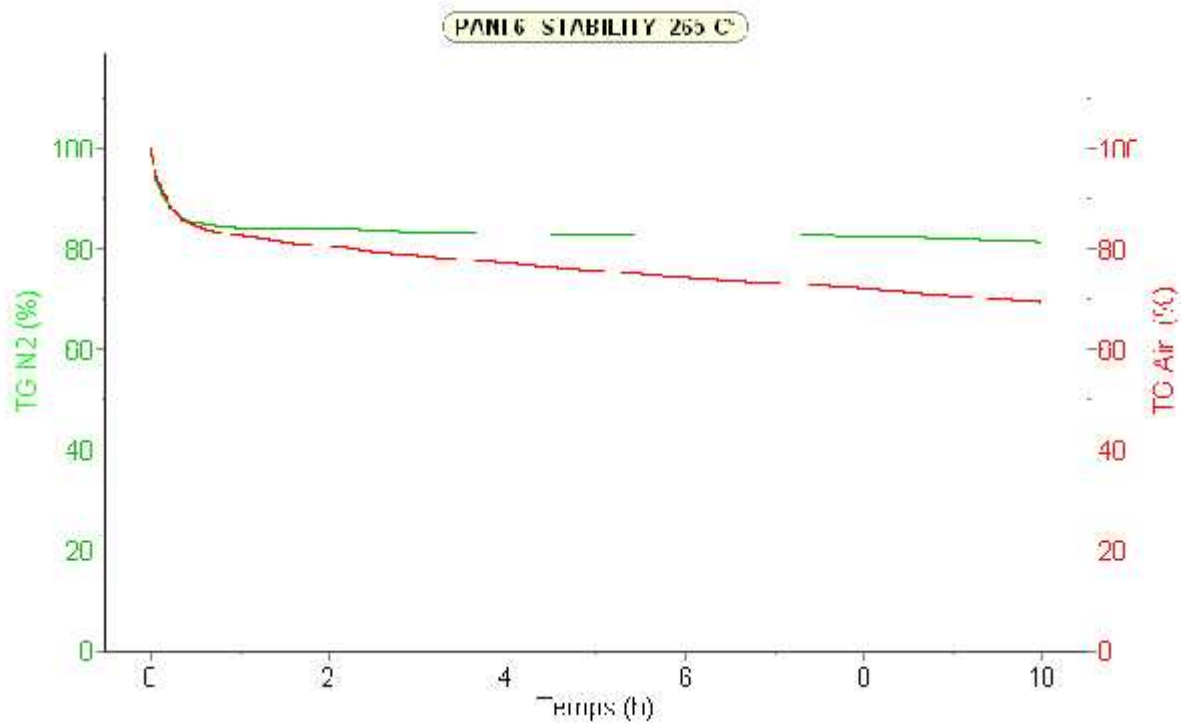


Figure IV-48 Evolution de la masse de la PANI ES en fonction du temps à 265 °C.

Conclusion :

D'après les analyses thermoscopiques obtenu nous concluons que la PANI ES montre une stabilité structurelle et thermique durant les 6 mois de détérioration sous acides forts à haute température.

IV.3.2 PANI en milieu fortement basique

Nous testons le comportement de la PANI en milieu fortement basique comme milieu corrosif, 3g de PANI EB sont immergés dans 30 ml d'une solution concentrée 9M de KOH dans les conditions décrites dans le tableau IV-9 :

Tableau IV-9 Conditions de dégradation des échantillons synthétisés,
 $M_{\text{PANI EB}} = 3\text{g}$, $V_{\text{sol KOH}} = 30\text{ ml}$

	Période de dégradation (mois)	Température de dégradation	Masse après dégradation
PANIEB 6.1.25	1	25°C	2.80g
PANIEB 6.2.25	2	25°C	2.65g
PANIEB 6.3.25	3	25°C	2.59g
PANIEB 6.4.25	4	25°C	2.57g
PANIEB 6.6.25	6	25°C	2.52g
PANIEB 6.1.80	1	80°C	2.71g
PANIEB 6.2.80	2	80°C	2.62g
PANIEB 6.3.80	3	80°C	2.58g
PANIEB 6.4.80	4	80°C	2.54g
PANIEB 6.6.80	6	80°C	2.50g

Les résultats des pesées du tableau IV-9 présentent une stabilité de masse au cours de dégradation. La perte maximale est de 16%, elle correspond à l'élimination des dimères et trimères car la fraction soluble lors du lavage par l'acétone de la PANI EB est analysé par GPC et UV, ce qui donne une faible masse moyenne M_n [50] et une faible absorbance UV rapporté sur la figure IV-50.

IV.3.2.1 Caractérisation par spectroscopie UV

Des échantillons de PANI EB préalablement vieillis entre un et six mois dans KOH 9 M sont dissouts dans le N,N-dimethyl formamide (DMF) puis caractérisés par spectroscopie UV-visible. Les spectres obtenus (figure IV-49) présentent un effet hypsochromme marqué de la bande d'absorption initialement située à 613 nm, elle se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes (600 nm et 570 nm) pour les deux échantillons vieillis à six mois (25 et 80°C). Cette bande correspond à la transition des électrons de l'orbitale (HOMO) du système benzoïde à l'orbitale (LUMO) du système quinoïde. La position du λ_{max} de cette transition évolue vers le bleu traduisant l'obtention de chaînes polymériques plus courtes et déprotonée [26]. Nous remarquons que l'effet de la base forte sur la PANI EB n'est visible qu'à partir de six mois

d'immersion. La scission des chaines est plus importante quand la température augmente, le déplacement de la bande d'absorption est plus évident à 80°C.

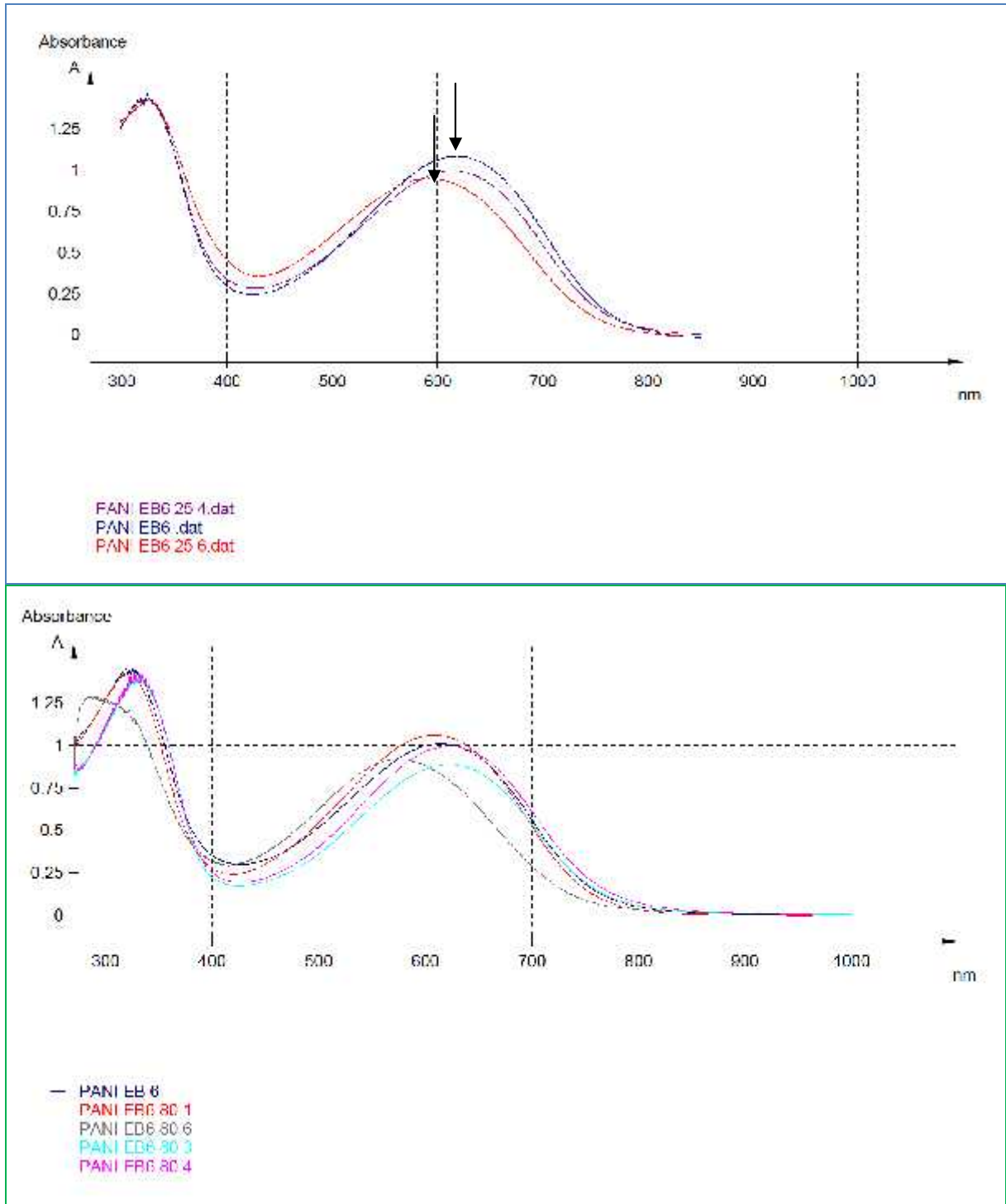


Figure IV-49 Spectres UV-visible de la PANI EB mis dans un milieu basique à différents périodes

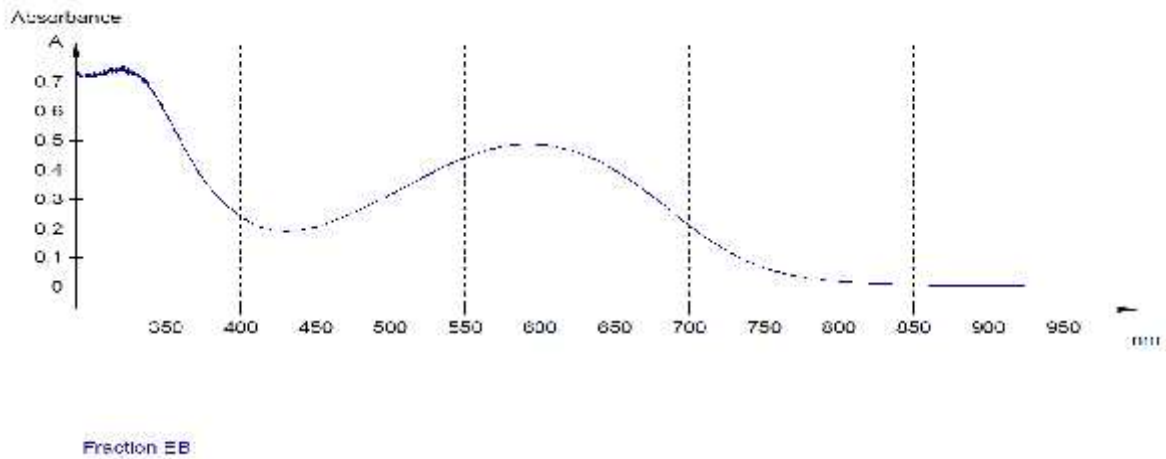


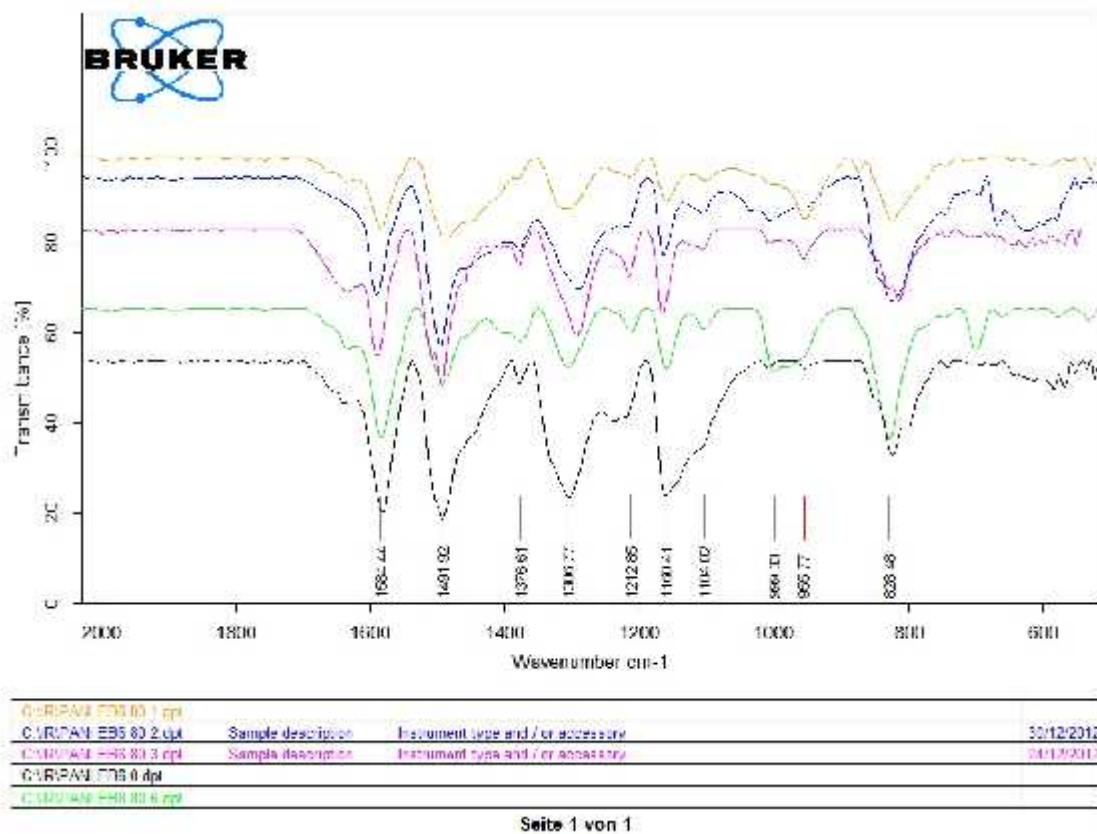
Figure IV-50 Spectres UV de la fraction soluble de la PANI EB.

IV.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie IR

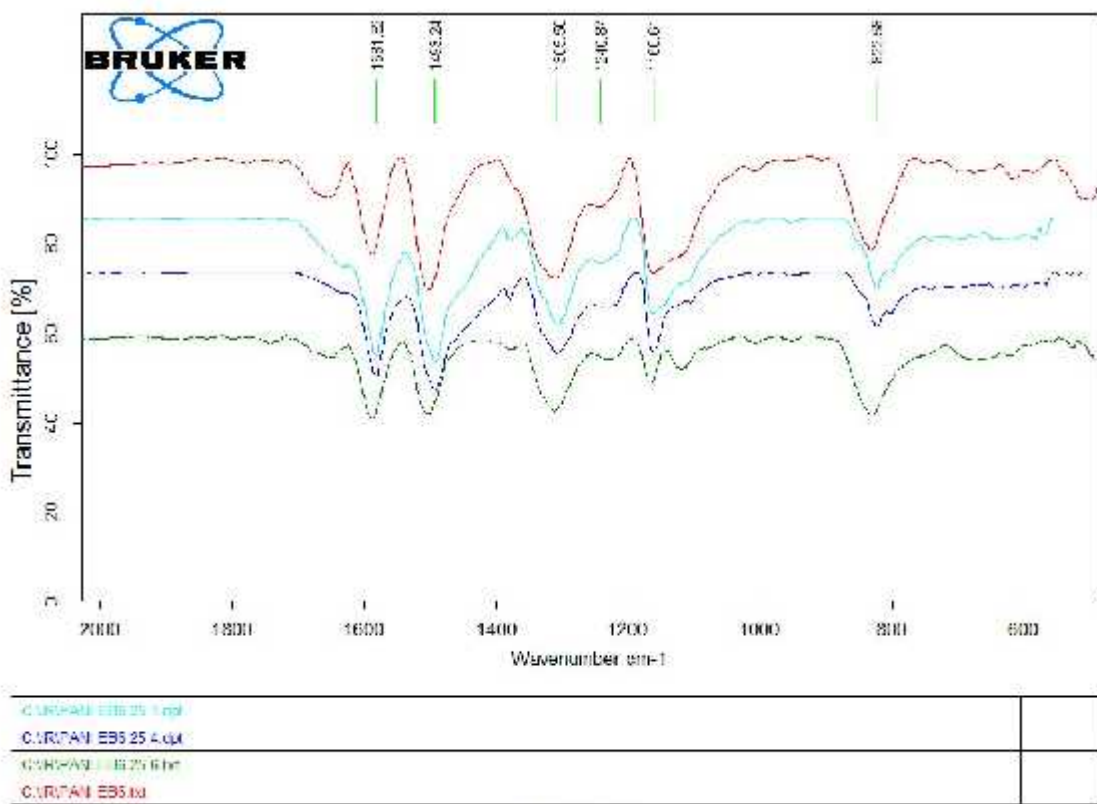
Les changements des spectres de FTIR après l'exposition au milieu alcalin: les PANI ES se déprotonnent graduellement selon la concentration de la base utilisé. La déprotonation de la PANI devient complète après une longue exposition (6 mois) dans le KOH 9M.

Les spectres montrent la présence bandes d'absorption, typiques de la PANI EB (figure IV-51). Telque les deux sommets intenses à 1581 cm^{-1} et 1493 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde.

Conclusion : Aucune dégradation marquée de la structure moléculaire n'a été mentionnée par les spectres IR, ce qui confirmé les résultats obtenus par la spectroscopie UV. Nous pouvons conclure que la PANI EB ne subi aucune modification structurale quand elle est exposée à un milieu fortement basique.



Seite 1 von 1



Seite 1 von 1

IV.3.
2.3

Figure IV-51 Spectre FTIR de la PANI EB mis dans un milieu alcalin a déférents périodes.

Caractérisation par MEB

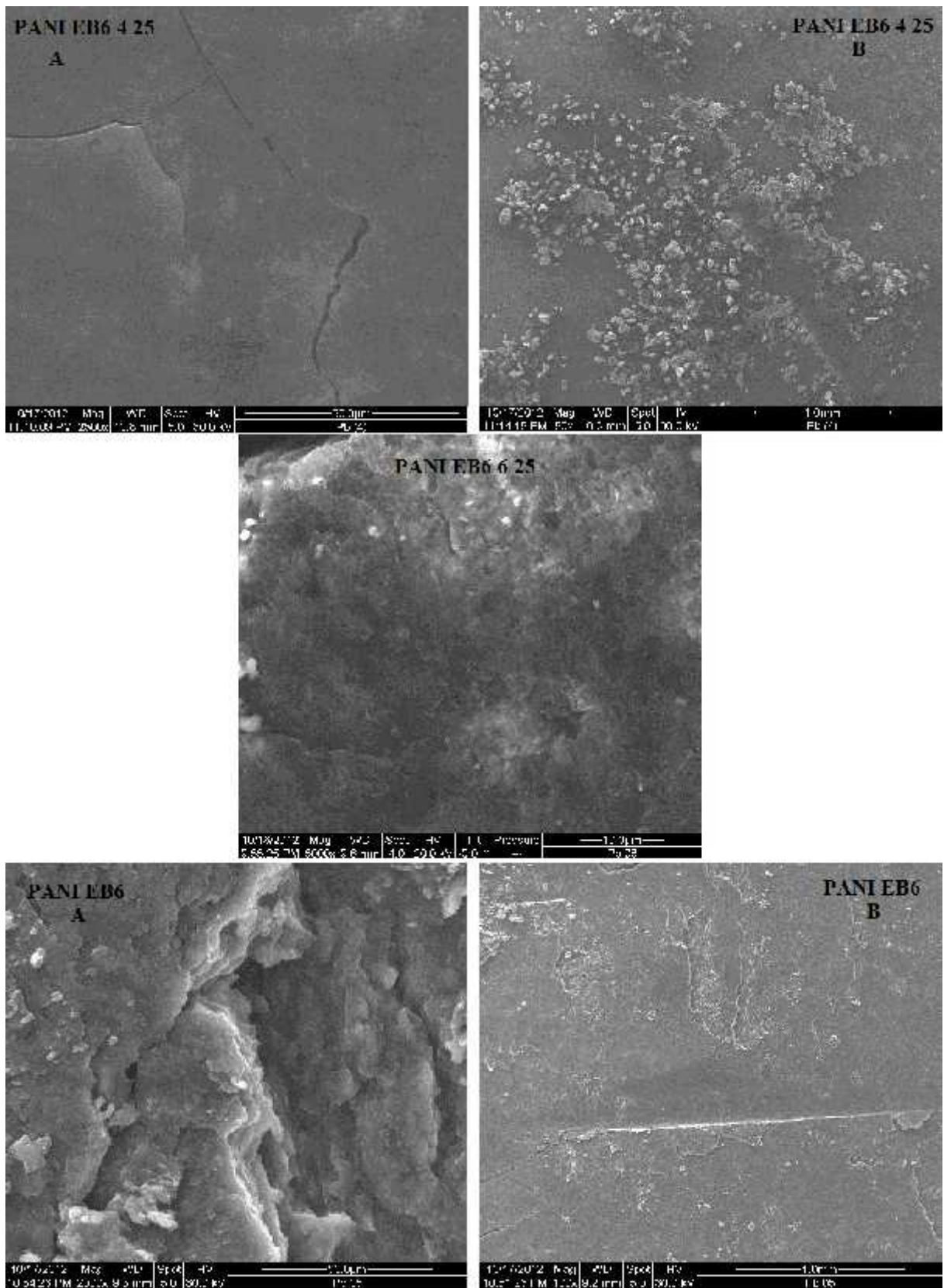


Figure IV-52 Micrographe électronique a balayage de la PANI EB6, PANI EB6.4.25 et la PANI EB6.6.25.

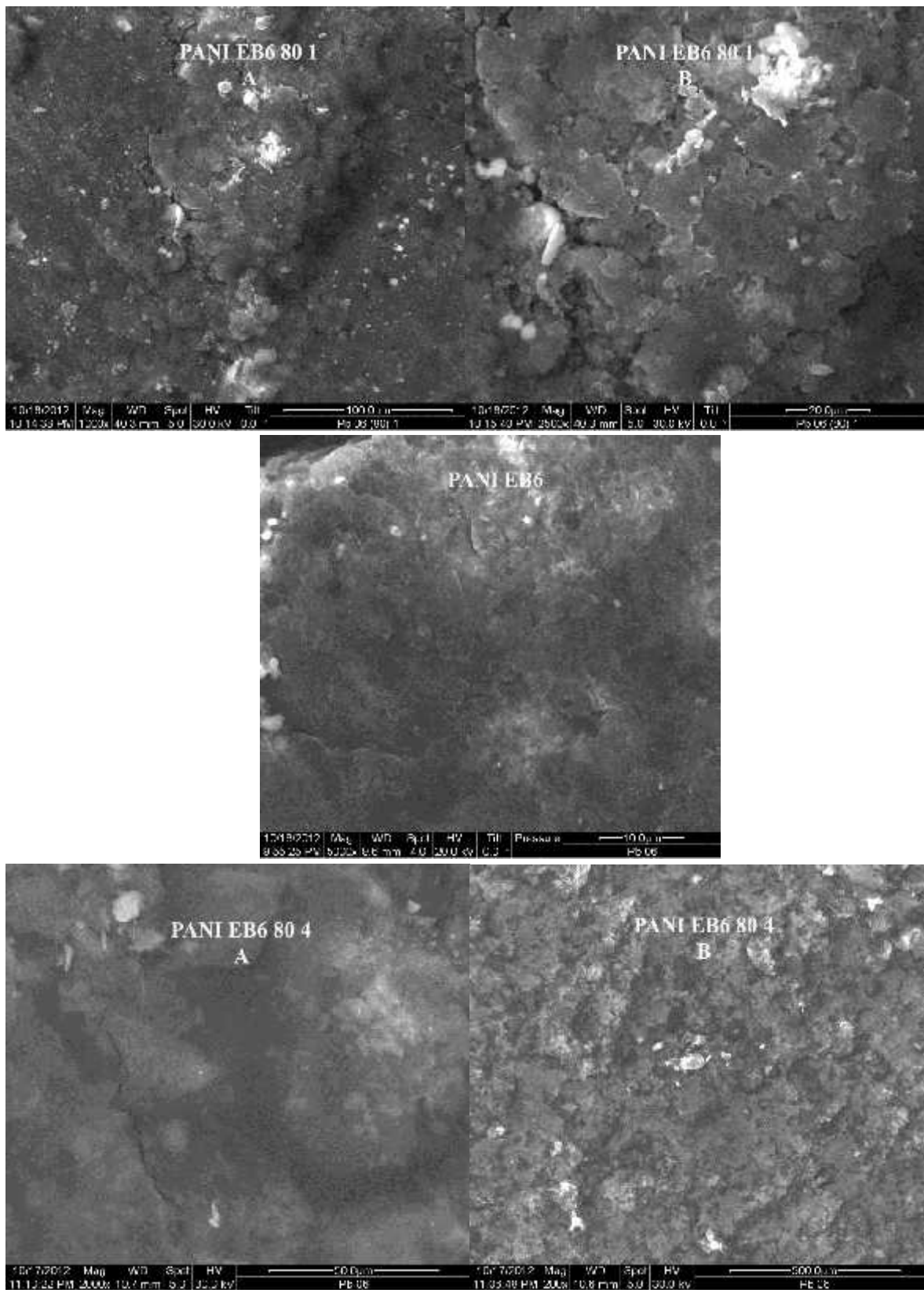


Figure IV-53 Micrographe électronique a balayage de la PANI EB6 80 1 et la PANI ES6 80 4.

Les figures IV-52 et IV-53 représentent la topographie des surfaces des échantillons observée par microscopie électronique à balayage (MEB), nous ne remarquons aucune modification superficielle des échantillons, les micrographes sont typiques des polyanilines

.....
quelque soient la durée et la température de vieillissement.

IV.3.2.4 Caractérisation par AFM

Les figures IV-54 montrent les micrographes AFM des échantillons PANI ES6 80 4 et PANI ES6 25 4 (dimension : $5 \times 5 \mu\text{m}$, résolution de 512 pixels). Ils montrent clairement que l'état topographique de surface de la PANI EB ne subit aucune altération en fonction du temps d'immersion ou de la température dans une base forte.

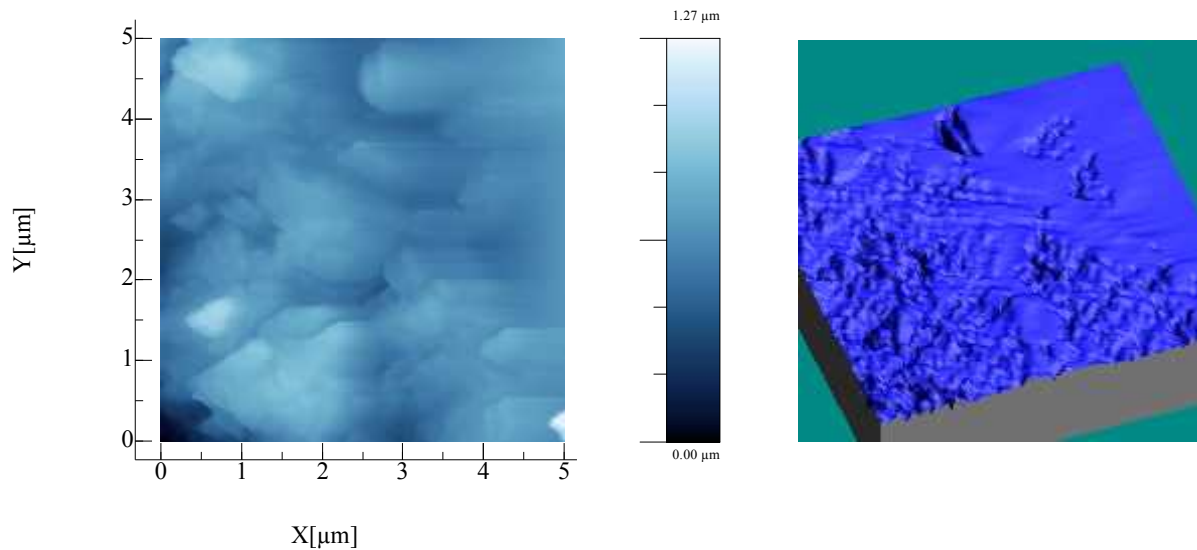
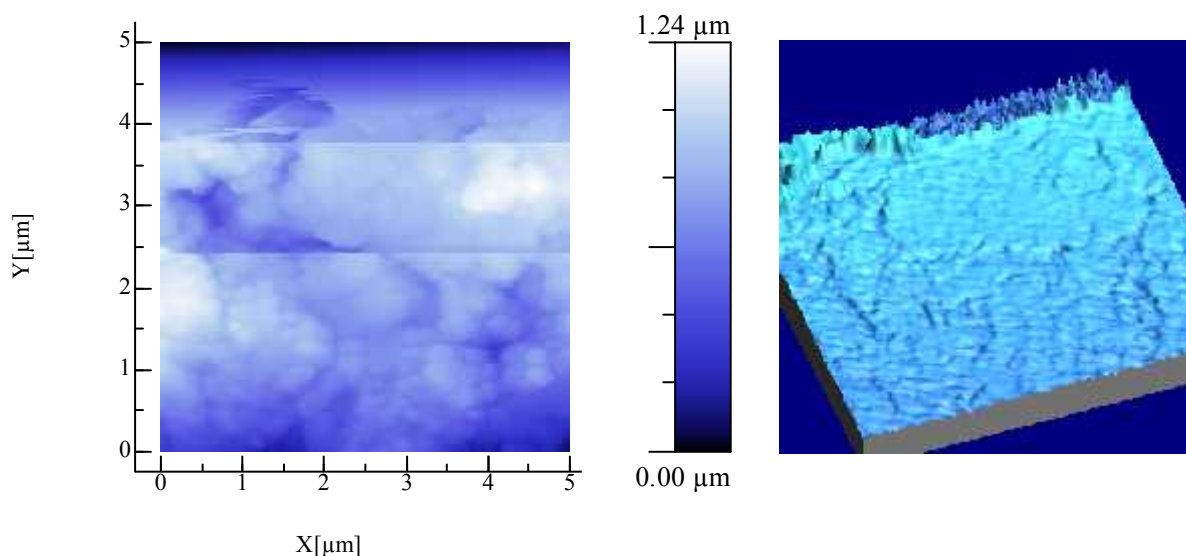


Figure IV-54-a Micrographes à force atomique de la PANI EB6 25 4 (résolution de 512p)

- A gauche : image en 2D (x, y), profondeur $Z = 1.27 \mu\text{m}$.
- A droite : image en 3D.



.....
Figure IV-54-b Micrographes à force atomique de la PANI EB6 80 4 (résolution : 512p)

- A gauche : image en 2D (x, y), profondeur $Z = 1.24 \mu\text{m}$ (Height Sensor).

La rugosité moyenne RMS des deux échantillons (figures IV-56-a et IV-56-b) est comparable à celle de la PANI EB6, ce qui confirme que même à l'échelle micrométrique les échantillons ne sont pas érodés.

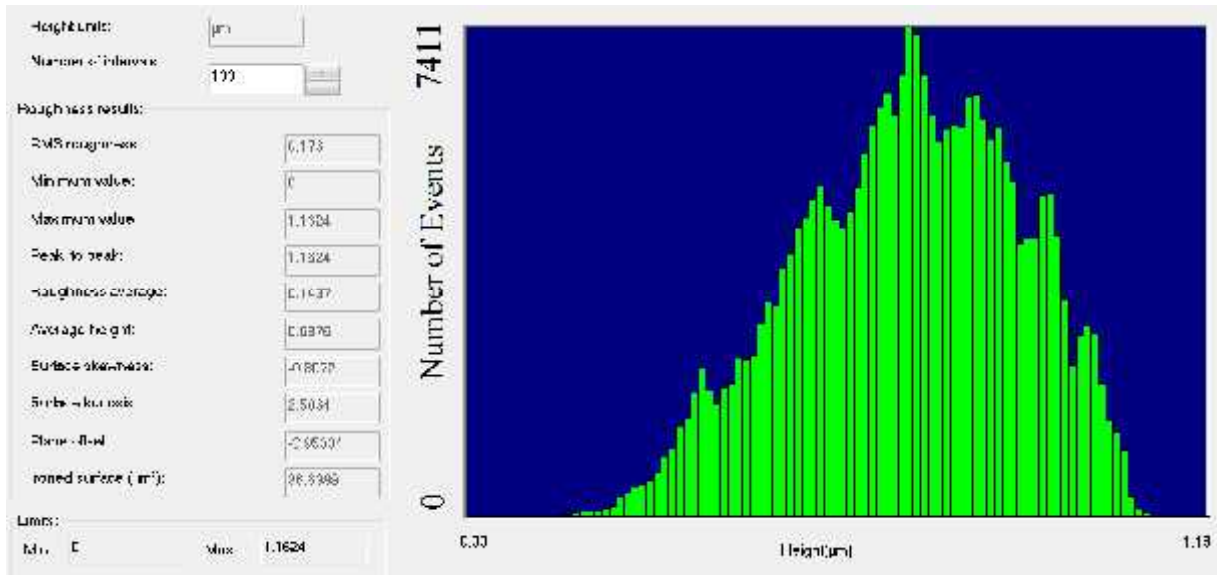


Figure IV-54 RMS de la PANI EB6.

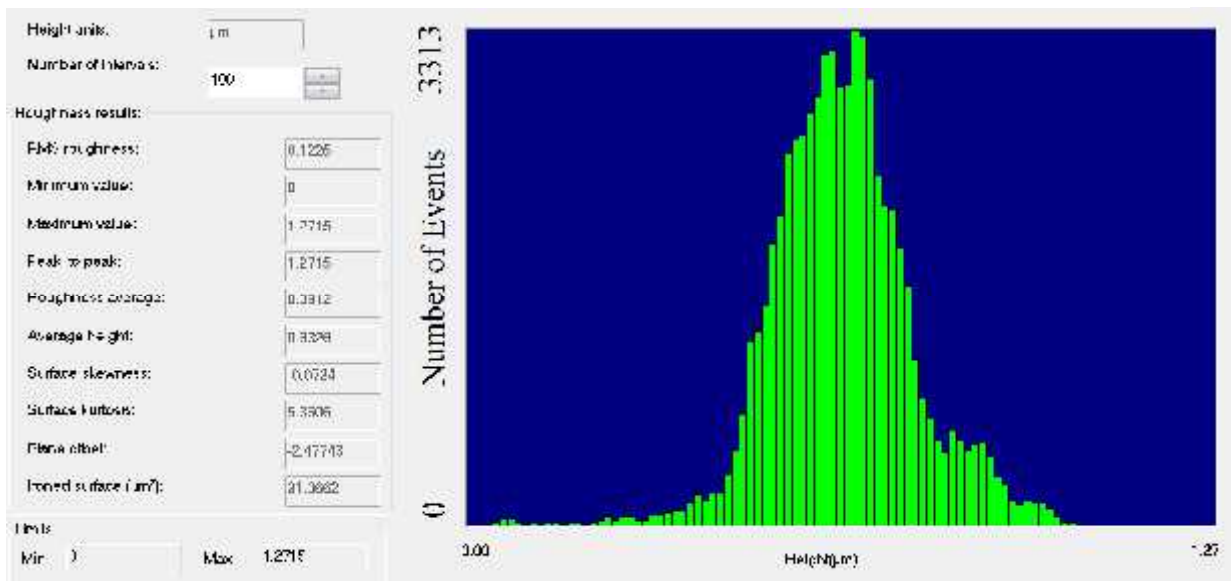


Figure IV-56-a RMS de la PANI EB6 25 4.

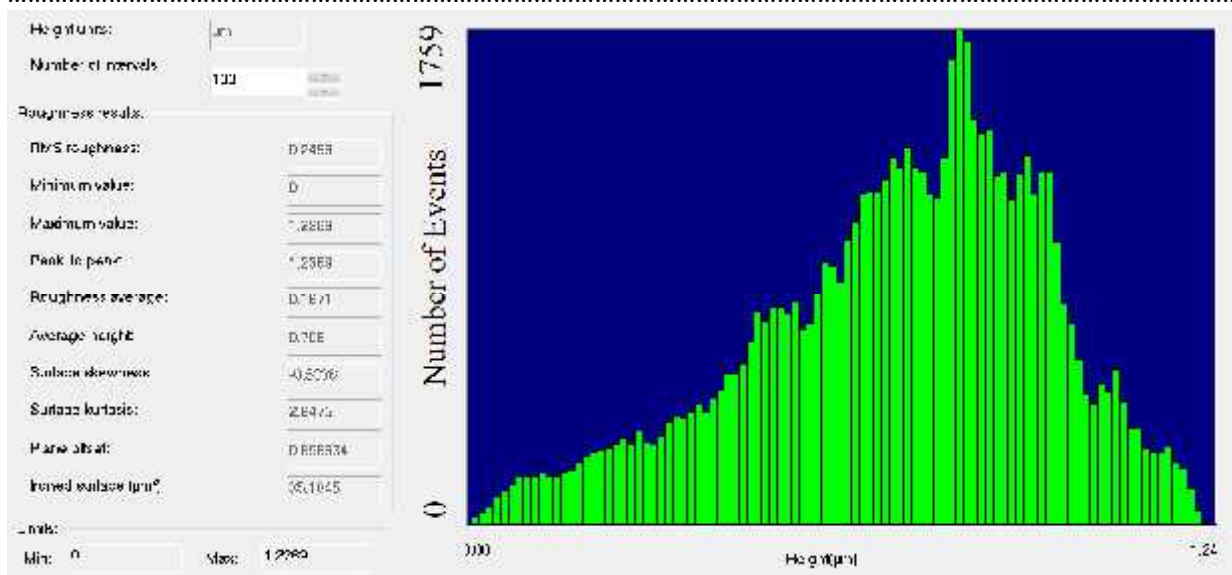


Figure IV-56-b RMS de la PANI EB6 80 4.

XII.3.2.5 Analyse par ATG-ATD

L'analyse thermogravimétrique ATG des PANI EB pour différentes périodes d'immersion dans KOH 9M est représentée dans la figure IV-57. Les thermogrammes présentent la même allure.

Les thermogrammes TG des échantillons PANI EB (25.1, 25.4), (80.1-3) présentent le même profil en escalier à trois paliers et ne montrent aucune modification dans les plages de températures ou ont lieu les accidents thermiques. Les échantillons PANI EB 80.4 et 80.6 montrent un comportement singulier. Le premier exhibe un quatrième palier à partir de 650°C et le deuxième uniquement deux, la perte de poids du 2^{ème} palier est lente et importante et commence à partir de 250°C pour s'arrêter à 550°C. Ce phénomène serait dû à la vitesse de chauffage qui est un peu réduite (par rapport aux autres échantillons), cas du deux paliers ne sont pas distincts mais fusionnée. Pour le premier échantillon le dernier palier se divise en deux parties, quand la vitesse est plus rapide ($v=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Le tableau IV-10 résume les valeurs des pertes de masse pour les échantillons étudiés.

Les analyses thermiques différentielles ATD de la PANI EB6 80 et PANI EB 6 25 montrent le même phénomène endothermique entre 415°C et 575°C centré à 455, accident associé à la décomposition des PANI EB.

Tableau IV-10 Les pertes a différents paliers pour des échantillons vieillis en KOH (9M).

Polymère	1^{er} perte (%)	2^{eme} perte (%)
PANI EB6	5.1	17.7
PANI EB6 25 1	7.5	18.6
PANI EB6 25 4	9.5	23.8
PANI EB6 80 1	5.1	20.9
PANI EB6 80 2	5.2	18.1
PANI EB6 80 3	-	19.9
PANI EB6 80 4	5	19
PANI EB6 80 6	6.9	-

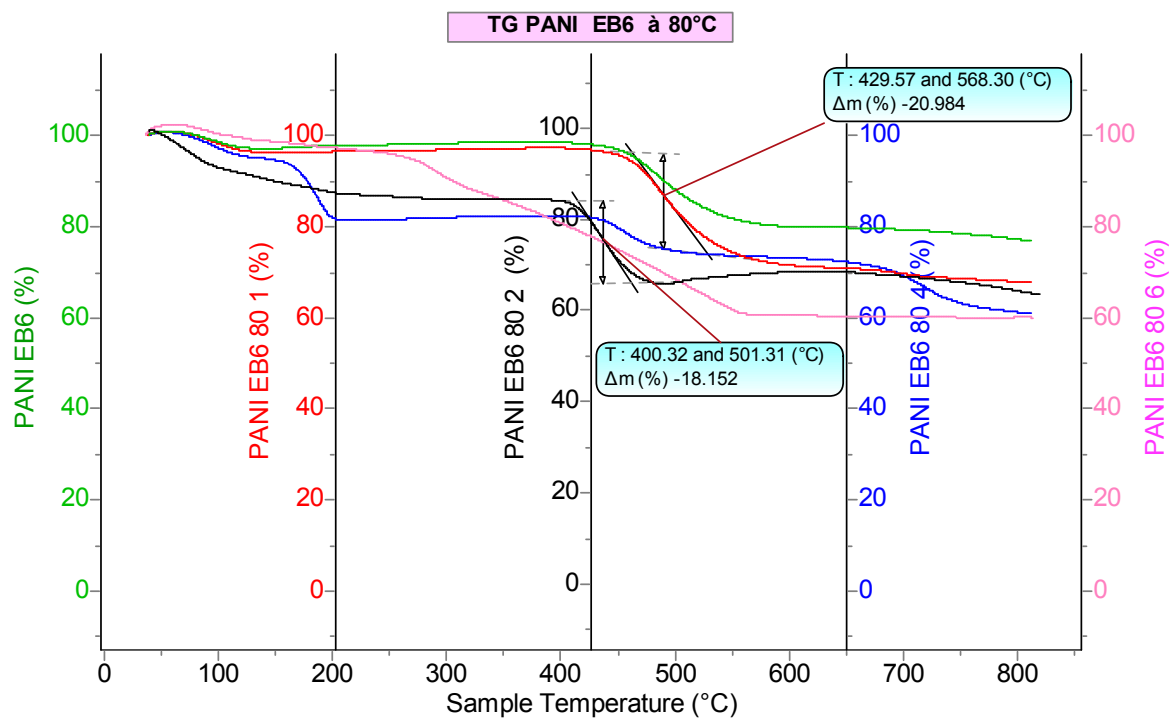
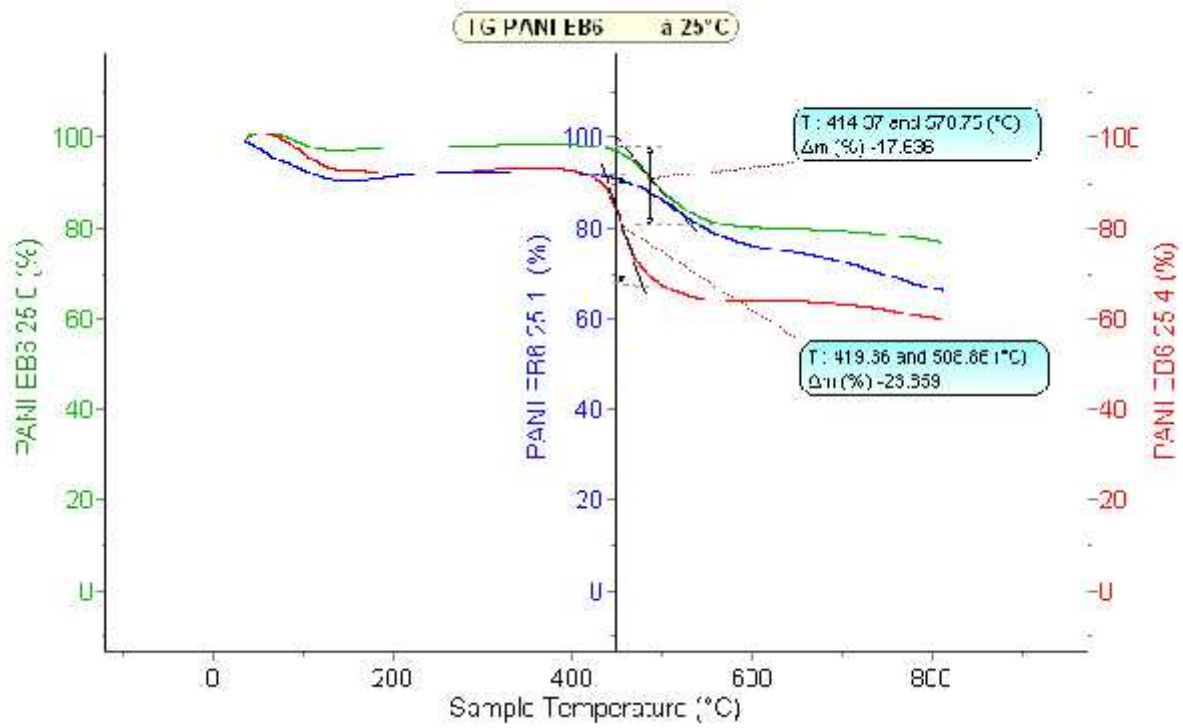


Figure IV-57 Thermogrammes ATG de la PANI EB immergée dans KOH 9M.

XII.3.2.6 Caractérisation par DSC

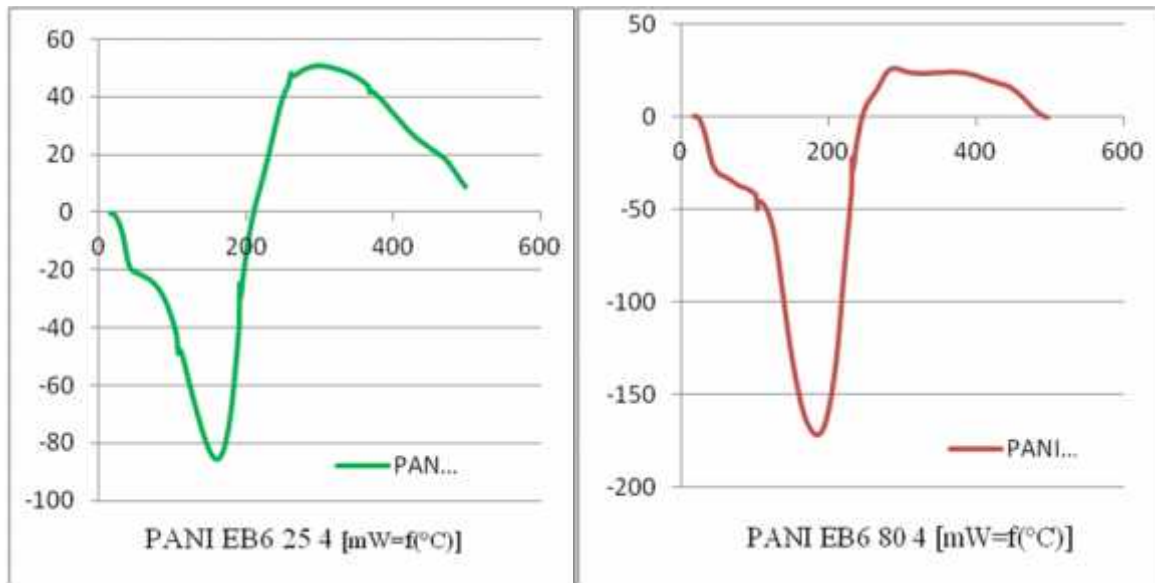


Figure IV-58 Thermogramme DSC de la PANI EB à quatre mois d'exposition au KOH 9M.

La figure IV-58 montre les thermogrammes DSC des échantillons PANI EB 25 4 et PANI EB6 80 4 qui exhibent un pic endothermique intense à 188°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée [56]. La réticulation des chaînes de la PANI EB a lieu vers 250 °C suivie de la décomposition du matériau à partir de 320°C.

Les deux polymères montrent la même stabilité thermique que l'échantillon de départ

IV.3.2.7 Comportement thermique en fonction du temps

Pour vérifier le comportement des échantillons dans le temps quand ils sont soumis à des températures importantes nous les avons exposés à un vieillissement thermique de 10 jours à des températures de 265 et 420 °C sous atmosphère d'azote et à l'air libre.

Nous avons mesuré leurs pertes de masse en fonction du temps pour les deux expériences, la première se fait sous atmosphère inerte (N₂) mais la deuxième à l'air libre. A 265 °C, on n'enregistre que le départ l'eau adsorbée qui se fait progressivement pour tous les échantillons. La perte est plus conséquente pour la PANI EB à 420°C sous air (Figure IV-59). A haute température cet échantillon réagit très brutalement au bout de deux heures il se décompose complètement confirmant les résultats de l'ATG.

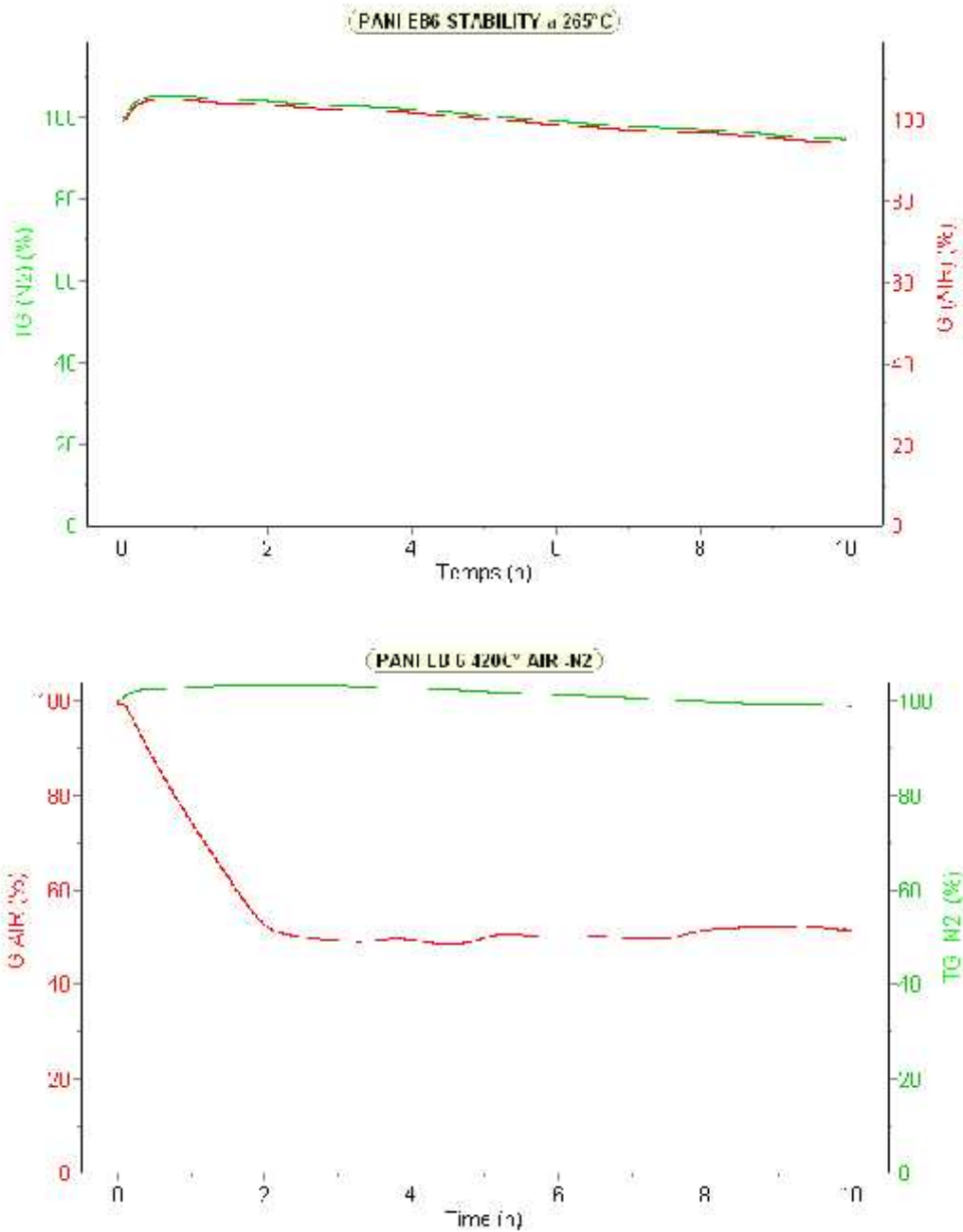


Figure IV-59 Evolution de la masse en fonction du temps à température fixe de la PANI EB a 265 et 420°C.

- **Conclusion**

La dégradation de la PANI EB dans des solutions fortement basiques n'a montré aucune modification structurale ou chimique quelque soit la température.

IV- 3.3 Nanocomposites en milieu fortement acide

3 g de l'échantillon NanoPANI6 sont immergés dans une solution 5M HCl pour des durées allant de un à six mois pour deux températures choisies, 25 et 80°C. Les masses des produits soumis au vieillissement sont reportées dans le tableau IV-11 :

Tableau IV-11 Evolution des masses des échantillons de Nanocomposites après vieillissement
m=3g, Vsol HCl 5M=30ml

	Période de dégradation	Température de dégradation	Masse après dégradation	Perte de masse en %
NanoPANI6.1.2 5	1 mois	25°C	2,85	5,00
NanoPANI6.2.2 5	2 mois	25°C	2,77g	7,67
NanoPANI6.3.2 5	3 mois	25°C	2,71g	9,67
NanoPANI6.4.2 5	4 mois	25°C	2,65g	11,67
NanoPANI6.6.2 5	6 mois	25°C	2,60g	13,33
NanoPANI6.1.8 0	1 mois	80°C	2,75g	8,33
NanoPANI6.2.8 0	2 mois	80°C	2,65g	11,67
NanoPANI6.3.8 0	3 mois	80°C	2,60g	13,33
NanoPANI6.4.8 0	4 mois	80°C	2,59g	13,67
NanoPANI6.6.8 0	6mois	80°C	2,56g	14,67

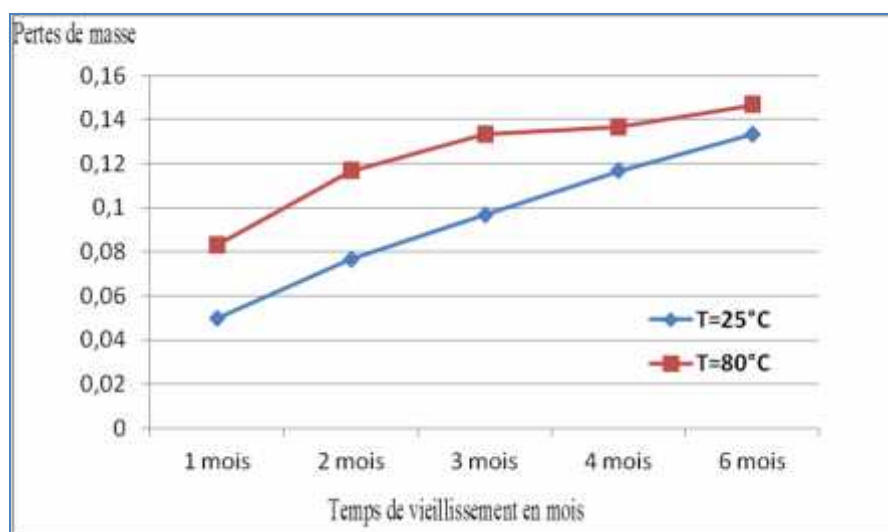
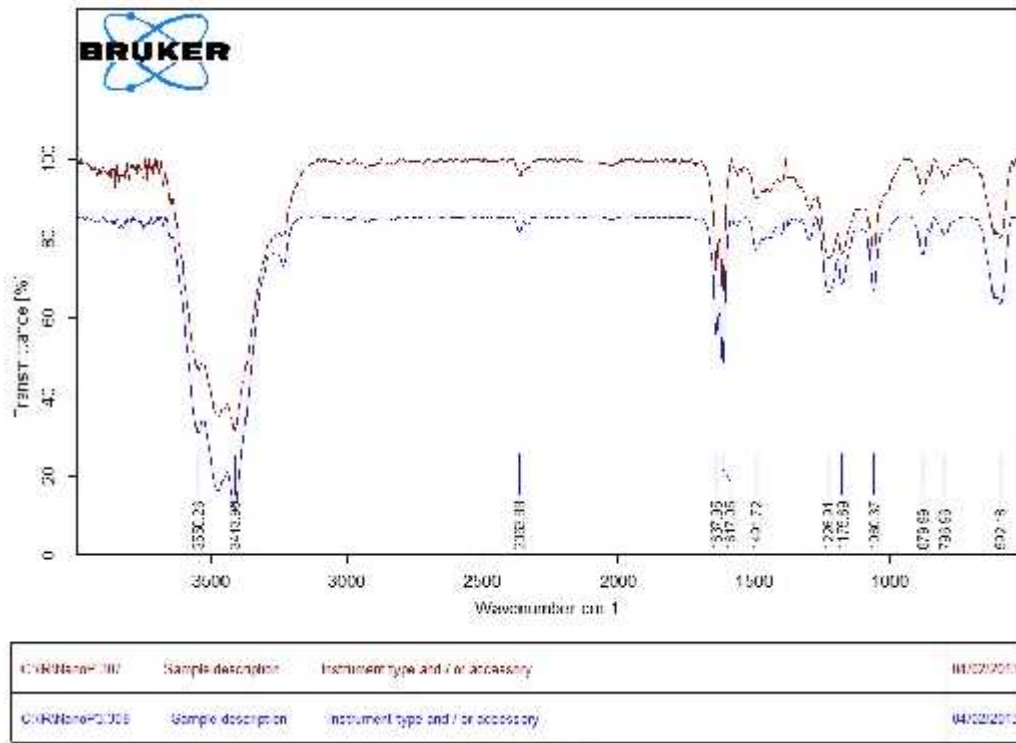


Figure IV-60 Pertes de masse en % fonction du temps de vieillissement.

Nous remarquons que la perte de masse augmente avec le temps de séjour dans la solution acide, le phénomène est plus rapide à 25°C mais quantitativement plus important à 80°C. Nous

remarquons également que cette perte de masse était plus importante dans le cas de la PANI ES vieillie dans les mêmes conditions, cette différence est en moyenne de 2 à 3%. Nous concluons que la présence de l'argile diminue le départ des oligomères et préserve donc l'échantillon des effets corrosifs des solutions acides.

IV.3.3.1 Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par spectroscopie IR



Les spectres infrarouges (Figure IV-61) ne montrent aucun changement après une im

Figure IV-61-a Spectre FTIR du nanocomposite NanoPANI6 sous milieu acide durant 3 mois. me
rsion de l'échantillon pendant 3 mois en milieu acide.

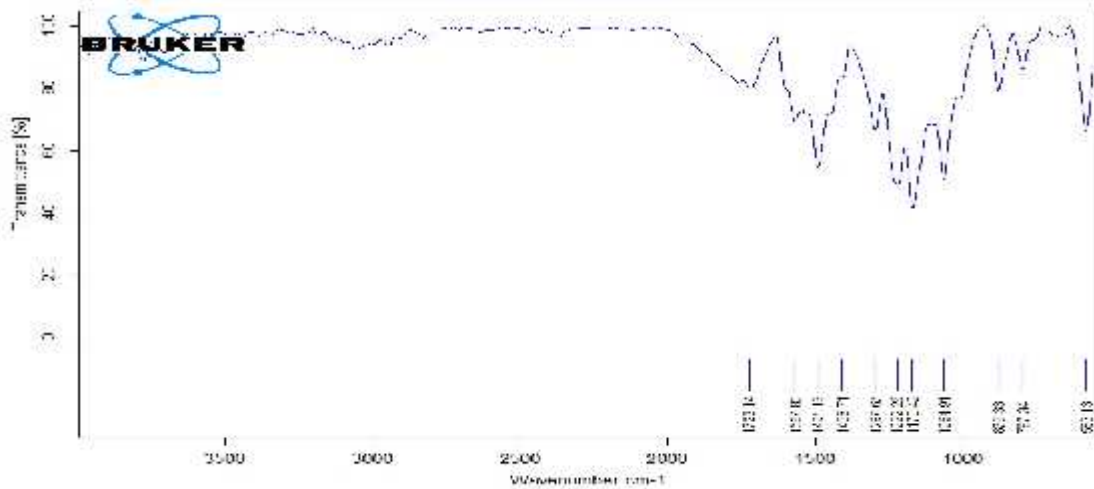


Figure IV-61-b Spectre FTIR du NanoPANI6 sous milieu acide a une température de 80°C pendant 3mois.

IV.3.3.2 Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par DRX

Nous remarquons sur le diffractogramme figure IV-62 la disparition du premier pic de diffraction de la montmorillonite organophile, caractéristique de la distance interfoliaire (d_{001}), les feuillets ne montrent plus d'organisation cristalline, la distance interfoliaire devient supérieure à celle mesurable par diffraction des rayons X. Les feuillets d'argile sont individualisés et se dispersent dans la matrice et, de ce fait, l'échantillon possède une structure exfoliée [56].

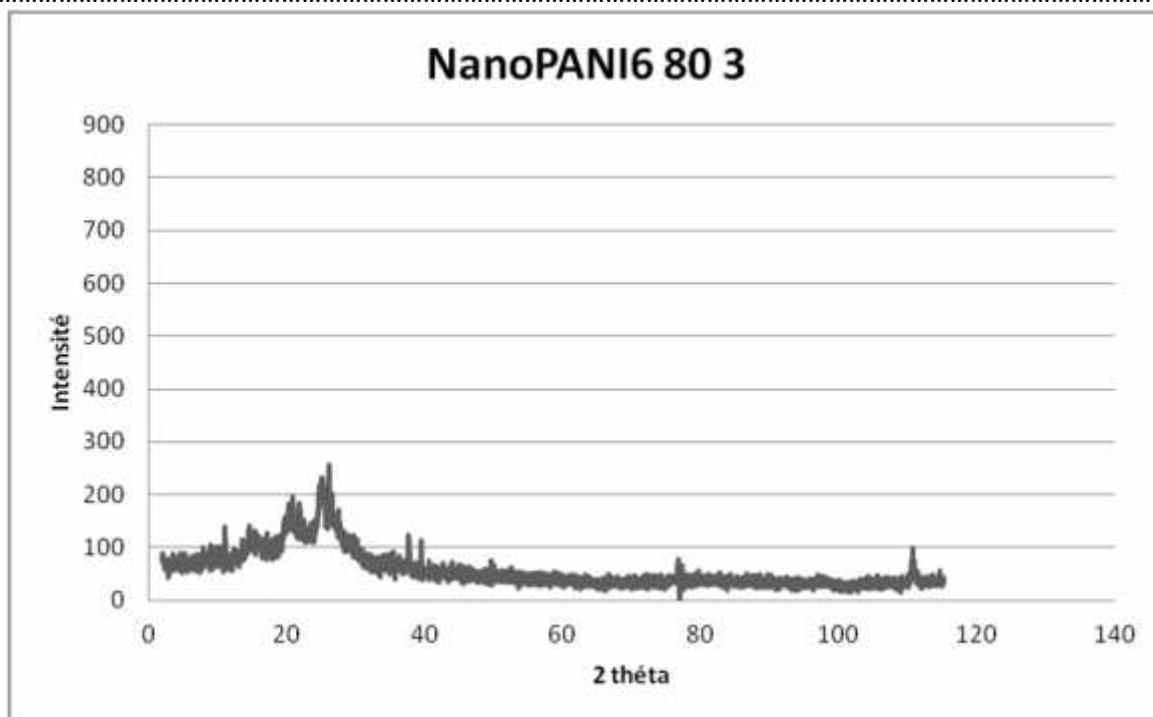


Figure IV-62-a Diffractogramme RX du nanocomposite NanoPANI6 80 3

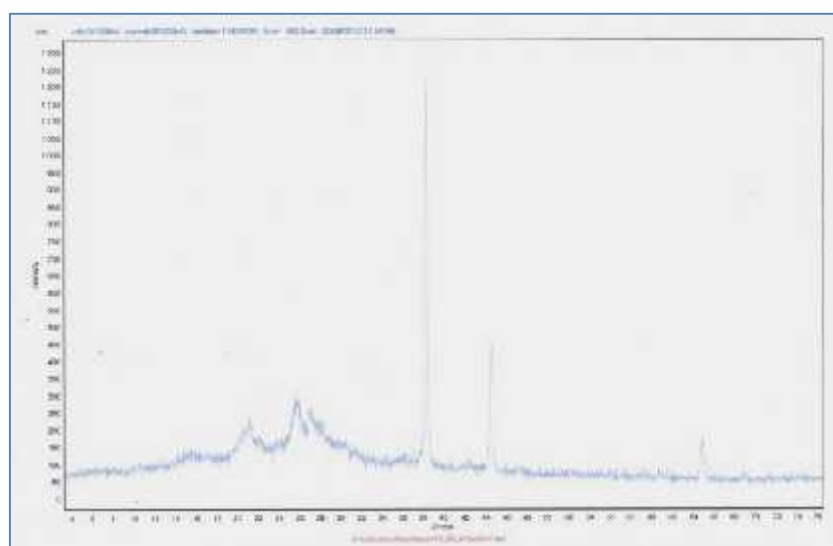


Figure IV-62-b Diffractogramme RX du nanocomposite NanoPANI6 25 3

IV.3.3.3 Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par AFM

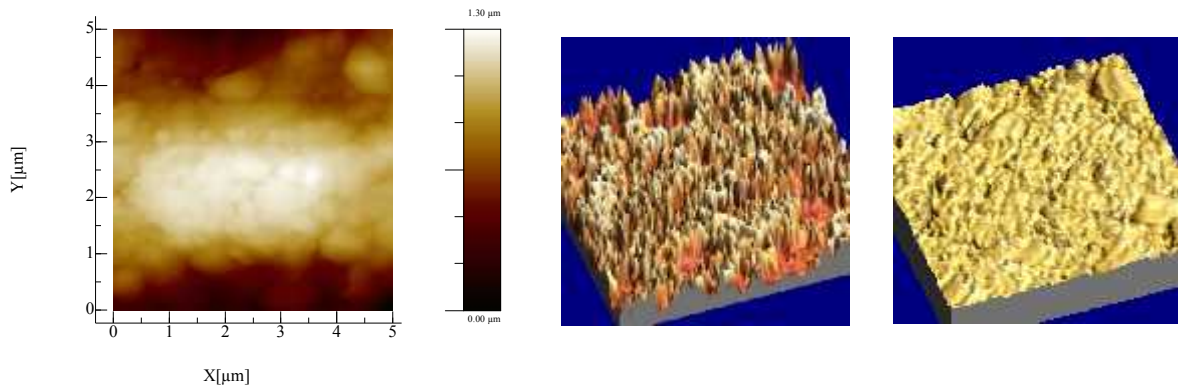


Figure IV-63-a Micrographe à force atomique du nanocomposite NanoPANI6 à une résolution de 512p

- A gauche : image en 2D (x, y) et la profondeur $Z= 1.30\mu\text{m}$.
- A droite : image en 3D.
- Au milieu : image en 3D en mode phase.

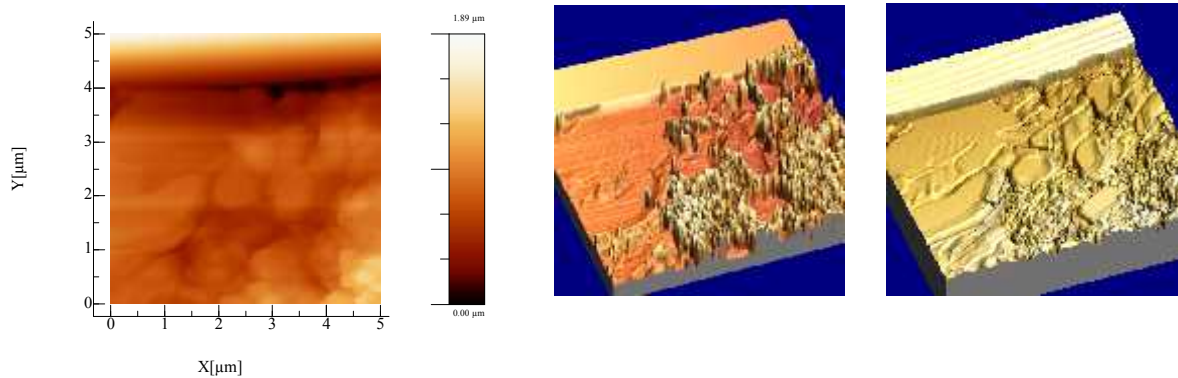


Figure IV-63-b Micrographe à force atomique du nanocomposite NanoPANI6 25 4 à une résolution de 512p

- A gauche : image en 2D (x, y) et la profondeur $Z= 1.89\mu\text{m}$.
- A droite : image en 3D.
- Au milieu : image en 3D en mode phase.

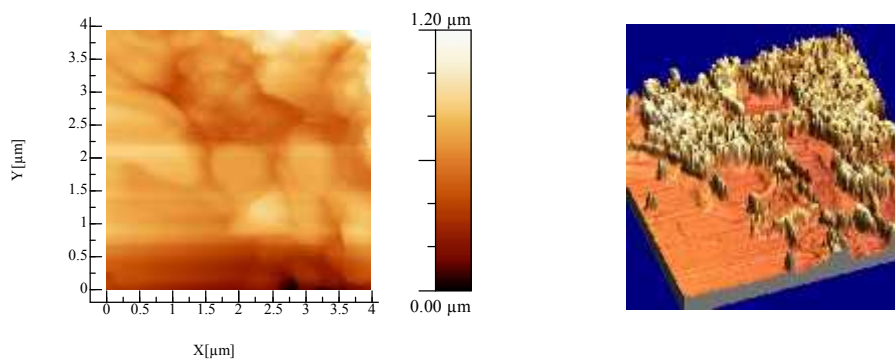


Figure IV-63-c Micrographe à force atomique du nanocomposite PANI6 80 4, résolution : 512 p

- A gauche : image en 2D (x, y) et la profondeur $Z= 1.2\mu\text{m}$.
- A droite : image en 3D en mode phase.

Les figures IV-63 présentent respectivement l'AFM du nanocomposite PANI ES6 synthétisée, du nanocomposite PANI ES6 25 4 et PANI ES6 80 4 dans un plan de $5\times 5\ \mu\text{m}$ avec une résolution de 512 pixels.

Ces micrographes dévoilent nettement l'état géodésique de la surface du Nanocomposite,

.....
l'échantillon NanoPANI6 25 4 montre une faible érosion de l'état de surface tandis que le Nano 80 4 montre une plus grande dégradation de la surface. Même si les DRX ne montrent pas de changements structuraux, l'AFM montre une légère détérioration de l'état de surface en milieu fortement acide.

Les figures IV-64 a, b et c présentent respectivement les rugosités moyennes RMS des nanocomposites PANI ES6, PANI ES6 25 4 et PANI ES6 80 4. L'échantillon corrodé présente une RMS semblable à celle de l'échantillon de départ bien que la distribution ne soit pas la même, on peut, cependant, voir que la surface a été partiellement endommagée. L'échantillon ES6 80 4 montre une RMS bien plus faible confirmant les conclusions obtenues à partir de l'image en 3D, l'état de corrosion est bien plus important dans ce cas là.

Nous concluons donc qu'une attaque acides des nanocomposite n'induit aucun changement dans la structure du matériau mais érode l'état de surface de façon moins importante que dans le cas de la matrice. Il reste à vérifier l'effet de ces modifications sur les propriétés du nanocomposite.

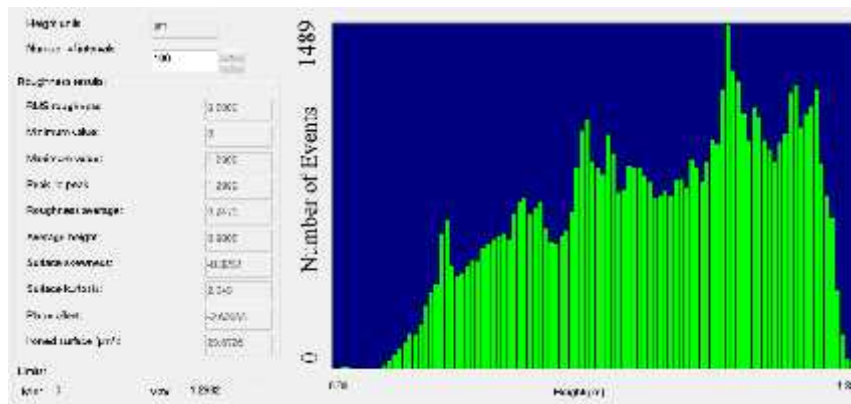


Figure IV-64-a graphe à RMS du micrographe à force atomique du nanocomposite NanoPANI6.

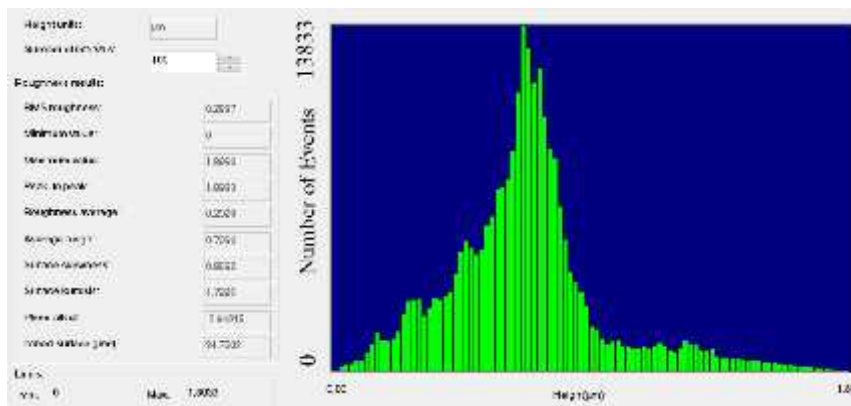


Figure IV-64-b graphe à RMS du micrographe à force atomique du nanocomposite NanoPANI6 25 4.

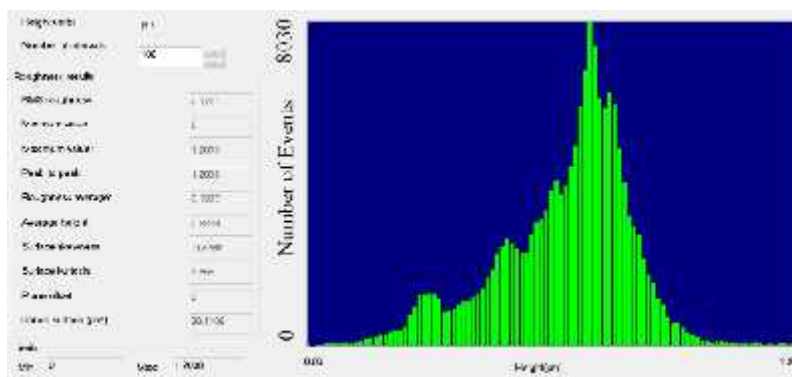


Figure IV-64-c Histogramme d'analyse à rugosité du micrographe à force atomique du nanocomposite PANI6 80 4.

IV.3.3.4 Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par ATG

Le thermogramme TG de l'échantillon PANI6 80 3 (figure IV-65) présente un profil en escalier. Il montre deux pertes de poids, alors que l'échantillon NanoPANI 6 montrait un profil en escalier de trois paliers. Nous observons d'abord, une faible perte de masse graduelle entre 50 et 110 °C résultant au départ de l'eau hygroscopique, elle représente 3% environ du poids initial du produit séché une nuit en étuve à 50°C. Une deuxième perte de masse est enregistrée dans l'intervalle de températures qui s'étant de 255 à 595 °C et représente une perte de poids de 45%. Elle est attribuée à la décomposition de la PANI. Nous remarquons également un décalage de la température de début du premier palier vers les hautes températures.

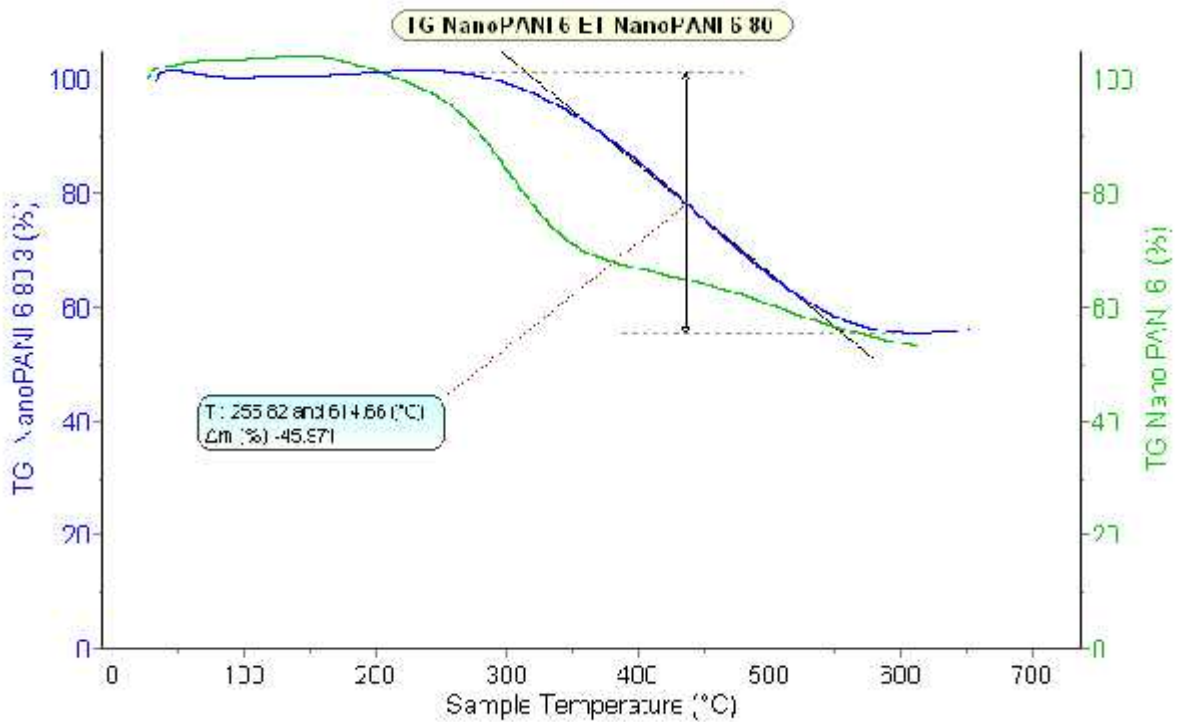


Figure IV -65 Thermogramme ATG du Nanocomposite PANI6 80 3.

IV.3.3.5 Caractérisations de l'échantillon NanoPANI6 par DSC

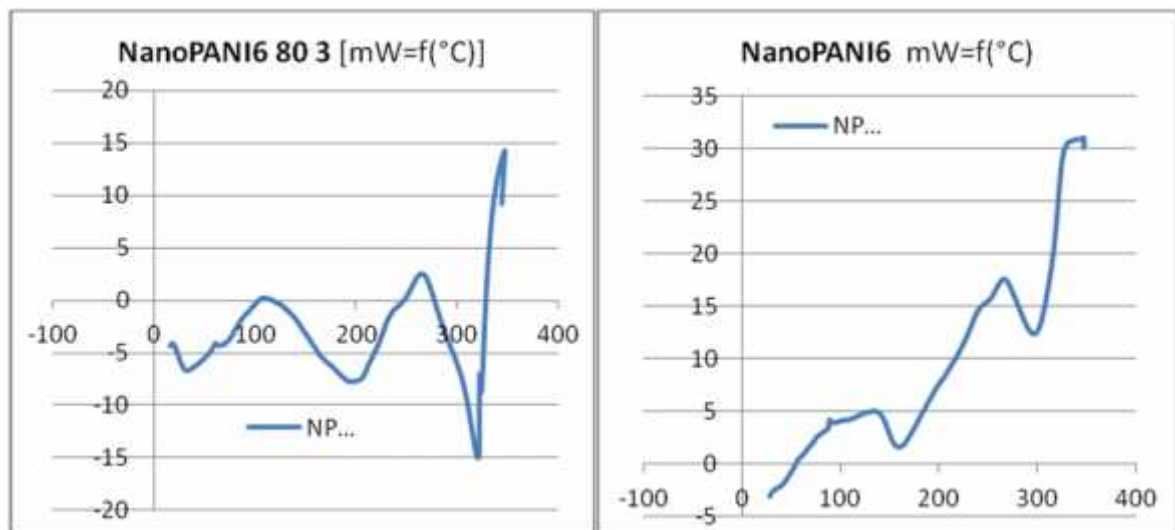


Figure IV -66 Thermogramme DSC des NanoPANI6 et NanoPANI6 (80°C) après trois mois d'immersion dans HCl

La figure IV-66 représente les thermogrammes DSC des nanocomposites PANI-Mmt 3% et NanoPANI6 80 3. Nous observons un premier pic endothermique à 160 °C dû au départ de l'eau physisorbée. L'épaule située à 245°C est attribué à la relaxation des chaînes polymériques. La réticulation des chaînes de la PANI dans le nanocomposite se manifeste par un exotherme situé vers 290 °C. Ce phénomène est suivi de la décomposition de la polyaniline qui commence vers 360 °C.

Ces courbes montrent que l'échantillon immergé pendant trois mois dans un milieu acide à 80°C reste stable thermiquement.

IV.3.3.6 Comportement thermique du NanoPANI6 en fonction du temps

Nous avons mesuré les pertes de masse du NanoPANI6 vieillis à 265°C pendant 10 heures sous atmosphère d'azote. L'échantillon présente une très grande stabilité à cette température, tel que le montre le thermogramme de la figure IV-67. Une perte de masse négligeable est observée, elle est liée à l'élimination de l'humidité adsorbée.

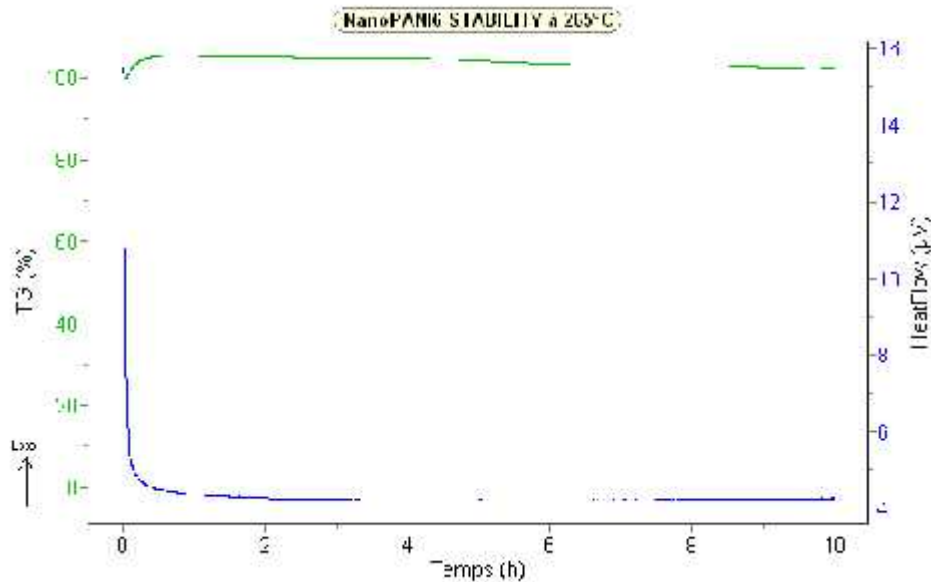


Figure IV-67 Thermogramme de la stabilité du NanoPANI6 a 265°C en fonction du temps.

IV.3.4 Conclusion

Nous nous sommes fixé pour objectif, dans ce sous chapitre, d'observer l'évolution du comportement thermique, de la morphologie, des structures cristallines et chimiques des échantillons de polyaniline et nanocomposites à matrice PANI en milieux agressifs.

Les résultats des caractérisations par spectroscopies UV-Visible, FTIR et DRX montrent que les matériaux PANI et Nano PANI ne changent pas de structures chimique et cristalline après immersion dans des bains acides ou basiques.

Les microscopies MEB et AFM montrent de légères érosions de surface après des durées supérieures ou égales à quatre mois à 80°C.

Cette stabilité des propriétés structurales en milieux agressifs permet d'envisager d'étendre le domaine d'application de ces matériaux.

IV.4 Etude de l'évolution de la conductivité électrique

Nous allons suivre dans cette partie les changements des propriétés électriques de la PANI pendant son vieillissement en milieu normal ou soumise à des conditions extrêmes [61-63]. Dans ce sens nous avons entamé une étude cinétique pour suivre la conductivité électrique au cours de la dégradation thermique et en milieux agressif.

IV.4.1 Echantillon PANI ES6 en milieu acide

IV.4.1.1 Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps

Afin de suivre l'effet de l'environnement sur les matériaux synthétisés au cours de leurs utilisations, nous avons soumis des échantillons de type PANI ES6 à un vieillissement thermique et dans des solutions agressives durant 6 mois dans une étuve, nous avons mesuré au fur et à mesure leurs conductivités électriques par la méthode des quatre pointes.

Pour cela, nous avons immergé les échantillons dans une solution fortement acide pour des durées allant de 1 à 6 mois dans une étuve à 25°C. Nous avons ensuite mesuré leurs conductivités électriques qui sont présentées dans le tableau IV-12.

Tableau IV-12 Variations de la conductivité électrique des échantillons PANI ES6 à 25°C dans 30 ml de H₂SO₄

	Temps de contact	Conductivité électrique.
PANI 6.1.25	1 mois	1.18 S/cm
PANI 6.2.25	2 mois	0.91S/cm
PANI 6.3.25	3 mois	0.93S/cm
PANI 6.4.25	4 mois	0.88 S/cm
PANI 6.6.25	6 mois	0.82 S/cm
PANI 60.6.25 (HCl)	6 mois	0.83 S/cm

Ces résultats montrent que l'acidité imposée à la PANI est sans effet et les conductivités électriques mesurées par la méthode des quatre pointes restent du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon initial.

IV.4.1.2 Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température et du temps de contact

Nous avons soumis l'échantillon PANI ES6 à une dégradation avec l'acide sulfurique concentré à température élevée (80°C) durant 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mois dans une étuve. La conductivité électrique est mesurée régulièrement, les valeurs sont reportées dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13 Variations de la conductivité électrique de la PANI ES6
Immergée dans 30 ml de : *H₂SO₄, **HCl à 80°C

	Temps de vieillissement	Conductivité électrique.
*PANI 6.1.80	1 mois	1.06 S/cm
*PANI 6.2.80	2 mois	0.89 S/cm
*PANI 6.3.80	3 mois	0.92 S/cm
*PANI 6.4.80	4 mois	0.80 S/cm
*PANI 6.6.80	6 mois	0.73 S/cm
**PANI60.6.80	6 mois	0.72 S/cm

D'après les résultats obtenus, la température sélectionnée dans cette étude et le milieu fortement acide n'ont pas d'influence sur la conductivité qui varie faiblement au bout de six mois. Ces résultats s'expliquent par le fait que le milieu réactionnel acide empêche le dédopage de la de PANI qui pourrait résulter de l'effet de la température.

IV.4.2 Echantillon PANI EB6 en milieu basique

Nous avons soumis l'échantillon PANI EB6, dans cette partie, à un vieillissement thermique dans une solution d'hydroxyde de potassium ou de sodium 9M pour des périodes qui s'étalent de 1 à 6 mois dans une étuve à 25°C.

Les variations de la conductivité électrique sont mesurées par la méthode des quatre points tous les mois.

IV.4.2.1 Evolution de la conductivité électrique en fonction du temps

Les valeurs des conductivités électriques sont reportées dans le tableau IV-14.

Nous avons suivie six échantillons immergés dans deux solutions fortement basiques (NaOH ou KOH). Les résultats obtenus démontrent; bien que au départ la forme non dopée EB de la polyaniline soit non conductrice elle semble présenter une insignifiante aptitude au transfert

de charges qui s'élimine après une longue dégradation avec des solutions fortement basiques.

Tableau IV-14 Variations de la conductivité électrique des échantillons PANI EB6 à 25°C
dans 30 ml de : * KOH, ** NaOH

Echantillon	Temps de vieillissement	Conductivité électrique.
*PANI EB 6.1.25	1 mois	$0.1 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.2.25	2 mois	$0.12 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.3.25	3 mois	$0.09 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.4.25	4 mois	$0.15 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.6.25	6 mois	$0.15 \cdot 10^{-5}$ S/cm
**PANI EB 6.6.25	6 mois	$0.13 \cdot 10^{-5}$ S/cm

IV.4.2.2 Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température

Nous avons maintenu l'échantillon de PANI EB6, à 80°C dans un milieu alcalin (9M) pour des durées allant de 1 à 6 mois dans une étuve. La conductivité électrique est mesurée régulièrement (tableau IV-15).

Ce quatrième essai de dégradation montre encore une fois la stabilité électrique de la PANI EB6 avec une légère baisse à partir de 6 mois.

Le redopage de l'échantillon PANI EB6 6 80 donne une PANI ES départ avec une conductivité électrique de 1.2 S.Cm^{-1} .

Tableau IV-15 Variations de la conductivité électrique des échantillons PANI EB6 à 80°C
dans 30 ml de : * KOH, ** NaOH

Echantillon	Temps de vieillissement	Conductivité électrique.
*PANI EB 6.1.80	1 mois	$0.09 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.2.80	2 mois	$0.10 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.3.80	3 mois	$0.09 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.4.80	4 mois	$0.12 \cdot 10^{-5}$ S/cm
*PANI EB 6.6.80	6 mois	$0.14 \cdot 10^{-5}$ S/cm
**PANI EB 6.6.80	6 mois	$0.10 \cdot 10^{-5}$ S/cm

IV.4.3 Echantillon NanoPANI6 dégradé en milieu acide

Nous avons soumis l'échantillon nanocomposite NanoPANI6 chargé à 3% à une

.....
 dégradation thermique et chimique (HCl 1N) pendant six mois. La conductivité électrique est mesurée tous les mois (tableau IV-16).

Tableau IV-16 Variations de la conductivité électrique des nanocomposites

Synthétisés à : *25°C et ** 80°C dans 30 ml de HCl

	Temps de vieillissement	Conductivité électrique.
NanoPANI6	-	1.3 10 ⁻¹ S/cm
*NanoPANI6.1.25	1 mois	1.22 10 ⁻¹ S/cm
*NanoPANI6.2.25	2 mois	1.10 10 ⁻¹ S/cm
*NanoPANI6.3.25	3 mois	1.12 10 ⁻¹ S/cm
*NanoPANI6.4.25	4 mois	1.20 10 ⁻¹ S/cm
*NanoPANI6.6.25	6 mois	1.02 10 ⁻¹ S/cm
**NanoPANI6.1.80	1 mois	1.18 10 ⁻¹ S/cm
**NanoPANI6.2.80	2 mois	1.11 10 ⁻¹ S/cm
**NanoPANI6.3.80	3 mois	0.98 10 ⁻¹ S/cm
**NanoPANI6.4.80	4 mois	0.92 10 ⁻¹ S/cm
**NanoPANI6.6.80	6mois	1.0 10 ⁻¹ S/cm

La conductivité électrique des nanocomposites est nettement inférieure à celle de la PANI6 mais les variations après dégradation thermique en milieu acide restent négligeables en raison probablement de l'effet barrière du renfort argileux.

Les variations de la conductivité électrique des matériaux chargés et non chargés restent faibles et ne dépendent pas de façon régulière du temps ou de la température de dégradation dans la plage que nous avons investiguée.

IV. 4.3.1 Influence de la température sur la conductivité électrique

Nous avons entrepris de suivre l'influence de la température sur les matériaux synthétisés sur la conductivité électrique, nous avons soumis la PANI-ES (matériau non chargé) et le nanocomposite NanoPANI6 chargé à 3 % à un vieillissement thermique accéléré à différentes températures pendant 30 jours dans une étuve. Les températures de vieillissement utilisées sont 60, 80, 100, 150 °C.

.....

Tableau IV-17. Variations de la conductivité électrique des échantillons soumis à une dégradation thermique.

Température de dégradation	Conductivité (S/cm)	
	PANI-ES	Nanocomposite chargé 3%
Avant la thermodégradation	1.23	$1,3 \cdot 10^{-1}$
80	1,1	$1,2 \cdot 10^{-1}$
100	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
150	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
200	$05 \cdot 10^{-6}$	$0,21 \cdot 10^{-6}$

Les résultats présentés dans le tableau IV-17 montrent que la conductivité électrique est très sensible à la température. Pour la PANI-ES, lorsque la température augmente entre 25 et 100°C, nous remarquons une diminution de la conductivité électrique d'abord faible, puis le polymère passe à l'état non conducteur à partir de 150°C. Le nanocomposite adopte un comportement similaire, nous remarquons d'abord une diminution modérée suivie d'une chute rapide. Bien que moins bon conducteur que la PANI vierge, le nanocomposite n'atteint le caractère isolant qu'à partir de 150°C. Quand la température augmente, de petites quantités d'acide s'évaporent des chaînes du polymère, cet effet est marqué vers 200 °C. La déprotonation de la PANI est graduelle puis très rapide à partir de 150°C, ce phénomène est moins brusque dans les nanocomposites.

- **Comparaison de l'évolution de la conductivité en fonction du temps pour deux températures de dégradation**

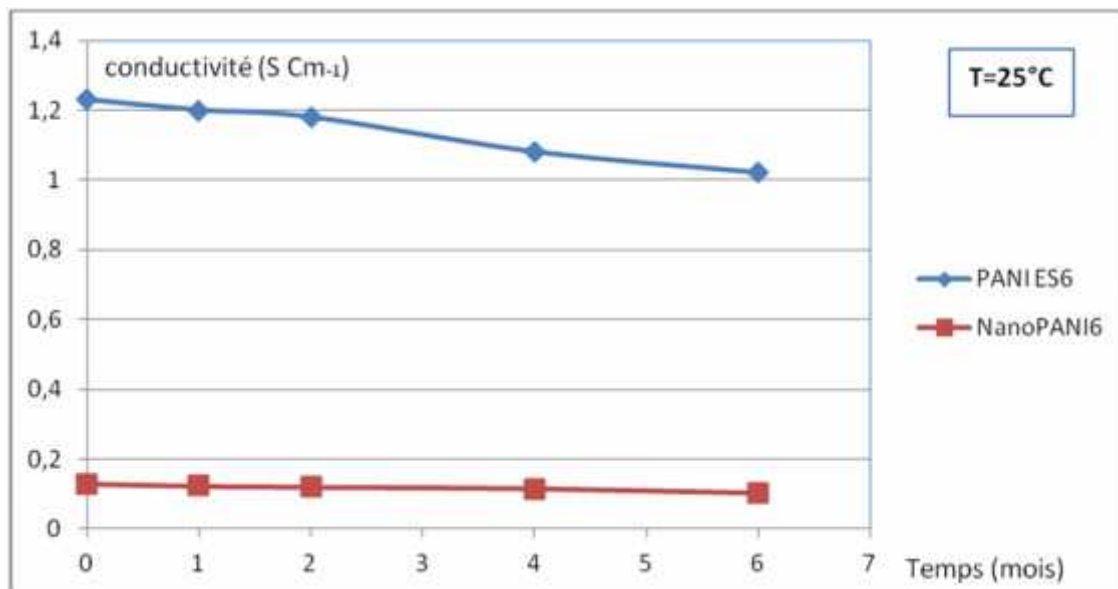


Figure IV -68 Evolution de la conductivité électrique de la PANI et des nanocomposite en fonction du temps à T=25°C.

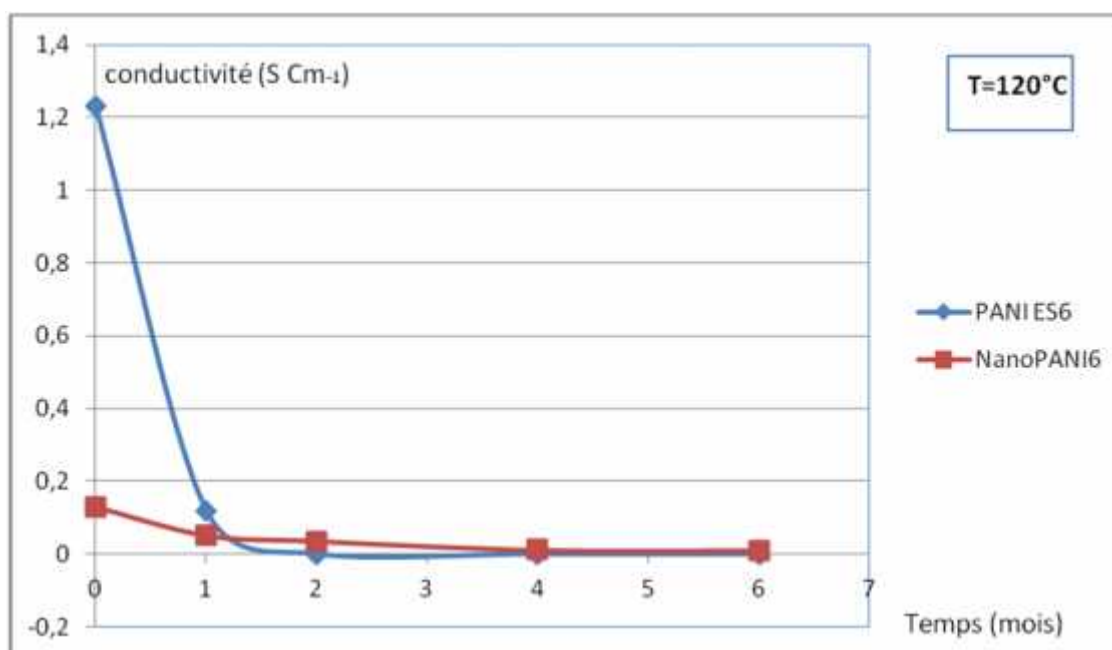


Figure IV-69 Evolution de la conductivité électrique de la PANI et des nanocomposite en fonction du temps à 120°C.

D'après les résultats rapportés sur les figures IV-68 et IV-69, nous remarquons qu'à température ambiante, pour les échantillons sélectionnés (PANI, nanocomposite 3 % de charge), la conductivité électrique diminue lentement quand le temps d'exposition augmente. Cette décroissance est cependant moins importante pour les échantillons chargés. Mais à température plus élevée (120 °C), les profils des courbes, divergent. La conductivité de la PANI diminue de façon significative

.....
après plus de 30 jours d'exposition, la perte est supérieure à 85%. Elle s'annule après 45 jours. Celle des nanocomposites semble plus stable, elle diminue plus lentement que celle de la PANI. La perte de la conductivité atteint 72% pour 60 jours d'exposition pour l'échantillon chargé à 3% (figure IV-69). Nous pouvons conclure que les nanocomposites présentent une conductivité plus stable dans le temps quand la température augmente.

IV.4.3.2 Etude de la conductivité en fonction du taux d'argile ajouté

La conductivité électrique de nanocomposites obtenus pour différents taux d'argile ajoutés est suivie, les résultats sont reportés sur la figure IV-70.

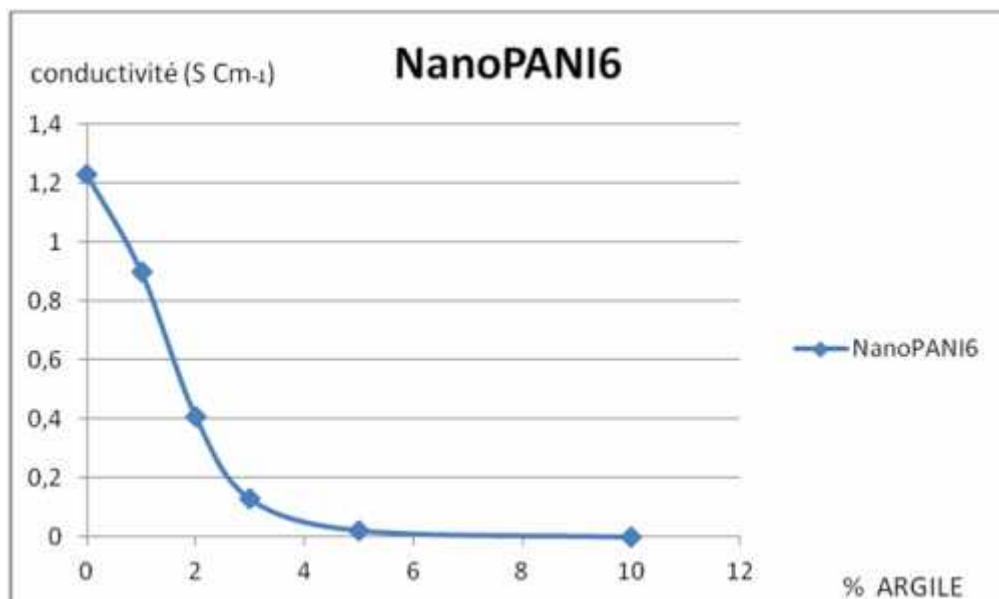


Figure X-70 la conductivité électrique du Nanocomposite en fonction du % d'argile.

Plus le taux de la MMT-org augmente et plus la conductivité diminue en raison de l'effet barrière des particules d'argiles qui font obstacle au déplacement des électrons et finissent par annuler le courant comme illustré dans la figure IV-71.

Le seuil de percolation semble situé vers 3%, après ce rapport critique, la conductivité baisse rapidement de plusieurs magnitudes. Les particules d'argile sont, dans ce cas, la cause principale de cette diminution. Le manque de connectivité, entre les chaînes de la PANI séparées par les particules d'argile limite le transport inter-chaînes.

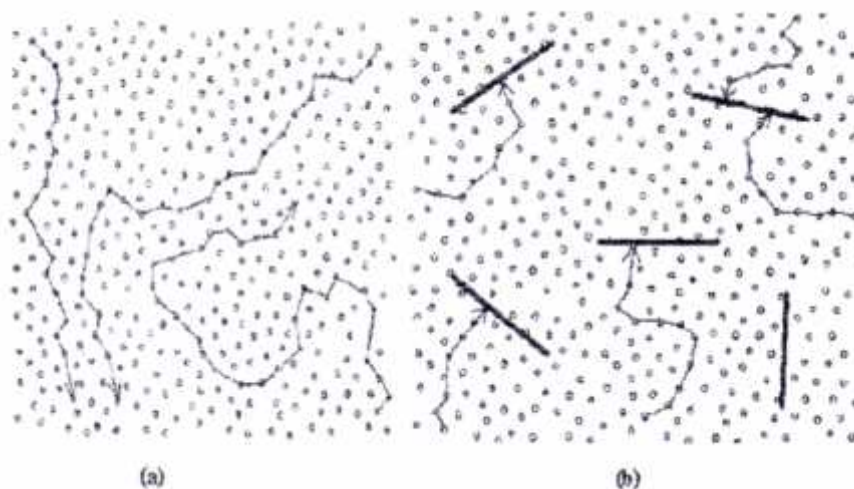


Figure X-71 Schéma représentative du déplacement du courant dans un PANI ES6 **(a)** et Nanocomposite à 3% d'argile **(b)**.

IV.4.4 Conclusion

La PANI synthétisée possède une conductivité de niveau semi-conducteur de l'ordre $1-10 \text{ S.Cm}^{-1}$. Les changements de la conductivité enregistré après dégradation ne sont pas réguliers et la nature de l'acide n'influe que peu sur la conductivité de la PANI.

La conductivité électrique des nanocomposites est nettement inférieure à celle de la PANI6 mais ses variation après 6 mois de dégradation thermique en milieux acide sont minimales en raison de l'effet barrière de l'argile.

Les résultats montrent qu'à partir de 100°C , la température influe sensiblement sur la conductivité électrique et à partir de 150° la stabilité électrique diminue considérablement.

Le nanocomposite adopte un comportement similaire mais il atteint le caractère isolant plus tardivement. Quand la température augmente, de petites quantités d'acide s'évaporent des chaînes du polymère, cet effet est marqué vers 200°C à cause de la déprotonation prononcée.

On peut conclure que la déprotonation de la PANI est graduel à 120°C puis très rapide à partir de 150°C , ce phénomène est moins brusque dans les nanocomposites en raison de la présence du renfort de l'argile. En plus ces nanocomposites présentent une conductivité plus stable dans le temps quand la température augmente au delà de 100°C .

L'étude de la conductivité des nanocomposites en fonction du taux d'argile ajouté montre que les chaînes de la PANI sont séparées par les particules d'argile ce qui limite le transport inter-chaînes. De ce fait un taux d'ajout de 3% est idéal pour la synthèse d'un nanocomposite à la fois conducteur et stable thermiquement.

Références bibliographiques

- [93] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, in *Conducting Polymers: Special Applications*, edited by L. Alcacer, Portugal, 105 (1984).
- [94] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74, 5, 857-867 (2002).
- [95] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, P. Holler, *Synth. Met.*, 96, 55-61(1998).
- [96] E. Erdem, M. Karakisla, M. Saçak, *Eur. Polym. Jour.*, 40, 785 -791(2004).
- [97] (a) S. Mesli, *Mémoire de Magister, USTO M.B* (2006)
(b) B. Mahida, *Mémoire de Magister, USTO M.B* (2006)
(c) N. Ouis, *Thèse de doctorat, USTO M.B* (2009).
- [98] A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581 (2001).
- [99] P. Ghosh, S. K. Siddhanta, A. chakrabarti, *Eur. Polym. J.*, 35, 699 (1999).
- [100] J. Stejskal, *Pure Appl. Chem.*, 74, 5, 857-867 (2002).
- [101] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24, 779 (1991).
- [102] Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press Editor, Third Edition, 13-24 (2009).
- [103] R. Payerne, *Thèse, Univ. Joseph Fourier, Grenoble* (2004).
- [104] Z. Ping, H. Neugebauer and A. Neckel *Electrochimica Acta*, 41, 5, 767-772 (1996).
- [105] S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel, *J. Chem. Phys.*, 92, 4530-4539 (1990).
- [106] H. Yan, N. Tohima, *Synth. Met.*, 69, 151 (1995).
- [107] N.T. Tung, Y. J. Yu, K. Kim, S.H. Joo, Y. Park, J.I. Jin, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 43, 742 (2005).
- [108] E.T. Kang, K.G. Neoh, T.C. Tan, S.H. Khor, *Macromolecules*, 23, 29-18 (1990).
- [109] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth. Met.*, 24, 231 (1988).
- [110] T.K. Rout, *Surface and Coating Technology*, 167, 16-24 (2003).
- [111] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met.*, 105, 195-202 (1999).
- [112] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, *J. Phys. Chem.*, 102 B, 7382-7392 (1998).
- [113] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev.*, 50 B, 12496-12508 (1994).
- [114] D.C. Triverdi, S.K. Dhawan, *Synth. Met.*, 58, 309 (1993).
- [115] S. Stafström, J. L. Bredas, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1464 (1987).
-

-
- [116](a) M. X. Wan. *Synth. Met.*, 31, 51 (1989).
- (b) P. M. M. McManus, S. C. Yang, R. J. Cushman. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1556 (1985).
- [117] E.T.Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci.*, 23, 277 (1998).
- [118] K.G. Neoh, E.T. Kang, K.L. Tan, *J. Polym. Phys.*, 31 B, 355 (1993).
- [119] R.P. McCaii, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.I. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev.*, 41 B, 5202 (1959).
- [120] E.S. Matveeva, C.R. Diaz, V.P. Parkhufik, *Synth. Met.*, 72, 105 (1995).
- [121] A. Gok, B. Sari, M. Talu, *Synth. Met.*, 142, 41-48 (2004).
- [122] A. J. Milton, A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 3571, 55-57 (1993).
- [123] H. S. O. Chan, M. Y. B. Teo, E. Khor, C. N. Lim, *J. Thermal Analysis*, 35, 765 (1989).
- [124] G. A. Rambu, I. Stamatina, C. L. Jackson, K. Scott *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* Vol. 8, No. 2, 670-674 (2006).
- [125] J. Laska, D. Djurado, W. Łuzny, *European Polymer Journal*, 38, 947-951 (2002).
- [126] A. J. Milton, A. P. Monkman, *J. Phys D: Applied physics*, 26, 1468-1474 (1993).
- [127] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C. Hu, A. Gopalan, *Electrochim. Acta*, 47, 1305 (2002).
- [128] W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 82, 2385 (1986).
- [129] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Hass, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2727 (1992).
- [130] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177, 293-297 (1984).
- [131] L.B. Valdes, *Proceeding of the I.R.E.* 42, 420 (1954).
- [132] Y. Shi, Y. Sun, *Rev. Sci. Instrum.*, 68, 1814 (1997).
- [133] N. Ouis, « Synthèses et caractérisations du polystyrène et du polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert. Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-magnérite », Mémoire de doctorat, Université de d'Oran. (2009).
- [134] A. J. Motheo, M. F. Pantoja, E. C. Venancio, *Solid State Ion*, 171, 91 (2004).
- [135] W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 2385 (1986).
- [136] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Hass, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2727 (1992).
- [137] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177, 293-297 (1984).
- [138] A. Andreatta, A.J. Heeger, P. Smith, *Synth. Met.*, 1063, 41-43 (1991).
- [139] CH. Hsu, H. Shih, S. Subramoney, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 101:677-80 (1999).
- [140] L. Brozova et al., *Polymer Degradation and Stability*, 93 592-600 (2008).
-

-
- [141] J.C. Rivoal et C. Fretigny, Microscopie à force atomique (AFM), R1394, Traité Mesures mécaniques et dimensionnelles (2005).
- [142] Y. Wei, K. F. Hsueh, J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem, 27, 4351, (1989).
- [143] K. Pielichowski, Solid State Ionics, 104, 123 (1997).
- [144] Y. Wei, J. Guang-Way, F. Hsueh, E.M. Scheer, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Polymer, 33, 314 (1992).
- [145] J.C. Chiang, AG. MacDiarmid, Synth Met., 13, 193-205 (1986).
- [146] Z. Ping, J. Chem Soc Faraday Trans, 92, 3063-7 (1996).
- [147] M. Trchova', P. Mateřjka, J. Brodinova', A. Kalendova', J. Prokes', J. Stejskal, Polymer Degradation and Stability, 9, 114-21 (2006).
- [148] S.S. Ray, M. Okamoto, Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641 (2003).
- [149] S.N. Magonov, V. Elings, M.H. Whangbo, Surface Science Lett., 389, 201-211 (1997).
- [150] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Prog. Polym. Sci, 23, 277-324 (1998).
- [151] R.A. Khalkhali, M.B. Keivani, Asian J. Chem, 17, 365-70 (2005).
- [152] A. Gok, M. Omastova, J. Prokes, Eur. Polym. J, 43, 2471-80 (2007).
- [153] S-J. Su, N. Kuramoto, Synth. Met. 114, 147 (2000).
- [154] J. Prokes', I. Krivka, E. Tobolkova', J. Stejskal, Polym. Degrad. Stab. 68, 261 (2000).
- [155] J. Prokes', I. Krivka, T. Sulimenko, J. Stejskal. Synth. Met. 119, 479 (2001).
-

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'innovation a permis aux polymères d'étendre leur présence dans de nombreux secteurs, on assiste, d'une part, à l'amélioration de leurs propriétés, notamment leur résistance mécanique et d'autre part, au développement de nouveaux polymères à propriétés spécifiques qui ouvrent la voie à des concepts ou produits révolutionnaires dotés de propriétés qui peuvent résulter de la structure chimique du matériau en elle-même ou être apportées par des charges incorporées dans le polymère.

Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés thermique et électriques des polymères conducteurs intrinsèques afin d'étendre leurs champs d'applications industrielles.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un important polymère dans l'industrie des élastomères, le polyTHF, nous avons synthétisé des nanocomposites à matrice PTHF afin de suivre l'évolution du comportement thermique et pour examiner les éléments qui contrôlent la polymérisation et la dispersion de la montmorillonite organophyle, dans la matrice de polytétrahydrofurane.

Nous avons utilisé la polymérisation du tétrahydrofurane in situ dans la montmorillonite.

Les caractérisations IR des nanocomposites élaborés confirment la présence des phases organique-inorganique. Les diffractogrammes, utilisés pour suivre l'état de dispersion de la montmorillonite dans la matrice, indiquent des déplacements variables du pic correspondant à la d_{001} de l'argile selon l'amorceur de la polymérisation utilisé.

La morphologie des nanocomposites obtenus est donc directement liée à la nature de l'amorceur utilisé et aux conditions expérimentales d'obtention.

Nous avons étudié la stabilité thermique des échantillons. Ils sont plus stables thermiquement que le PTHF en raison de la présence d'argile dans la matrice. La tortuosité créée par la dispersion des particules de MMT ralentit la dégradation de la matrice. Cette stabilité thermique est liée à l'état de dispersion de l'argile, elle est d'autant plus stable que les feuillets sont dispersés dans le polymère.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons étudié la Polyaniline en optimisant tous les paramètres du milieu réactionnel pour avoir un échantillon (PANI6) à la fois stable et bon conducteur. Nous avons effectué ensuite des caractérisations par spectroscopie infrarouge et UV visible pour voir les changements structuraux après dégradation thermique dans des milieux fortement acide ou basique. Nous avons utilisé la diffraction des RX pour observer les modifications de la cristallinité du matériau induite par la température et les solutions acides ou basiques utilisées. Dans de telles conditions, la sulfonation partielle de la PANI est observée par IR mais aucune dégradation marquée de la structure moléculaire n'a été observée. Ce résultat est

.....
confirmé par la spectroscopie UV visible.

Une étude morphologique de ces échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et à champ proche (AFM) laisse apparaître un réseau désordonné formé de chaînes moléculaires de PANI pouvant être imagé par un plat de « spaghetti ». Cette morphologie joue un rôle très important dans les propriétés électriques.

L'étude des caractérisations électriques par la méthode des quatre pointes a montré que l'augmentation de la quantité de l'oxydant influe négativement sur la valeur de la conductivité alors que l'effet du milieu fortement acide et basique n'influe que peu sur la conductivité des échantillons dégradés. Le suivi du comportement thermique des échantillons par les analyses thermique ATD-ATG et DSC a mis en évidence une stabilité thermique de la polyaniline pendant six mois dans des conditions extrêmes.

Ces propriétés remarquables de la polyaniline, en font un excellent candidat comme matrice dans les nanocomposites semi-conducteurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons synthétisé des nanocomposite à matrice PANI chargée avec de la montmorillonite. Nous en avons entrepris une étude de la dégradation chimique et thermique pour étudier l'évolution de leurs stabilité thermique et électrique.

Les résultats des caractérisations après dégradation montrent que les nanocomposite présentent une meilleure stabilité thermique en raison des feuillets d'argile dispersés dans le polymère qui ralentissent la dégradation des chaînes polymériques, mais sont dotés d'une conductivité électrique plus faible que celle de la matrice.

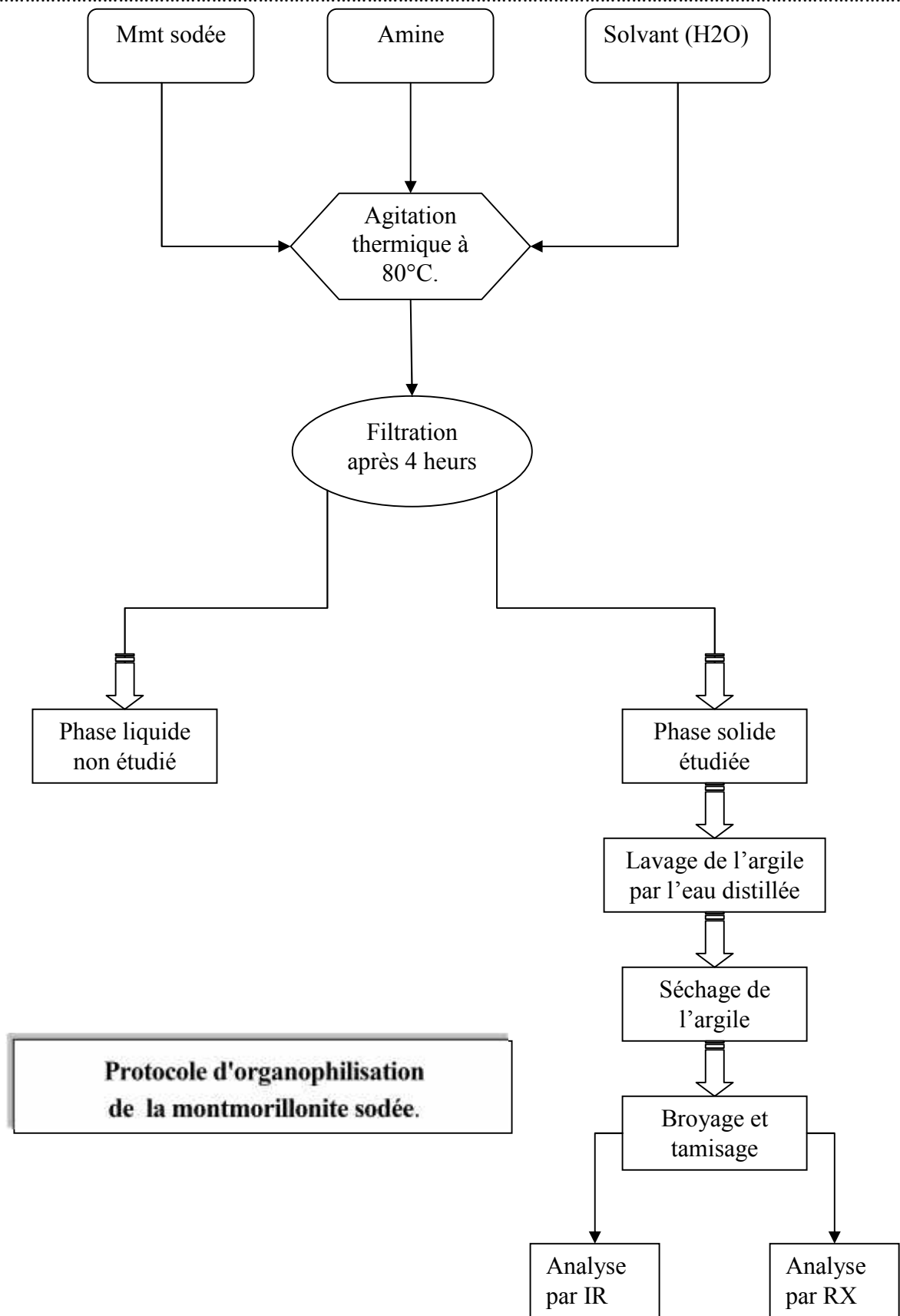
Ce travail montre que les échantillons synthétisés peuvent trouver des utilisations comme cathodes de batteries, ou peinture anticorrosive pour être utilisés dans des milieux fortement basique ou acide à des température relativement élevées pendant des durées allant jusqu'à six mois sans modifications .

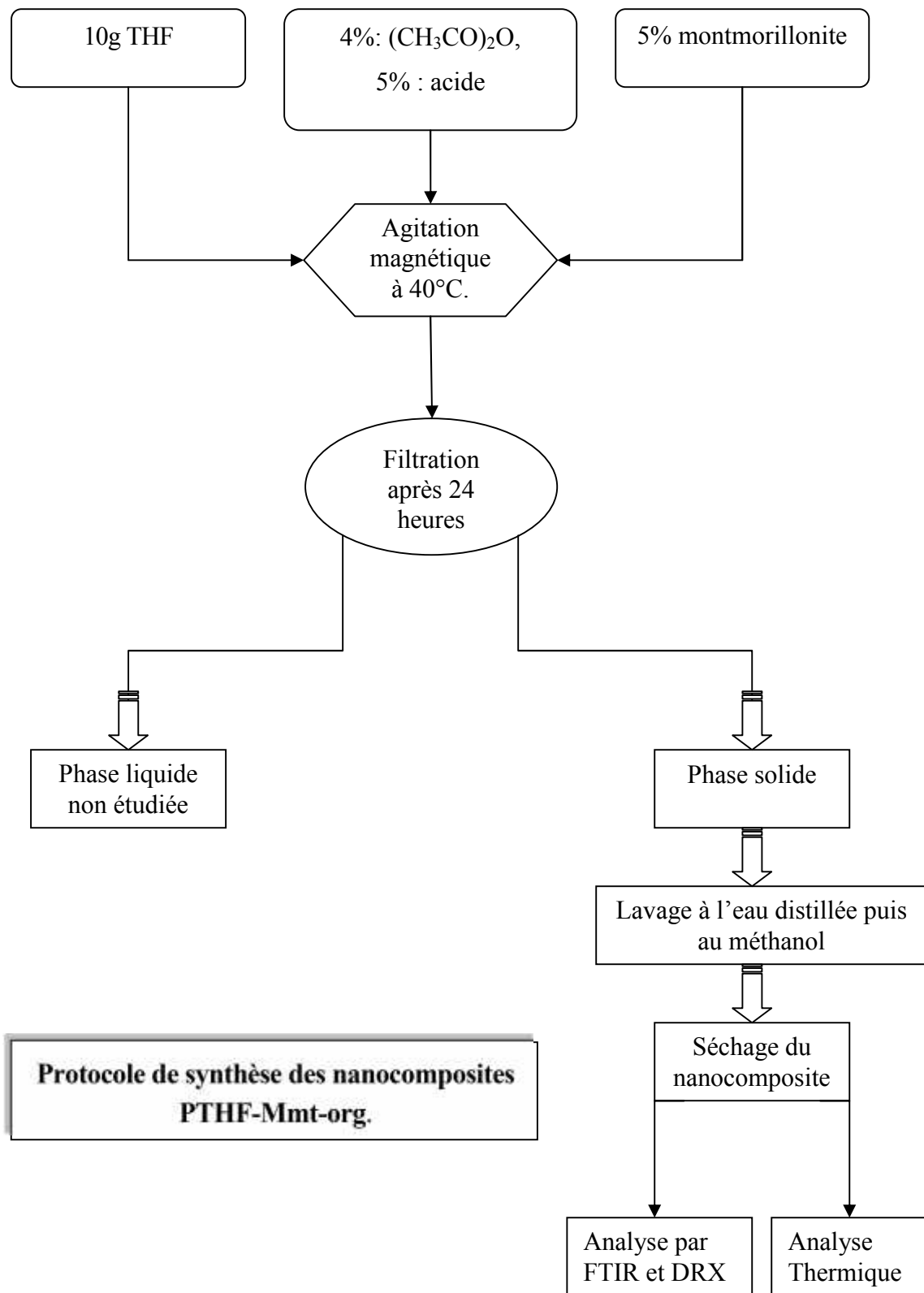
Le domaine des nanocharges étant très large et pas encore totalement maîtrisé, de nombreuses études peuvent être envisagées en vue d'une optimisation des conditions de synthèse de ces systèmes pour obtenir des matériaux à la carte.

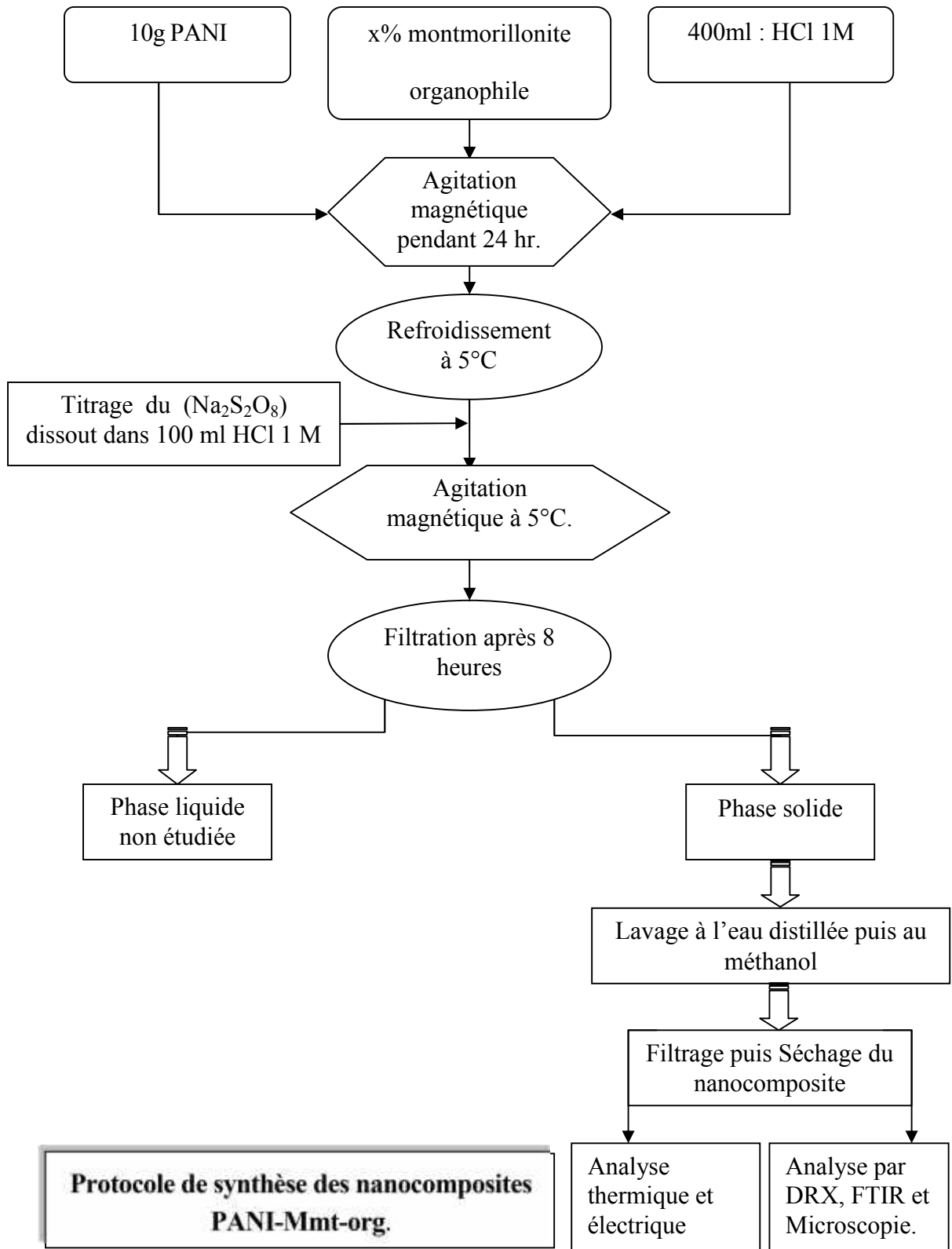
Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de tester les échantillons synthétisés comme cathodes et comme ajouts dans les peintures anticorrosives, un travail déjà entrepris par une partie de l'équipe du laboratoire.

.....

ANNEXES







.....

.....