

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences chimiques

Spécialité : Chimie organique

Thème

**Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques d'un
nouveau matériau hybride PANI/ Magnite-Cu**

Présenté par :

M^{elle} : Cherief Soumia

▪ Soutenu le : 06/09/2023

Devant le jury composé de :

Présidente

M^{me} Miloudi Safia

MCB Université SAIDA

Examinatrice

M^{elle}. Ayat Moulkeir

MCA Université SAIDA

Examinateur

M^r. Makhloufia Mohammed

MCB Université SAIDA

Encadrante

M^{me}. Boutaleb Nadia

MCA Université SAIDA

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- *A l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit "non" à mes demandes et qui n'a ménagé aucun effort pour me rendre heureuse, il est mon modèle dans la vie, mon père bien aimé Mokhtar, que Dieu le protège*
- *A la femme qui m'a donné la vie et qui a préféré mon bonheur à son bonheur, et elle est mon idole dans la vie : ma mère bien-aimée Moulai Fatima, qui Dieu le protège.*
- *A mes petits neveux Djnane et Idris qui savent toujours faire le bonheur de toute la famille. Mes chères frères Ahmed et Hachemi et mes chères sœurs, Fatna et son mari Mohamed, Saadia et son mari Ahmed, qui n'ont cessé de me conseiller, de m'encourager et de me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leur accorde succès et bonheur.*
- *À mes meilleures amies, Fatiha et Imene et Rajaa, qui m'ont toujours encouragée et qui me souhaitent plus de succès.*
 - *A mes très chères grandes familles Cherief et Moulai et Nabi*
- *Sans oublier ma chère mon encadrant Boutaleb Nadia pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*
- *A ma promotion Master 2 Chimie Organique et Chimie Inorganique*

Merci !

Soumia Ch

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu le Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la santé pour achever ce travail. Nous voulons tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à M^{me} « BOUTALEB Nadia » notre encadrante, qui a dirigé notre travail; ses conseils et ses commentaires précieux nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à M^{me} Miloudi Safia, Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur de présider se jury, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions très sincèrement M^{elle}. M. AYAT, Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.

Nous remercions très sincèrement M^r. Makhloufia Mohammed, Maitre de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

Je remercie mon amie Nabi Fatiha et son frère Nabi Abdelkarim et mon beau frère Cherief Ahmed et mes oncles Darar Nasri et Hartani Mohamed et également l'équipe du laboratoire de recherche chimie (Mme .BOUDALI Soumia, Mme. Djellouli Zahra

Liste des abréviations

APS : Persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

HCl: Acide Chloridrique

CuSO₄.5H₂O : sulfate de cuivre(II) **-5-hydrate**

DRX : Diffraction des Rayons X

FT-IR : Infrarouge a Transformé de Fourier

HCl : Acide chlorhydrique.

HOMO : Highest occupied molecular orbital.

LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital

Mag : Maghnite.

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques

PANI : Polyaniline.

PANI/Mag-Cu : Nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mag-Cu.

UV : Ultra-violet.

VC : Voltamétrie cyclique

λ : Longueur d'onde (nm).

σ : Conductivité électrique [S/cm].

Eg : Energie de gap ou bande interdite.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O	39
Tableau II.1 : ci-dessous récapitule les produits chimiques utilisés dans le présent travail.....	52-54
Tableau II.2 :Variation du rendement en fonction de la masse du renfort	59
Tableau II.3 : Variation du rendement en fonction de temps	60
Tableau II.4 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'oxydant $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	61
Tableau II.5 : Variation du rendement en fonction de concentration de l'acide dopant $[\text{HCl}]$ (mole/L)	63
Tableau III.1 : Les bandes d'absorption FT-IR de la PANI, Mag-Cu et du nanocomposite PANI/Mag-Cu.....	69-70
Tableau III.2 : Propriétés du spectre d'absorption UV-Vis (λ_1 , λ_2), énergie de la bande interdite optique (E_g) du PANI et des nanocomposites PANI/Mag-Cu	73
Tableau III.3 : Les potentiels d'oxydation de PANI, PANI/Mag-Co et PANI/Mag-Cu.....	74

Liste des figures

Figure I.1: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	6
Figure I.2 : Structure de bandes des polymères semi-conducteurs.....	7
Figure I.3: Echelle de conductivité des PCI Comparaison avec des matériaux inorganique.....	8
Figure I.4: Schématisation simplifiée de la synthèse chimique d'un polymère conducteur.....	10
Figure I.5: Schéma d'une cellule électrochimique.....	11
Figure I.6: Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé.....	14
Figure I.7: Formule chimique du PANI.....	16
Figure I.8: Formule générale et motif de la polyaniline à l'état réduit et oxydé.....	16
Figure I.9 : La Leucoéméraldine base.....	17
Figure I.10: L'Éméraldine base.....	17
Figure I.11: La Pernigraniline.....	17
Figure I.12: Schéma de la polymérisation chimique de l'Aniline.....	20
Figure I.13 : Schéma d'une cellule électrochimique.....	21
Figure I.14: Schéma du dopage oxydant de la Polyaniline.....	22
Figure I.15: Schéma du dopage protonique de la Polyaniline.....	22
Figure I.16: Représentation schématique d'un matériau composite.....	25
Figure I.17: Différentes types de matrices.....	26
Figure I.18 : Différents types de renforts.....	27
Figure I.19: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.....	29
Figure I.20 : Représentation schématique des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillet.....	30

LISTE DES FIGURES

Figure I.21: Les différents modes de réalisation des nanocomposites.....	31
Figure I.22: Principe de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire....	32
Figure I.23: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....	33
Figure I.24: Elaboration des nanocomposites par voie directe en masse.....	34
Figure I.25 : Structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique.....	38
Figure I.26: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.....	40
Figure I.27: Modèle schématique de la couche de kaolinite.....	40
Figure I.28: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.....	41
Figure I.29: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	42
Figure I.30: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO.....	43
Figure II.1 : L'argile (type Montmorillonite).....	54
Figure II.2 : Localisation de la commune de (Maghnia) dans la wilaya de Tlemcen en Algérie.....	54
Figure II.3 : Organigramme de préparation du Renfort Mag-Cu.....	56
Figure II.4 : Schéma de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Cu.....	57
Figure II.5 : Variation du rendement en fonction de la masse du renfort.....	59
Figure II.6 : Variation du rendement en fonction du temps.....	60
Figure II.7 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'oxydant $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mole/L.....	61
Figure II.8 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'acide dopant $[\text{HCl}]$ (mole/l).....	64

LISTE DES FIGURES

Figure III.1 : Spectres FT-IR du PANI, Mag-Cu,et du Nanocomposite PANI/Mag-Cu Dans le KBr.....	68
Figure III.2: Spectre DRX du PANI, Mag-Cu et du nanocomposite PANI/Mag-Cu.....	70
Figure III.3 : Spectre UV-Visible du PANI, PANI/Mag-Cu dispersés dans Le DMSO.....	72
Figure III.4: Voltamogramme cyclique de PANI, PANI/Mag-Co et PANI/Mag-Cu déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO ₄ ,1 M.....	73

Résumé

Dans le présent travail, nous avons synthétisé un nanocomposite à matrice d'Aniline par polymérisation chimique oxydative in-situ, en utilisant le persulfate d'ammonium **APS** comme oxydant et l'acide chloridrique **HCl** comme dopant et la **Mag-Cu** comme renfort.

En premier une étude cinétique a été effectuée afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour réaliser cette étude, dont nous avons étudié l'effet du:temps de la réaction, la quantité du renfort (Mag-Cu), la concentration de l'oxydant et la concentration de l'acide dopant. En second les nanocomposites synthétisés ont été caractérisés par (FT-IR), (DRX), (UV-Vis) et (VC). Les analyses (FT-IR) et UV-Visible montrent une forte interaction entre le renfort utilisé et la matrice polymère ce qui augmente leurs stabilités, l'analyse (DRX) confirme l'intercalation du polymère entre les feuillets du renfort ce qui confirme que le nanocomposite a été obtenu avec succès. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites obtenu par voltamétrie cyclique (VC) présente des processus redox indiquant que la polymérisation a produit des nanocomposites électroactifs.

Mots-clés : Nanocomposites, , polymères conducteurs, polymérisation oxydative, Aniline, Mag-Cu, PANI/Mag-Cu, Propriétés électrochimiques.

Abstract

In this work, we synthesized Aniline matrix nanocomposite by in-situ oxidative chemical polymerization, using ammonium persulfate as oxidant.

First we synthesized the Mag-Cu reinforcement. Second, we synthesized PANI/Mag-Cu nanocomposite. The obtained products were characterized by (FT-IR), (DRX), (UV-Vis) and (CV). The (FT-IR) analyze show a strong interaction between the reinforcement used and the polymer matrix which increases their stability, then the analysis (DRX) confirms the intercalation of the polymer between the sheets of the reinforcement and recently (CV) , which confirms that the nanocomposite has been obtained successfully. In addition, we studied effect the reinforcing mass , the time and the concentration of the oxidant and the doping acid and this study showed that they have a strong effect on the yield of the reaction.

Keywords: Nanocomposites, conductive polymers, polymerization, Aniline, Mag-Co ,Mag-Cu , PANI/Mag-Cu , PANI/Mag-Co .

المخلص

في هذا العمل قمنا بتركيب مجموعة من المواد الهجينة ذات الحجم النانوميترى (Nanocomposites) بتركيبة اساسية من المبلمرات "الانيلين" (Aniline) عن طريق البلمرة الكيميائية وذلك باستعمال كبريتات الامونيوم كمؤكسد.

اولا قمنا بتحضير مركبات نانوكومبوزيت (Polymère / Mag-Cu) باستعمال م عزر يسمى الماغنييت / نحاس (نوع من الطين في الجزائر) و من اجل تحديد الظروف التجريبية المثلى قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل التجريبية و المثلثة في:- مدة التفاعل- كمية المعزز- تركيز المؤكسد- تركيز الحمض المستعمل. ثانيا تم تحليل المواد الناتجة بواسطة التحليل الطيفي للاشعة (DRX) , التحليل الطيفي للاشعة الحمراء (FT-IR) , الاشعة فوق البنفسجية المرئية , (UV-Vis) , تمت دراسة الاستجابات الكهروكيميائية (CV) بواسطة قياس الجهد الدوري. تظهر التحاليل تفاعلا قويا بين الم عزر المستخدم و مصفوفات البوليمر مما يزيد من ثباتها و هذا ما يؤكد لنا بان المواد الهجينة ذات الحجم النانوميترى (Nanocomposites) اكثر استقرارا من البوليميرات وحدها. علاوة على ذلك فان في السلوك الكهروكيميائي لهذه المركبات تشير الى ان البلمرة على مستوى الماغنييت انتجت مواد هجينة ذات حجم نانوميترى ذات طابع كهروكيميائي.

الكلمات الاساسية: الهجينة, نانوكومبوزيت, الجسيمات الكهروكيميائية, البلمرة, انيلين, ماغنييت, الخصائص الكهروكيميائية.

TABLE DES MATIERES

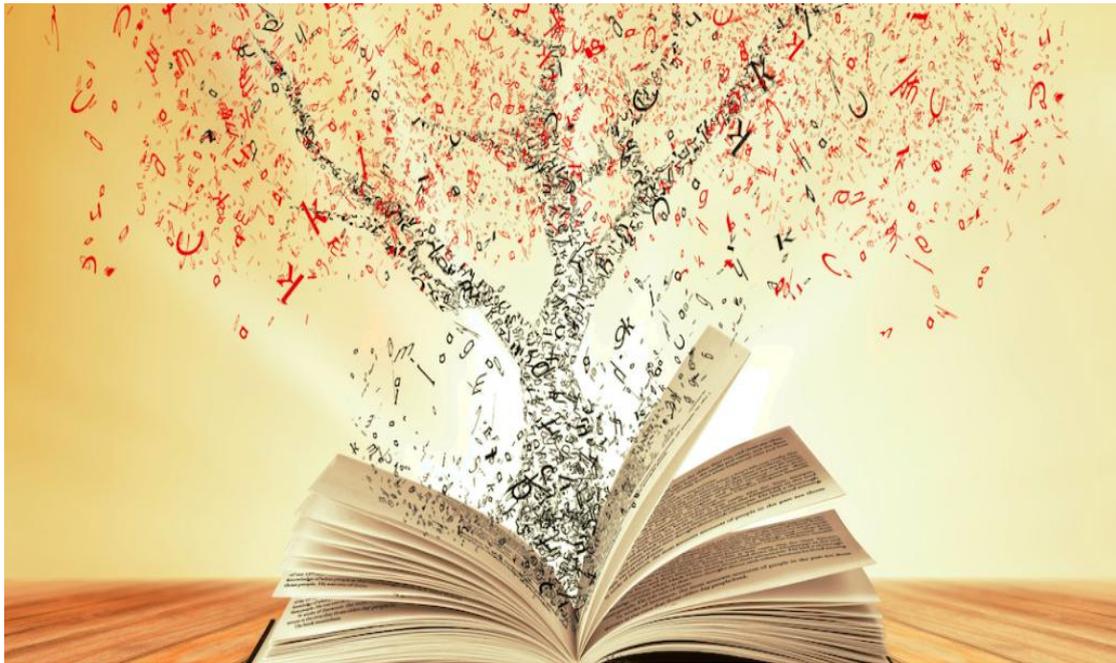


Table des matières

INTRODUCTION GENARALE

INTRODUCTION GENARALE..... 1
 Références bibliographiques.....4

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....5
 I.2. Généralités sur les polymères conducteurs5
 I.2.1 Structure des polymeres conducteurs.....6
 I.2.1.1. Structure Chimique.....6
 I.2.1.2. Structure électronique.....7
 I.2.2. Types des polymeres conducteurs.....8
 I.2.2.1. Polymères conducteurs électronique8
 I.2.2.1.1.Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)9
 I.2.2.1.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)9
 I.2.2.2. Polymères conducteurs ioniques.....9
 I.2.3. Synthèse des polymeres conducteurs.....9
 I.2.3.1. Synthèse par voie chimique10
 I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique.....11
 I.2.4. Dopage des polymeres condcteurs.....13
 I.2.4.1. Définition du Dopage13
 I.2.4.2. Dopage chimique.....13
 I.2.4.3. Dopage électrochimique.....14
 I.2.5. Application des polymeres conducteurs15

I.2.5.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques.....	15
I.2.5.2. Transport électrique.....	15
I.2.5.3. Electrochromisme.....	15
I.3. La polyaniline.....	16
I.3.1. Synthèse de la polyaniline	18
I.3.1.1. Synthèse chimique.....	18
I.3.1.2. Synthèse électrochimique.....	20
I.3.2. Dopage du PANI	21
I.3.2.1. Dopage acide.....	22
I.3.2.2. Dopage électrochimique.....	23
I.3.3. Application de la polyaniline.....	23
I.4. Nanocomposite hybride.....	23
I.4.1. Définition d'un matériau composite	24
I.4.1.1. Matrice.....	25
I.4.1.2. Renfort.....	26
I.4.2. Origine des nanocomposites.....	27
I.4.2.1. Nanocomposites naturels	27
I.4.2.2. Nanocomposite synthétique	27
I.4.3. Types des nanocomposites.....	28
I.4.4. Classification des nanocomposites.....	29
I.4.4.1. Classification suivant la nature de la matrice.....	29
I.4.4.2. Classification suivant la nature de renfort	30
I.4.5. Procède d'élaboration de nanocomposite polymère/argile.....	31
I.4.5.1 La polymérisation in-situ	31
I.4.5.2. Mélange direct en solution.....	32
I.4.5.3. Mélange dans le polymère fondu	33
I.4.6. Propriétés des nanocomposites.....	34

I.4.6.1. Propriétés thermiques et propriétés barrières.....	34
I.4.6.2. Propriétés mécaniques.....	35
I.4.6.3. Propriétés optiques.....	35
I.4.7. Application des nanocomposites.....	36
I.5. Les supports	36
I.5.1. L'argile.....	36
I.5.1.1. Structure des argiles.....	37
I.5.1.2. Classification des minéraux argileux.....	38
Références bibliographiques.....	44

CHAPITRE II

MATERIALS ET METHODES

II.1. Introduction.....	52
II.2. Les produits chimiques utilisés.....	52
II.3. Synthèses effectuées.....	55
II.3.1. Préparation des renforts par échange ionique.....	55
II.4. Etude cinétique de la réaction de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Cu.....	57
II.4.1. Synthèse des nanocomposites.....	57
II.4.2. Etude de l'effet de la masse du renfort sur le rendement de la réaction.....	58
II.4.3. Etude de l'effet du temps sur le rendement de la réaction	60
II.4.4. Effet de la concentration de l'oxydant sur le rendement de la réaction.....	61
II.4.5 : Effet de la concentration de l'acide dopant sur le rendement de la réaction.....	62
Conclusion.....	65

Références bibliographiques.....66

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCISSION

III.1. Introduction.....67

III.2. Caractérisation des nanocomposites PANI/Mag-Cu68

 III.2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)68

 III. 2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)70

 III.2.3. Analyse par spectroscopie Ultraviolet "UV- Visible".....72

 III.2.4. Analyse par Voltamétrie Cyclique"CV"73

Références bibliographiques.....75

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES
--

Conclusion générale et perspectives.....77

INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introductuin generale

Une véritable explosion de matériaux destinés au monde de l'industrie d'emballage est connue dans la période actuelle. Les recherches et les études portent sur des matériaux de plus en plus performants possédants simultanément plusieurs fonctions. Ainsi, les industries alimentaires pharmaceutiques et cosmétologiques recherchent non seulement des matériaux barrière et transparents, mais également des matériaux interactifs (actifs/intelligents) [1,2].

L'omniprésence de ces matériaux dans notre vie quotidienne est due à leur, simple production, faible coût et surtout à leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. Ces matériaux peuvent être synthétisés par diverses voies conduisant à des polymères soit à l'état isolant, semi-conducteur ou conducteurs selon leurs structures.

La famille des polymères conducteurs à été découverte au début des années 1970 suite aux recherches de A. J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et H. Shirakawa qui ont conduit à la création d'un nouveau matériau appelé PANI dont les propriétés pouvant se substituer dans certains cas aux métaux [3]. Ces auteurs ont été récompensés en l'an 2000 par le prestigieux prix Nobel de chimie [4] ce qui a permis d'élargir leurs champs d'applications.

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs les plus intéressants et les plus utilisés dans le domaine de l'industrie par ce qu'elle présente une bonne stabilité thermique et environnementale. Il on existe une option qui consiste à ajouter des substituants volumineux sur les squelettes conjugués menant vers une nouvelle famille de "matériaux hybrides organique-inorganique" appelée aussi "Nanocomposites".

Ces matériaux hybrides organique/inorganique existent sous forme d'alliage ou de combinaison d'une phase organique et une charge inorganique, Ils sont très intéressants pour plusieurs raisons: d'une part parce qu'ils combinent à la fois

les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux conduisant à des nano composites qui les rassemblent, d'autre part parce qu'ils

peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux destinés à des utilisations industrielles diverses [5].

- Le domaine biomédical.
- Electrodes de batteries rechargeables.
- L'optoélectronique.
- L'industrie d'automobiles.
- Les circuits intégrés.
- Peinture anticorrosion et revêtement.
- Fenêtres intelligentes.

Un attrait important est porté sur diverses charges nanométriques comme les nanotubes de carbone [6-7], la silice [8,9], le noir de carbone [10], l'oxyde de titane TiO_2 [11] etc. Qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle nanométrique. La classe la plus intensivement étudiée parmi ces matériaux est les matériaux hybrides organique-inorganique dont les argiles (silicates lamellaires) sont les nanocharges [12].

Ces nanocomposites à base d'argile ont suscité un grand intérêt dans le milieu de la recherche scientifique et celui de l'industrie car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou le micro et macro-composites conventionnels.

À l'heure actuelle les recherches reposent sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle telle que les argiles montmorillonitiques. Vu leurs coût relativement faible, leurs facilité de dispersion et leurs orientation dans les matrices polymères pour la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des Argiles.

L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser et caractériser de nouveaux nanocomposites appelées aussi "polymères hybrides " par polymérisation oxydative in-situ. Cette direction consiste à élaborer des matériaux hybrides

constitués d'une charge inorganique de type montmorillontique Mag-Cu enrobées de polyaniline "PANI"

Ce travail est structuré en trois chapitres:

- Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un rappel bibliographique portant des généralités sur les polymères à systèmes conjugués, puis une description approfondie des nanocomposites en décrivant l'argile utilisée comme renfort.

- Le second chapitre a été consacré:

- La description des produits utilisés, des techniques expérimentales de modification de l'argile puis aux protocoles expérimentaux des synthèses des différents nanocomposites.

- Une étude cinétique a été réalisée afin d'optimiser les conditions opératoires optimale.

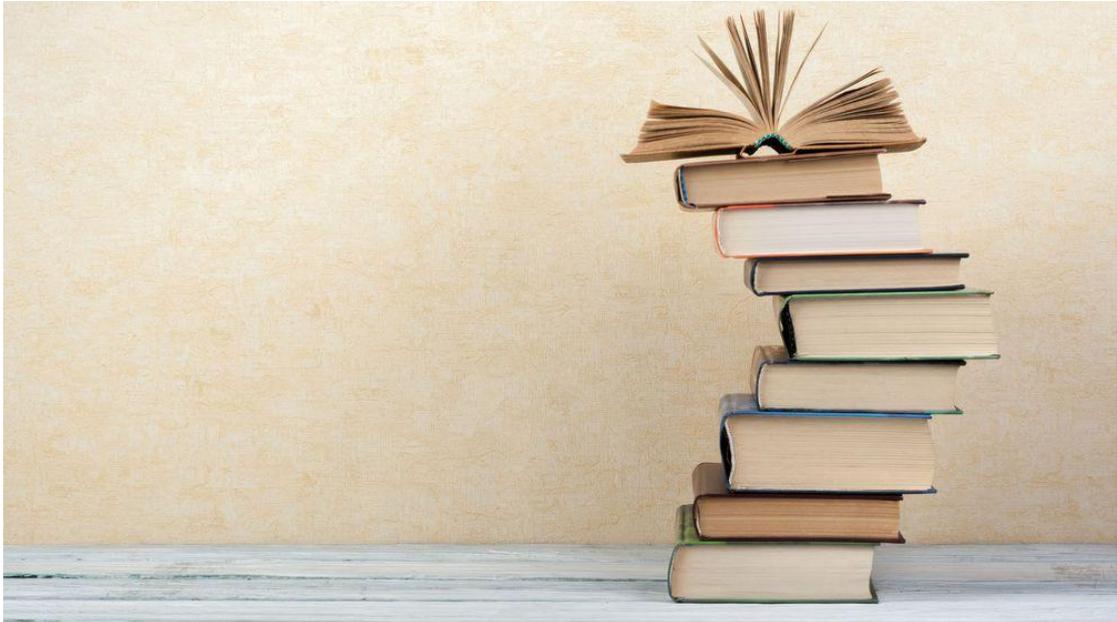
- Le troisième chapitre rassemble les résultats de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Cu par polymérisation oxydative in situ en présence de $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ en milieu acide HCl en utilisant l'argile échangée par les ions compensateur (cuivreux) Cu^{2+} comme renfort et l'Aniline comme monomère. Les propriétés structurales et conductrices des nanocomposites ont été étudiées. Les résultats de caractérisation avec diverses techniques d'analyse ont été aussi présentés.

- Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cour de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [1] V. Giang Ngo, Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, (2011).
- [2] W. Trabelsi, Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel, thèse de doctorat, (2011).
- [3] A. A. Diagne, Thèse de Doctorat, (2007).
- [4] Z. Li, W. Zhang and S. Dong, J. Electroanal. Chem; 317, 109-116 (1991).
- [5] P. Berrouard, Synthèse et caractérisation de polymère semi-conducteurs à base de 5-Alkyl [3,4-C] Thienopyrrole-4,6-dione, thèse de doctorat, (2015).
- [6] Grossiord, N. Loos, J. Meuldijk, J. Regev, O. Miltner, H.E. Van Mele, B. Koning, C.E. Conductive carbon-nanotube/polymer composites: Spectroscopic monitoring of the exfoliation process in water. Composites Science and Technology, 67 (5) 778-782, (2007).
- [7] M. Ahir, S.V. Huang, Y.Y. Terentjev, E.M. Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. Polymer. 49(18) 3841-3854, (2008).
- [8] A. Cayla, A. Campagne, C. Rochery, M. Devaux, E. Melt spun multifilament yarns of carbon nanotubes-based polymeric blends: Electrical, mechanical and thermal properties. Synthetic Metals. 162(9-10) 759-767, (2012).
- [9] M. Abadie, M.J.M. Popa, M. Zaharia-Arnautu, M. Bulacovschi, V. Popa, A.A. Cinétique de polymérisation photochimique de monomères acryliques en présence de silice fonctionnalisée. European Polymer Journal. 36 (3) 571-581, (2000).
- [10] G. Maïté, B. Sebillé. Study of a polymer immobilized on silica gel as stationary phase for chiral liquid chromatography, European Polymer Journal. 32 (1) 19-26, (1996).
- [11] A. Donnet, J.B. Riess, G. Majowski, G. Greffage anionique de polymère sur le noir de carbone, European Polymer Journal. 7 (8) 1065-1072, (1971).
- [12] R. De Sun, T. Nishikawa, . Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. TiO₂/polymer composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion effect of HF- treated TiO₂ Polymer Degradation and Stability, 78 (3) 479-484, (2002).

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



I.1.Introduction

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués des polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés (polymères conducteurs) [1]

Pour cela dans ce chapitre, nous allons citer quelques généralités sur les polymères conducteurs, leurs différentes voies de synthèse et leurs applications dans le domaine industriel, puis nous passons à la description des nanocomposites et à leurs diverses méthodes d'élaboration, passant par la suite à la description des supports employés dans la synthèse de ces matériaux composites en particulier l'argile employé dans la présente étude.

I.2.Généralités sur les polymères conducteurs

Le terme « polymère conducteur » est un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elles. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [2]

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymères π -conjugués insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique. [3]

L'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères stables ayant des propriétés électriques élevées. Ces polymères devraient présenter deux avantages par rapport aux matériaux inorganiques traditionnels utilisés comme conducteurs. La transformation d'un polymère conducteur en composants électriques et électroniques par moulage et autres techniques classiques employées pour les plastiques, est plus facile par rapport aux procédés métallurgiques utilisés pour les matériaux conducteurs inorganiques. Ainsi que, la légèreté et la flexibilité de ces matériaux polymères faciliteraient leurs utilisations et diminuerait leurs coûts. [4]

Dans les polymères conjugués deux types de liaison coexistent, des liaisons simples, de type p, assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, responsables de la rigidité des polymères et limitant leurs solubilités. La conduction électrique de ces polymères est basée sur l'existence d'un système d'électrons conjugués, soit le long de la chaîne principale, soit présent dans les chaînes latérales.

I.2.1. Structure des polymères conducteurs

I.2.1.1. Structure Chimique

Le caractère conducteur (ou semi-conducteur) d'un polymère est dû à la présence d'un système conjugué c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. 1.1

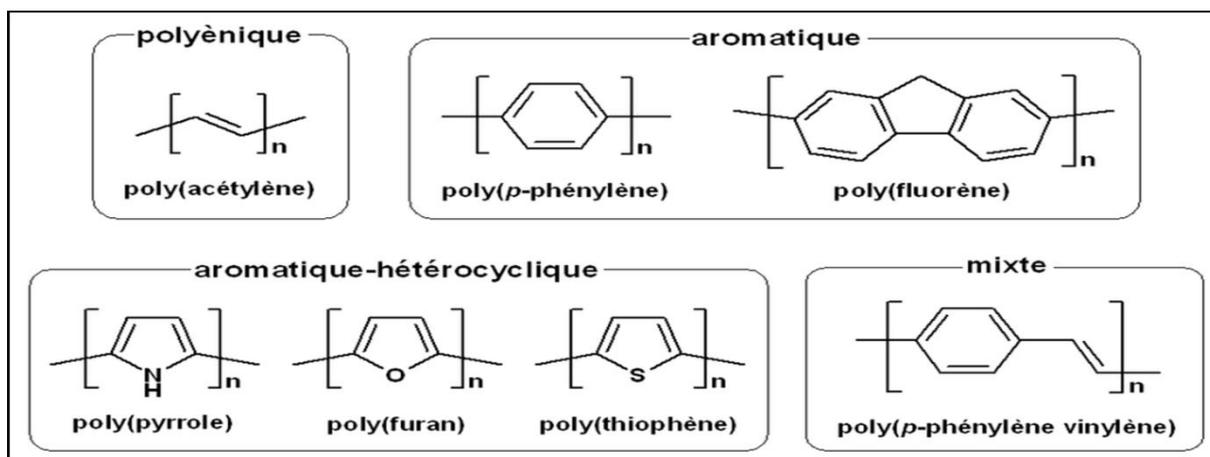


Figure I .1: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.

I.2.1.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bandes. Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV).

La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique. Étant donné leur similitude avec les semi-conducteurs, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes.

Les électrons π formant la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) se trouve dans la bande de valence et les orbitales anti-liantes, π^* formant la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) composent la bande de conduction

(Figure I.2).[5]

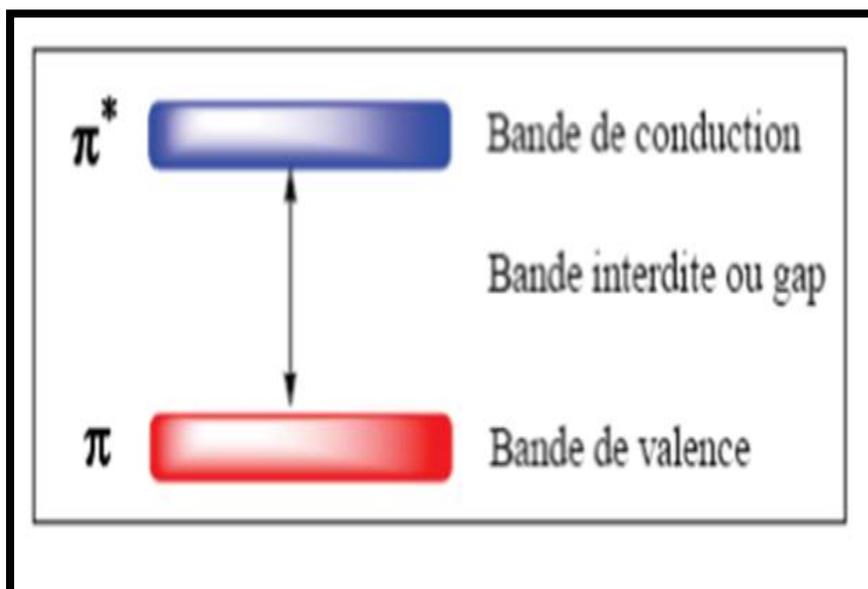


Figure I. 2 : Structure de bandes des polymères semi-conducteurs.

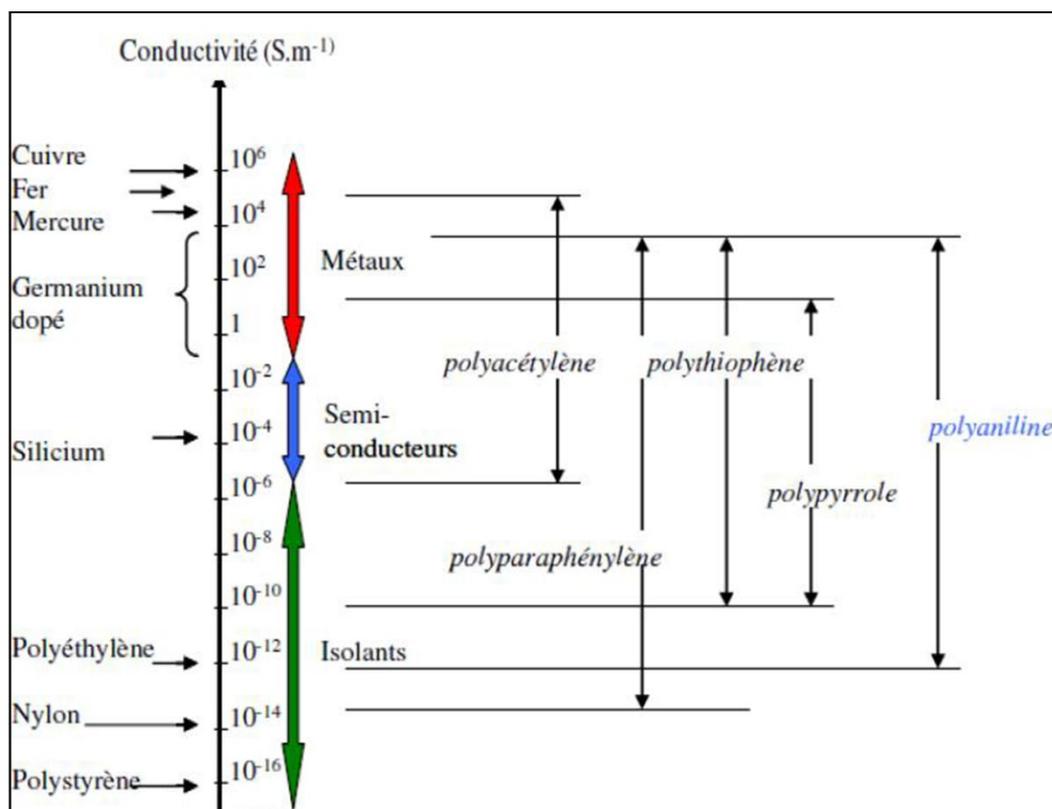


Figure I.3: Echelle de conductivité des PCI Comparaison avec des matériaux inorganique

[6]

I.2.2. Types des polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs: les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques.

I.2.2.1. Polymères conducteurs électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs électroniques :

I.2.2.1.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [7]

I.2.2.1.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé" la conduction étant assurée par les charges des particules introduites .

I.2.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un bon système conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules.[8]

I.2.3. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser, une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus simple et la moins polluante. Ajoutons qu'évidemment, d'autres voies existent.

I.2.3.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique [9]. C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler.[10]

Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs (Figure I.4) [11]

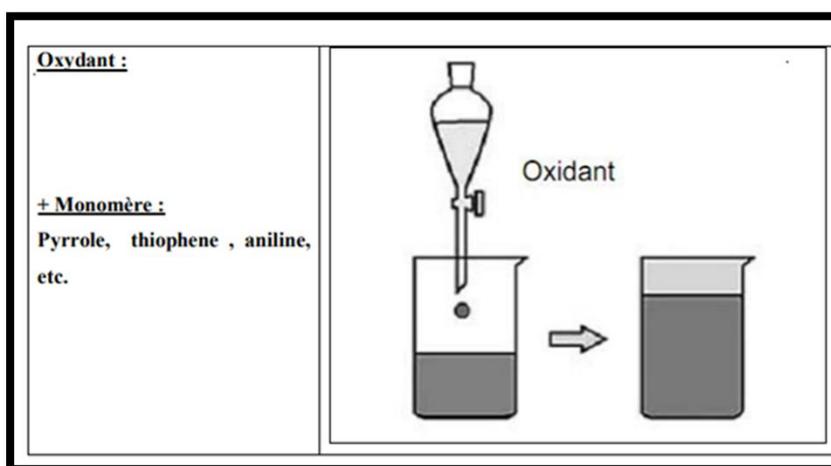


Figure I.4:Schématisme simplifié de la synthèse chimique d'un polymère conducteur.

I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [12-14]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes: ce sont notamment le mode galvano statique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant à l'électrode de travail, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi. L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Pour la synthèse et l'étude électrochimique, on utilise la cellule suivante.

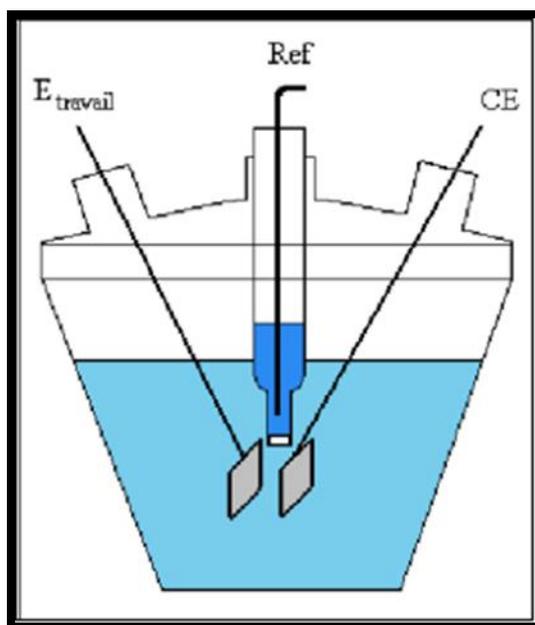


Figure I.5: Schéma d'une cellule électrochimique.

Le système (Figure I.5) est constitué de trois électrodes : une électrode de travail, une contreélectrode et une électrode de référence. L'ensemble est plongé dans l'électrolyte et relié électriquement à un appareillage de commande et à un microordinateur.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- Une relative facilité de mise en œuvre,
- L'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- Des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- Une adhérence et une homogénéité des films greffés,
- La possibilité de l'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

Par exemple, dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissout en milieu acide; la polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0.2V et +0.8V en milieu acide. Certains polymères comme les phénylènes diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. Le pyrrole est aussi aisément électro polymérisable soit en milieu acide, soit en milieu neutre et permet l'obtention de films polymériques utilisables comme membranes. La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères [15].

I.2.4. Dopage des polymères conducteurs

I.2.4.1. Définition du Dopage

A fin d'améliorer la conductivité électrique de ces polymères, on a recours aux dopage. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses d'électrons pour un dopage de type "p" réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type "n" réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Il est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acido-basiques, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [16]. Ainsi, des charges électriques apparaissent sur les chaînes polymériques et la conductivité augmente fortement. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité de ces chaînes polymères assurant ainsi l'électro neutralité de l'ensemble, les matériaux conducteurs ainsi dopés sont de type poly (radical -Cation) ou poly (radical -anion) et présentent dans certain cas une conductivité quasi-métallique.

Les électrons qui ont été enlevés du système constitué de doubles liaisons conjuguées laissent des lacunes électroniques sur les chaînes, tandis que les électrons injectés dans le système y sont en supplément, ce sont ces lacunes électroniques ou ces électrons supplémentaires qui, en se déplaçant le long de la chaîne du polymère, sont l'origine de la conduction électrique.

Pour ces deux types de dopage:

I.2.4.2. Dopage chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le penta fluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent de nouveaux états dans les chaînes des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion (Figure I.6).

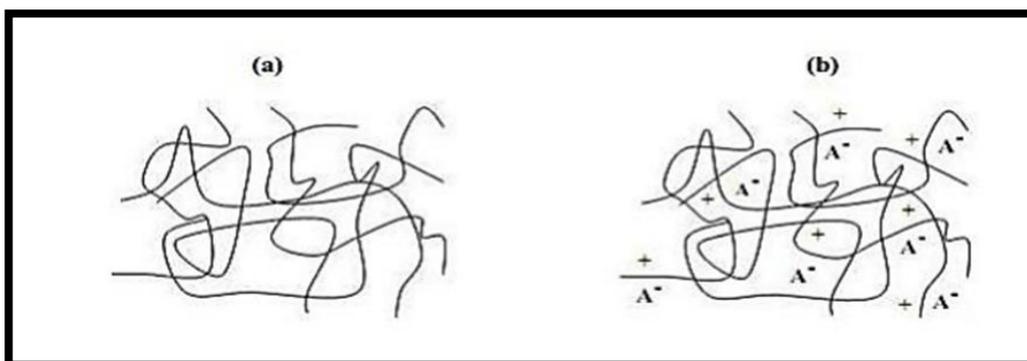


Figure I.6: Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé; (b) polymère conjugué dopé .

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

processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur. Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly(acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre [17]. Le dopage chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Le taux de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

I.2.4.3. Dopage électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique [18]

I.2.5. Application des polymères conducteurs

Le champ d'applications possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentre actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport de signal électrique, la peinture anti corrosion, les panneaux solaires....

I.2.5.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétylène, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1V à 3V).

I.2.5.2. Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite).

I.2.5.3. Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène, une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point des écrans plats pour affichage ou pour télévision. [19]

I.3. La polyaniline

La polyaniline a été découverte il y a plus d'un siècle et était connue sous le nom de noir d'aniline. Sa formule chimique est donnée dans la Figure I.7.

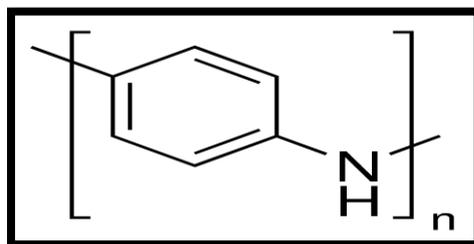


Figure I.7: Formule chimique du PANI.

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80. En 1985, Mac Diarmid et al ont montré que le sel d'émeraude de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la Figure I.8.

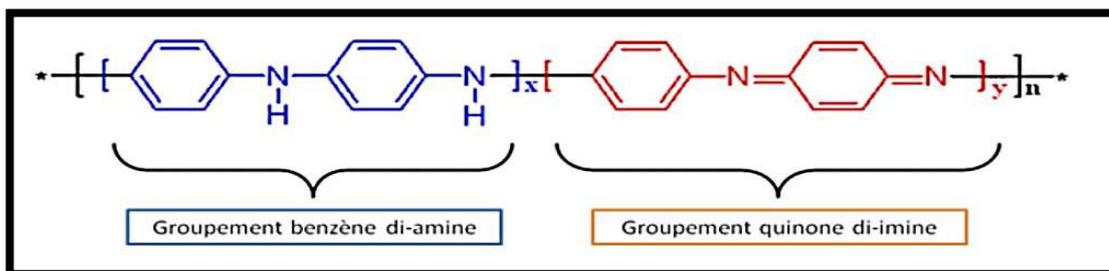


Figure I.8: Formule générale et motif de la polyaniline à l'état réduit et oxydé.

Selon les valeurs de x et y , trois états principaux peuvent être obtenus :

$x = 1$; $y = 0$, la il ya la réduction totale de la chaîne moléculaire cela devient la leucoéméraldine base.

La leucoéméraldine base : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.

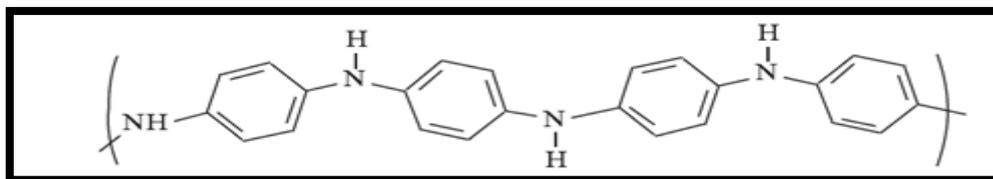


Figure I.9 : La Leucoéméraldine base.

$x = 1$; $y = 1$: la chaîne est réduite de moitié (partiellement oxydée), on l'appelle l'éméraldine base.

L'éméraldine base: un solide bleu vert constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone d'imine. C'est la forme stable du PANI.

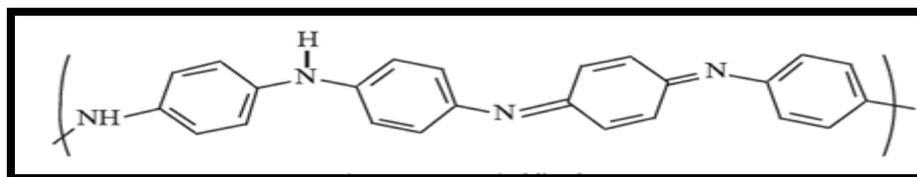


Figure I.10: L'Eméraldine base.

$x = 0$; $y = 1$: on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées

La pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone d'imine . Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

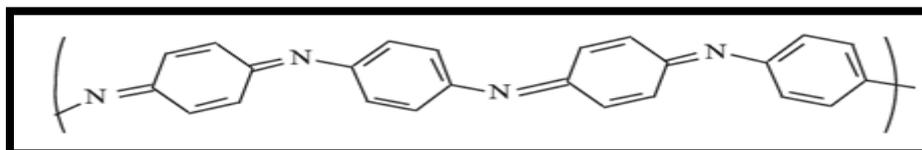


Figure I.11: La Pernigraniline.

I.3.1. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est généralement synthétisée par deux voies: chimique ou électrochimique. Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée). [20]

I.3.1.1. Synthèse chimique

La polyaniline est généralement obtenue par oxydation chimique directe de l'aniline. La synthèse par voie chimique oxydante développée par Mac Diamide et al. en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, le bichromate de potassium $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4)$ et le trichlorure ferrique (FeCl_3) . Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $(\text{HCl}$, 1 mole/L) (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures. [21]

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production de polyaniline. Elle nécessite la présence du monomère "Aniline" et d'un oxydant dans un milieu acide, organique ou aqueux. Ces réactions de polymérisation sont influencées par plusieurs paramètres tel que:

➤ **La nature de l'oxydant:**

Une grande variété d'oxydants peut être utilisée avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est l'agent oxydant le plus largement utilisé dans la synthèse oxydative du PANI [22,23]. Mais il est possible d'oxyder l'aniline avec d'autres agents oxydants tel que le bichromate de potassium $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ [24], le tri chlorure ferrique (FeCl_3) [24], peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [25,26], l'iodure de potassium KI [27].

➤ **La nature de l'acide :**

Les réactions de polymérisation sont généralement effectuées en milieu acide ($0 < \text{pH} < 2$). Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère "Aniline" dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire du polymère [28].

➤ **La température de polymérisation :**

- ✓ A température ambiante [29,30], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.
- ✓ Entre 0 et 5°C [31] (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30.000 et 60.000 g.mole^{-1} (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).
- ✓ A basse température ($< -30^\circ\text{C}$) [32,33], température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF_2 , la masse molaire de la polyaniline est élevée ($> 400\,000 \text{ g.mole}^{-1}$) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

➤ **La nature du solvant**

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition de l'acétone, du tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [34]

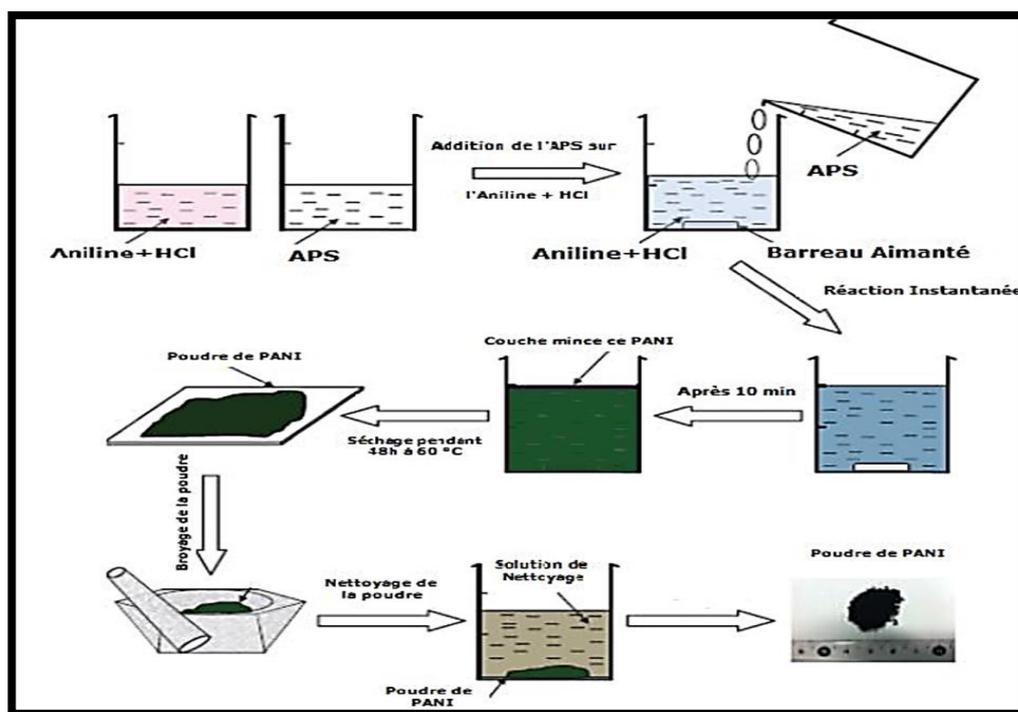


Figure I.12: Schéma de la polymérisation chimique de l'Aniline [34]

I.3.1.2. Synthèse électrochimique

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électro-synthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée. Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle. [35]

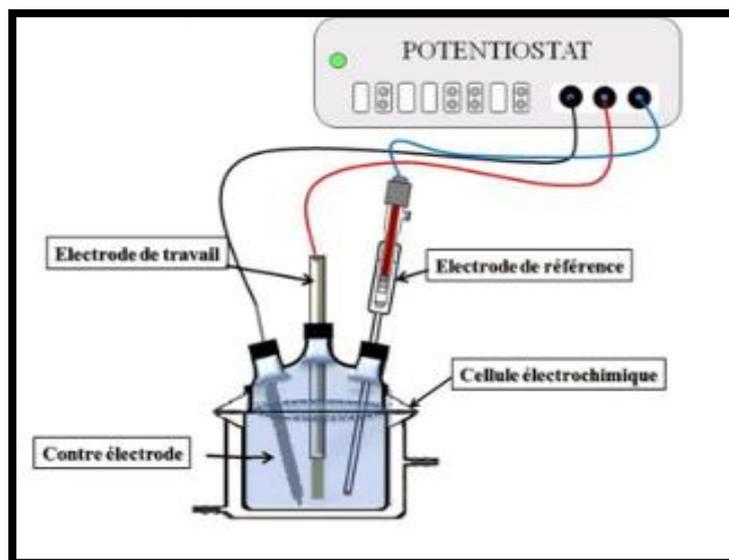


Figure I.13 : Schéma d'une cellule électrochimique

I.3.2. Dopage du pani

Afin d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du PANI on a recours au dopage, c'est un processus qui consiste à introduire des charges sur la chaîne du polymère pour obtenir un état conducteur, Il existe différents types dopage:

C'est un processus réversible [36], d'où une réaction d'oxydation ou de réduction se produit. Le dopage redox peut alors être de type **n** ou de type **p** selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type **n** (ou **p**) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou un retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.

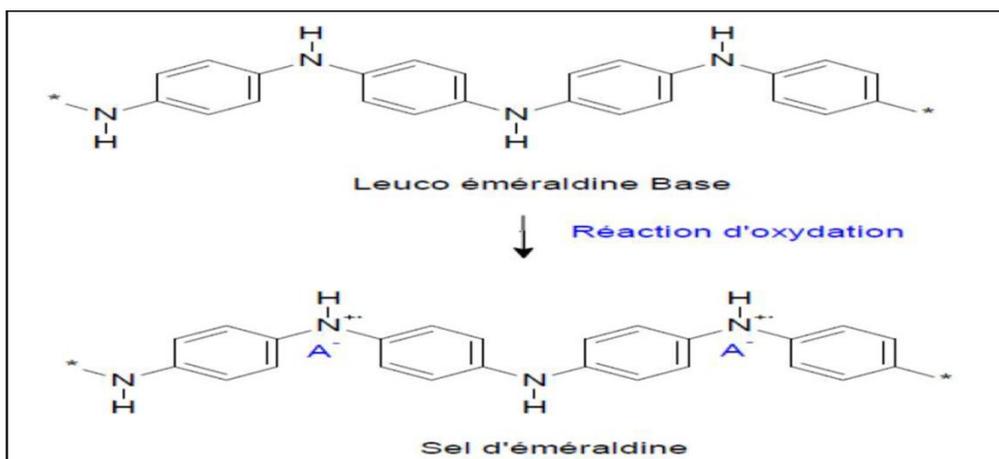


Figure I.14: Schéma du dopage oxydant de la Polyaniline [36]

I.3.2.1. Dopage acide

Appelé également dopage protonique, offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme H_2SO_4 ou HCl . [37].

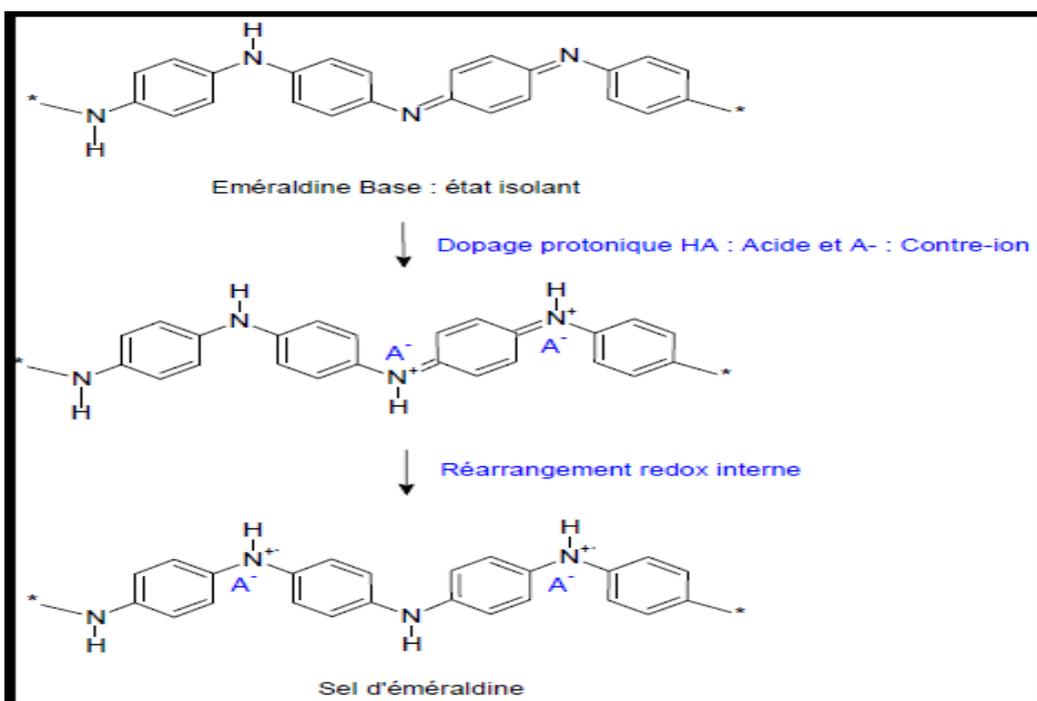


Figure I.15: Schéma du dopage protonique de la Polyaniline.[38]

I.3.2.2. Dopage électrochimique

Dans ce type de dopage on utilise une électrode recouverte du polymère 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. Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que la conductivité, la solubilité...etc.

1.3.3. Application de la polyaniline

Tels que les polymères conducteurs, les propriétés spécifiques de la polyaniline (leur poids léger, la flexibilité mécanique, le faible coût, facilité de synthèse, bonne stabilité environnementale et une conductivité importante). Ce polymère présente un potentiel pour des applications diverses, on peut citer quelques-unes:

- ✓ Les Capteur de gaz : NH_3 , CO_2 , NO_2 .
- ✓ Indicateur acide-base.
- ✓ Inhibiteur de corrosion.
- ✓ Peintures, adhésifs conducteurs

Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits ou Électrodes. [39]

I.4. Nanocomposite hybride

On appelle matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel au moins l'une de ses composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères. Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le

monde universitaire qu'industriel. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires.

Il est donc possible par ce type de procédés, de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables matériaux hybrides ou nanocomposites organo-minéraux ou biominéraux qui combinent les propriétés des molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux en un seul matériau. D'autre part, les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux hybrides. [40]

I.4.1. Définition d'un matériau composite

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, constituée d'une combinaison de deux ou plusieurs substances : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et devenir solidaires pour former un troisième matériau. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire (figure. II.16). Les renforts, sous forme de fibres, contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de matériau composite. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres. Les charges et les additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...)

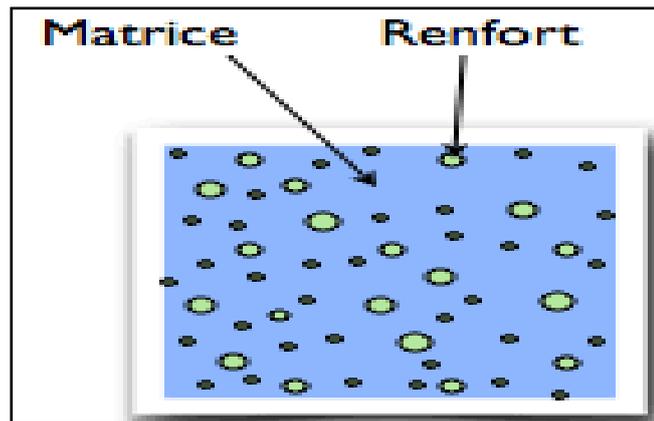


Figure I.16: Représentation schématique d'un matériau composite [41]

I.4.1.1. Matrice

La matrice est un matériau organique léger, facilement déformable. Le rôle de la matrice est de lier les fibres du renfort fibreux entre elle, la répartition de la charge mécanique et les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) sur tous les renforts, permet la cohésion des fibres pour une meilleure homogénéisation de l'ensemble et assure leur protection chimique. La matrice doit avoir une masse volumique faible afin de conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées [42-43].

Il existe différents types de matrices qui sont utilisées dans les matériaux composites comme représenté sur la figure I.17.

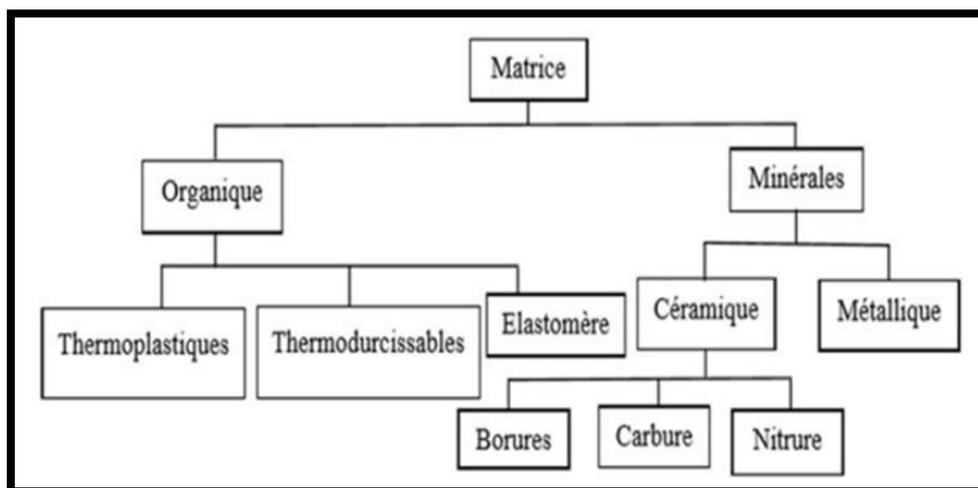


Figure I.17: Différents types de matrices

I.4.1.2. Renfort

Le renfort, souvent sous forme de fibres, sert au transfert des charges mécanique. Les fibres ont une forme remarquable dans la matrice qui possède des propriétés qui s'approchent de plus en plus de celles prévues par la théorie. Ces propriétés sont impressionnantes à cause de leur forme et des moyens de fabrication. La structure moléculaire d'une fibre est généralement alignée. Dans le sens de l'axe de fibre ce qui produit une structure forte dans cette direction. Les fibres sont donc fortes mais fines, ce qui leur confère une grande souplesse. On les commercialise essentiellement sous forme de fibres courtes ou fibres longues. Les fibres peuvent se présenter sous forme linéique, surfacique et multidirectionnelle [44].

Le rôle de renfort se varie en fonction de son type dans la structure du matériau . Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc. et d'améliorer certaines propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques...etc. Le renfort doit également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique. Il peut se présenter sous de nombreuses formes:

fibres courtes ou particules (mat) ou fibres continues (unidirectionnel, tissus ou textures multidirectionnelles) [45-53].

Il y a différents types de renforts (Figure I.18)

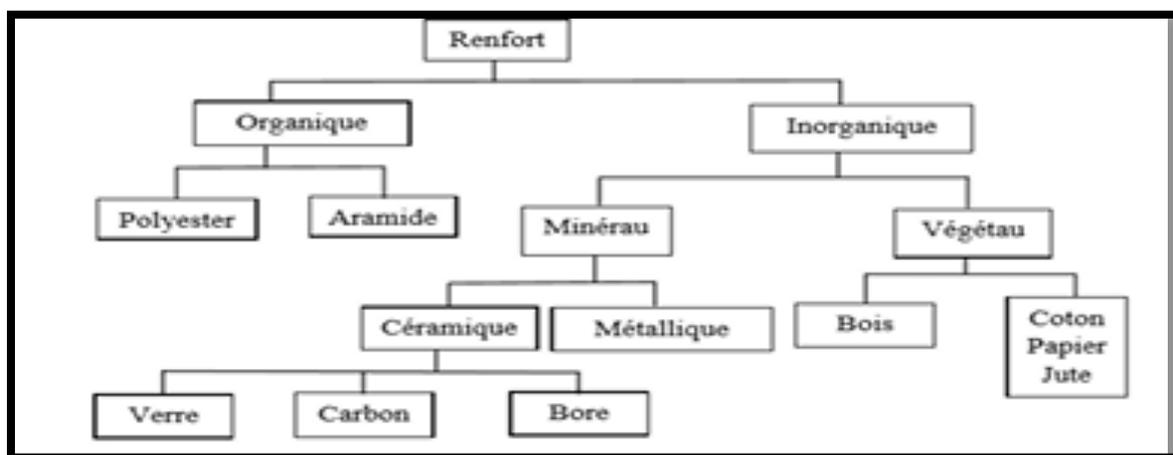


Figure I.18 : Différents types de renforts

I.4.2. Origine des nanocomposites

I.4.2.1. Nanocomposites naturels

Les nanocomposites peuvent être trouvés dans la nature par exemple la coquille, l'os de l'ormeau, les toiles d'araignée, les nanobiocomposites naturels ont une structure à une échelle nanométrique, à l'image de celle de certains coquillages, dits de brique de mortier constituée de protéine organique et de particule de carbonate de calcium.

I.4.2.2. Nanocomposite synthétique

L'amélioration des propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition du pneumatique dont la durée d'utilisation a été ainsi multiplié par cinq.

I.4.3. Types des nanocomposites

L'introduction de charge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologies [54]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration du nanocomposite [55] et à la nature des interactions physico-chimiques, nature de la matrice et de la charge, du traitement de fonctionnalisation ou de modification organique [56]. En fonction de tous ces paramètres, trois types d'organisation peuvent être rencontrés dans la littérature :

➤ **Microcomposite conventionnel**

La morphologie correspond à une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats(Figure I.19(a)), le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets.

➤ **Nanocomposite intercalé**

Dans ce système la matrice polymère pénètre à l'intérieure des galeries (Figure I.19.(b)) L'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets.

➤ **Nanocomposite exfolié**

Lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou d'élaminée (Figure I.19. (c))

L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère; la quasi-totalité de l'interface est concernée [57-58].

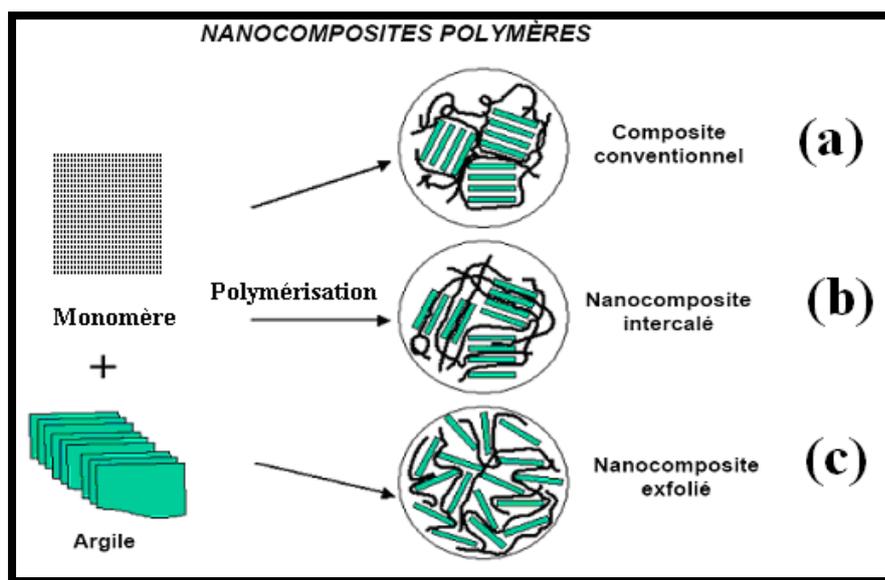


Figure I.19: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile [57-58]

I.4.4. Classification des nanocomposites

I.4.4.1. Classification suivant la nature de la matrice

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre décroissant de la température d'utilisation [59].

- ✓ nanocomposites à matrice céramique (1000°C) .
- ✓ nanocomposites à matrice métallique (600°C), ces matériaux sont inspirés de la métallurgie.
- ✓ nanocomposites à matrice organique ou polymérique (200 à 300 °C), ces matériaux sont très développés.

I.4.4.2. Classification suivant la nature de renfort

Les renforts peuvent être classés en fonctions de leurs géométries :

-**Les nanoparticules:** Existents depuis longtemps, les améliorations des nouvelles méthodes

visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface. Ces nanoparticules généralement sont obtenus par voie chimique.

- **Les nanotubes et les nanofibres:** Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur /diamètre d'au moins 100. Les nanotubes les plus récents sont les nanotubes de carbone, ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polycarbonate, etc.).

- **Plaques /lamelles /feuillets:** Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre de nanomètre et avec un rapport de forme d'au moins 25. Parmi ces matériaux les plus connus sont les argiles naturelles car se sont faciles à extraire. [60]

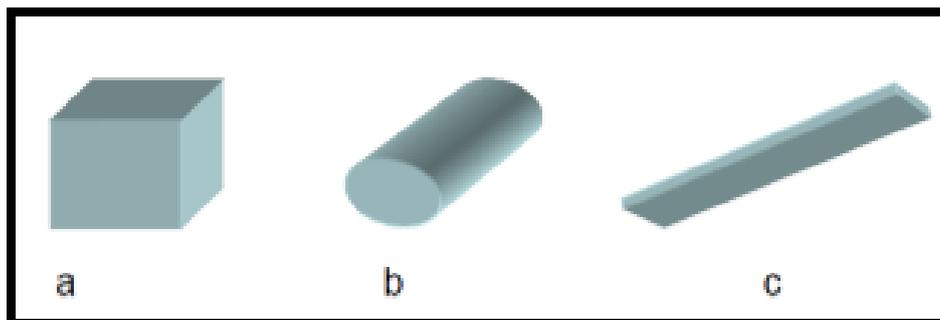


Figure I.20 : Représentation schématique des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillelet [61].

I.4.5. Procède d'elaboration de nanocomposite polymère/argile

Pour la préparation de nanocomposites polymère-argile, le mécanisme d'interaction du polymère et de l'argile dépend de la polarité, poids moléculaire, hydrophobicité, groupes réactifs, etc du polymère, et le type de solvant, c'est-à-dire l'eau, les liquides organiques polaires ou non polaires et le type du minéral argileux [62].

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont : [63]

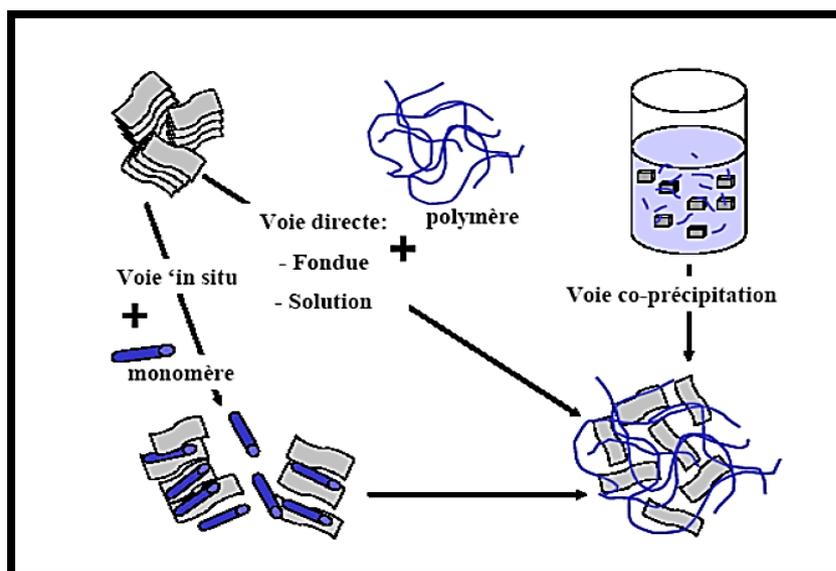


Figure I.21: Les différents modes de réalisation des nanocomposites.[64]

I.4.5.1. La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide-6 [65]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode consiste à laisser gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour

amorcer la polymérisation, La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace interfoliaire. A la fin de la polymérisation, les chaînes de polymères vont écarter cet espace, provoquant une éventuelle exfoliation de la montmorillonite [66,67].

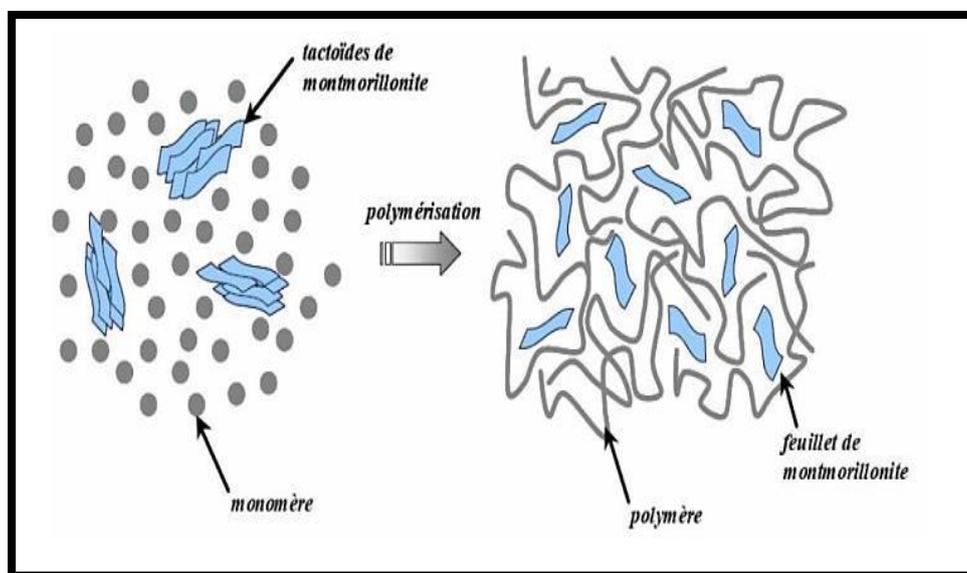


Figure I.22: Principe de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire [67]

I.4.5.2. Mélange direct en solution

C'est une voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, c'est la méthode la plus simple pour obtenir un nanocomposite polymère/Argile.

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur les figures I.23, I.24, consiste à préparer d'une part le polymère dans un solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.

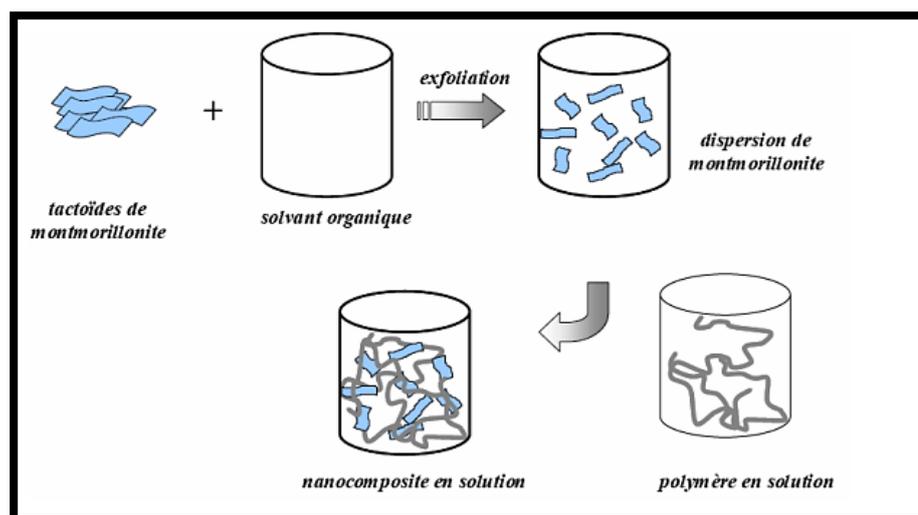


Figure I.23: Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution [64]

L'avantage que présente cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires. Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool-vinyle) [68], le poly(oxyde d'éthylène) [69,70], la poly(vinylpyrrolidone) [71] et l'acide polyacrylique [72].

I.4.5.3. Mélange dans le polymère fondu

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al. [73]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite [74,75]. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution, cette voie de synthèse permet l'industrialisation des nanocomposites [76].

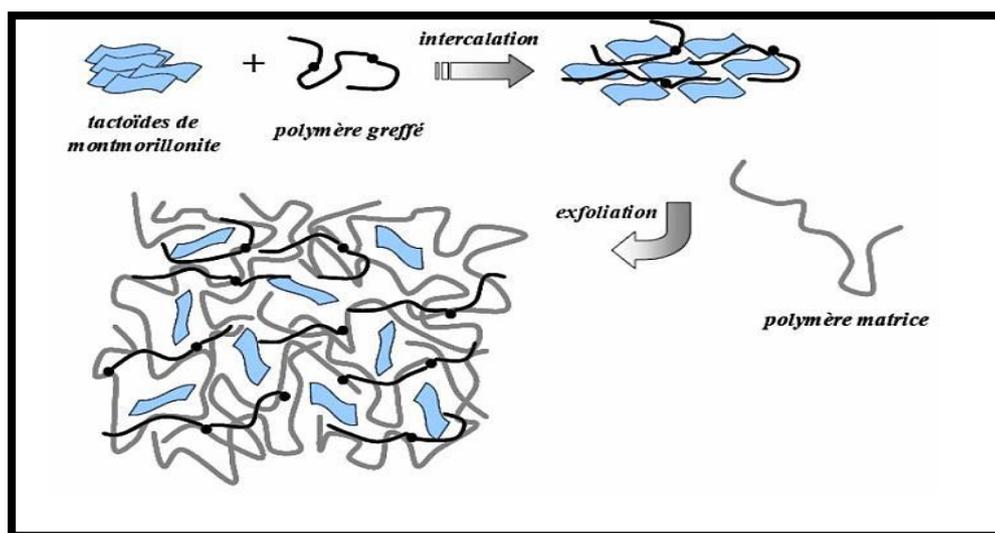


Figure I.24: Elaboration des nanocomposites par voie directe en masse [76]

I.4.6. Propriétés des nanocomposites

I.4.6.1. Propriétés thermiques et propriétés barrières :

✓ Stabilité thermique :

En règle générale, l'incorporation de l'argile dans la matrice polymère a pour effet d'améliorer la stabilité thermique du nanocomposite, en agissant comme isolant et comme barrière au transport de masse des produits volatils générés lors de la décomposition. L'argile permet la formation de charbon après décomposition thermique [77]. Les travaux décrits dans la littérature montrent que plusieurs facteurs ont une influence sur la stabilité thermique des nanocomposites. Nous en citerons :

- Les méthodes de préparations.
- L'état de dispersion [78].
- La morphologie du nanocomposite intercalée, exfoliée ou partiellement exfoliée.
- La concentration de l'argile dans le composite [79].
- La nature du polymère [80].
- La nature du tensioactif utilisé pour la modification de l'argile [81].

✓ **Propriétés barrières:**

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

✓ **Propriétés de retard au feu :**

Le caractère ignifuge des polymères est amélioré par l'utilisation de nanocomposites argile/polymère. L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nano structure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions des produits volatils issus de la combustion [82].

I.4.6.2. Propriétés mécaniques

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 [83].

I.4.6.3. Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau [82].

I.4.7. Application des nanocomposites

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels:

- ✓ Réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs d'automobiles.
- ✓ Construction "sections d'édifices et panneaux structurels".
- ✓ Aérospatiale "panneaux ignifuges et composantes haute performance".
- ✓ Electricité et électronique "composantes électriques et cartes de circuits imprimés" [84,85]
- ✓ Emballage alimentaire.

I.5. Les supports

Un support de catalyseur est généralement un matériau solide de grande surface, sur lequel un catalyseur est fixé [86]. Une méthode populaire pour augmenter la surface consiste à répartir le catalyseur sur la surface du support. Le support peut être inerte comme il peut participer aux réactions catalytiques. Les supports typiques comprennent divers types: de silicates, de carbone, d'alumine et de silice [87].

Dans la présente étude , nous avons utilisé un support argileux, naturel, non toxique, moins couteux appelé **Maghnite**.

I.5.1. L'argile

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou du latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés . Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme

crystallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux de dimension moyenne de l'ordre de 2μ . Elles possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre qu'une argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K).

I.5.1.1. Structure des argiles

Les argiles sont caractérisées par une structure en feuillets appelée aussi structure phylliteuse, La structure des minéraux argileux est constituée par un empilement de plans hexagonaux et plans compacts, ces deux arrangements fondamentaux entrent dans la constitution du feuillet dont l'épaisseur est d'ailleurs une des caractéristiques essentielles.

La première couche est constituée de tétraèdres SiO_4 , sa projection sur le plan XOY fait apparaître des motifs hexagonaux des empilements des oxygènes dont les centres sont occupés par les ions OH^- . La deuxième couche est constituée d'octaèdres formés par deux ions oxygènes et quatre ions. Leurs centres sont occupés par un métal trivalent (Al ou Fe); divalent (Mg, Fe, Zn,...) ou même monovalent (Li...).

Ces éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets consécutifs s'appelle espace interfoliaire [88].

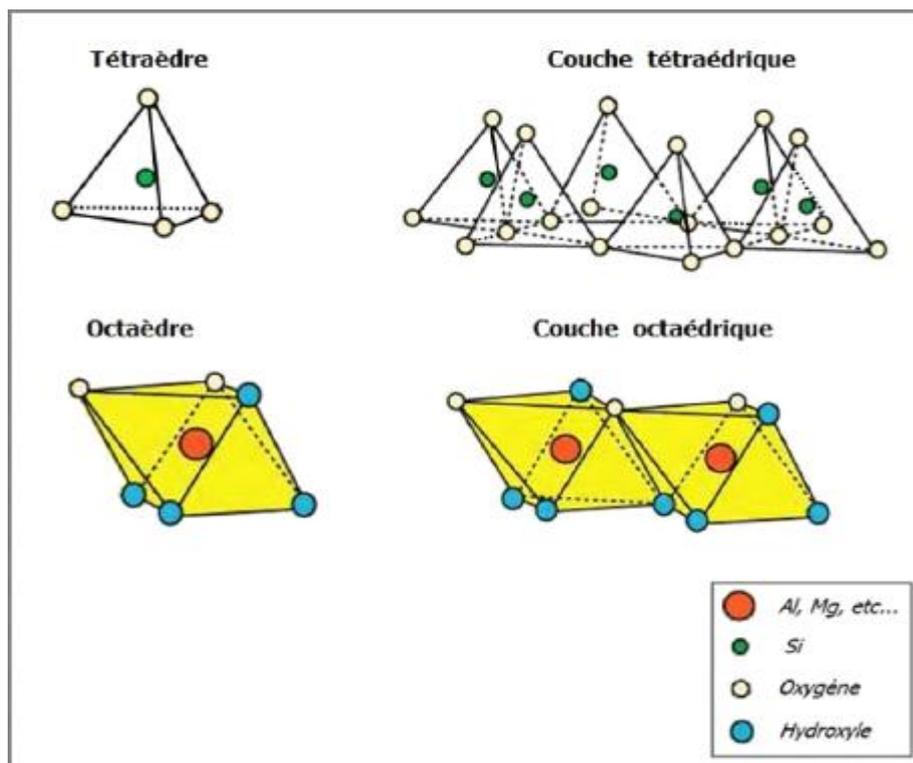


Figure I.25 :Structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

I.5.1.2. Classification des minéraux argileux

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue plusieurs types de minéraux :

- Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) (tableau I.1) [89].

Tableau I.1: Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [90].

Groupes Des Minéraux	Espèce minérales	Structure
		T= Couche Tétraédrique O= Couche Octaédrique
Kaolinite	Kaolinite	Minéraux à 2couches T:O
	Halloysite	
	Dikite	
Smectites	Montmorillonite	Minéraux à 3 couches T:O:T
	Saponite	
	Bedelite	
	Illite	
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches T:O:T:O

1.Minéraux de type TO

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter feuillets stabilisent alors l'empilement (figure I.26). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [91]. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des

ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [89]. L'équidistance caractéristique est environ 7.1Å [92].

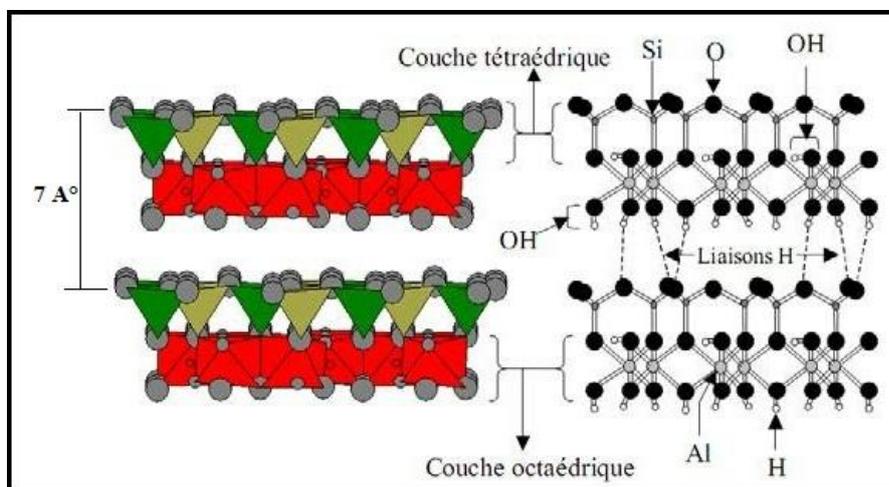


Figure I.26: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO

➤ **La famille de La kaolinite:**

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, [93] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. [94].

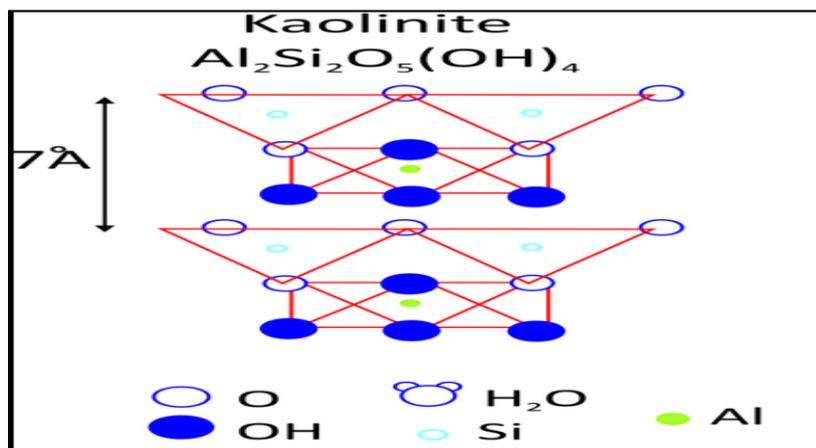


Figure I.27: Modèle schématisé de la couche de kaolinite.

2. Minéraux de type TOT :

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure I.28). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [91]. L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15\AA selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [92].

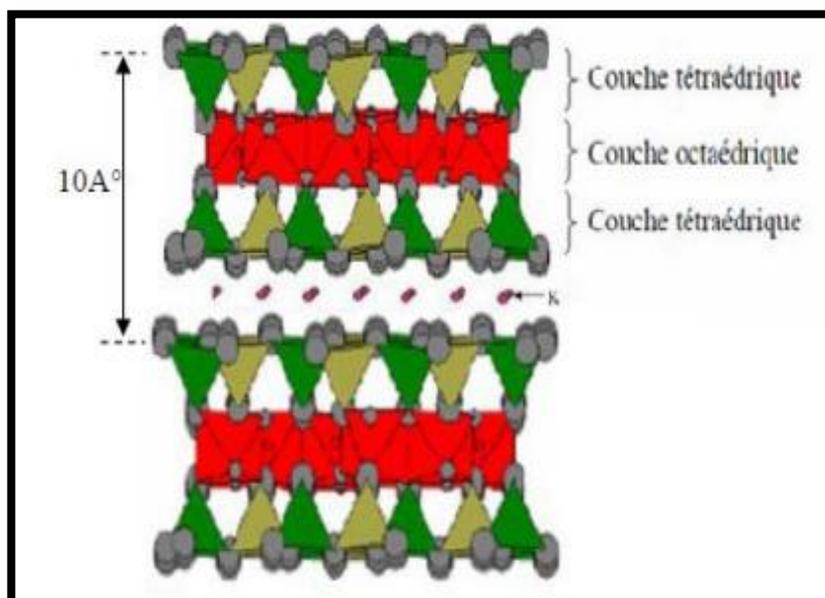


Figure I.28: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [95]

➤ La famille des montmorillonites

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [96], généralement sa densité est égale à 2,04. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est de 90 m²/g (pour la montmorillonite de Maghnia).

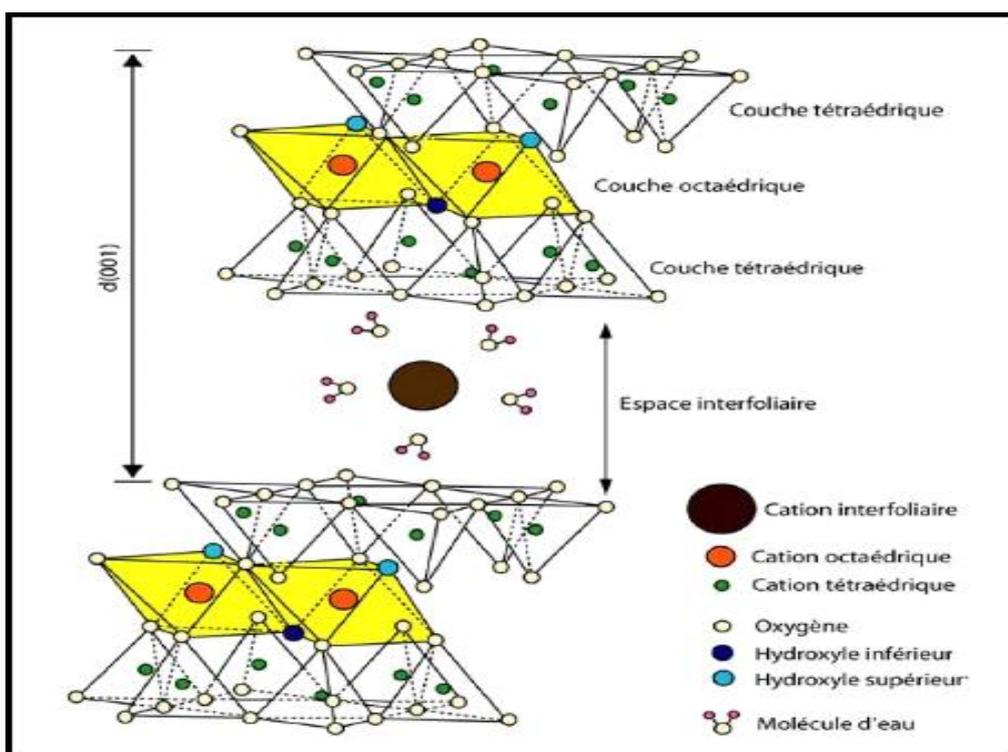


Figure I.29: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

3. Minéraux type TOTO :

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I.30) [91]. l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14\AA , à ce type correspond le groupe du chlorite [92].

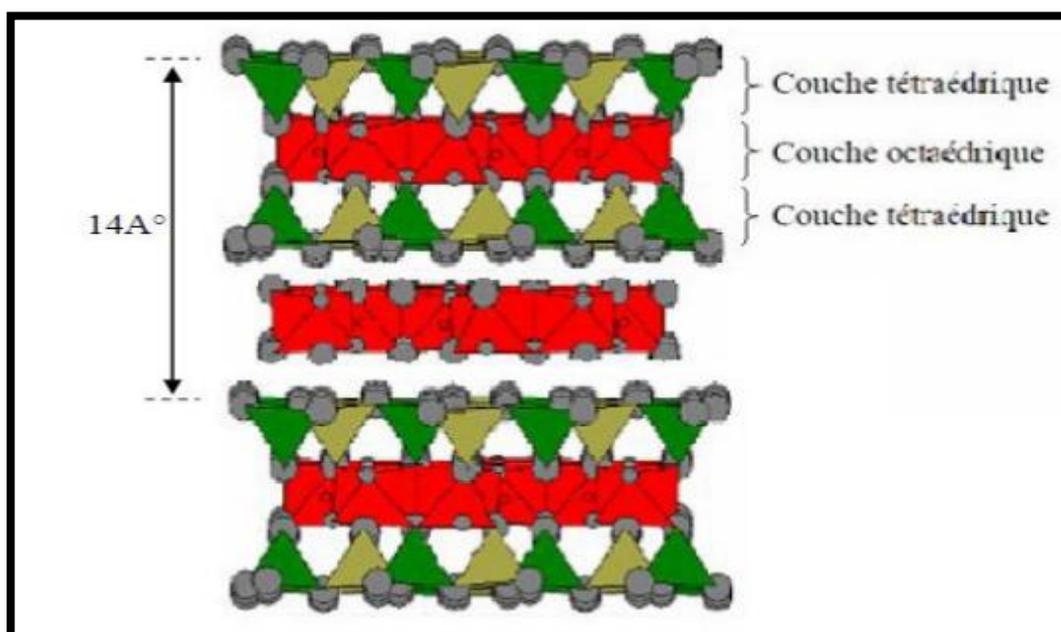


Figure I.30: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [95]

➤ Chlorites

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés. Des structure similaire aux illites et smectites, l'espace entre leur feuillet abrite une couche supplémentaire d'hydroxyde de magnésium, de fer ou d'aluminium [97]

References bibliographiques

- [1] C. Liang, Caracterisations electriques de polymeres conducteurs intrinseques Polyaniline/Polyurethane dans une large gamme de frequence (DC a 20 GHz), (2010, July).
- [2] U. Salzner, J. Lagowski, B.Pickup, P. G. Poirier, Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. *Synthetic Metals*, 96(3), 177-189, (1998).
- [3] M.Bouhadid, Conception, caracterisation et mise en oeuvre de materiaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques (Doctoral dissertation), (2008).
- [4] W.CHARAA, Etude des propriétés catalytiques de composite polymere/nanoparticules d'argent (Doctoral dissertation), (2015).
- [5] N. BENDOUCHE, L'effet du magnétisme sur la synthèse de la polyaniline par polymerisation interfaciale (Doctoral dissertation), (2022).
- [6] L. David, S. Etienne, introduction à la physique des polymères, thèse de doctorat, Dunod, Paris (2002).
- [7] F. REZIG., B.B O U H C I D A, Electrodeposition de microparticules d'or sur un polymere conducteur (Doctoral dissertation) , (2022).
- [8] S.Etienne., L, David, Introduction a la physique des polymeres-2e ed. Dunod, (2012).
- [9] T.Ito.,H.Shirakawa.,S. Ikeda, Thermal cis-trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 13(8), 1943-1950, (1975).
- [10] Y. Ito., H.Shirakawa, S.Ikeda., *J. Polym.Chem*, Ed. 12, 11 ,(1974).
- [11] J. H. Edwards., E.A. Zakhava., V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva., *Anal.Chem*, 56,1000 (1996).
- [12] M.El Rhazi, Proprietes electrochimiques de la polyaniline en presence d'une reaction de mediation. Etude en fonction du ph par impedances ac et ehd et microbalance a quartz (Doctoral dissertation, Paris 6), (1992).
- [13] Y. Wei, X. Tang, Y.Sun, and W. Focke, *J. Polym.Sci, Part A: Polym. Chem.* 27 2385, (1989).

- [14] S.Sadki., P.Schottland., N.Brodie., & G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 283-293,(2000).
- [15] F.Mezhoud, ,POLYMERES CONDUCTEURS (Doctoral dissertation), (2013)
- [16] A. G. MacDiarmid,Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14): p. 2581-2590, (2001).
- [17] A. J .Heeger, Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of physical chemistry B*, 105(36), 8475-8491, (2001).
- [18] F. Miomandre .,P. Audebert, In *Conjugated Polymers*, at <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18>, (CRC Press, 2006).
- [19] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, S. I. Yaniger, *Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 173.180, (1985).
- [20] D.Kumar., R. C .Sharma, *Advances in conductive polymers. European polymer journal*, 34(8), 1053-1060, (1998).
- [21] R.Kiebooms.,A. Aleshin.,K. E. A. Hutchison.,F.Wudl., A.Heeger, Doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films : Thermal, electromagnetical and morphological analysis. *Synthetic Metals*, 101(1-3), 436-437, (1999).
- [22] A. C .Anbalagan., S. N .Sawant, Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application. *Polymer*, 87, 129-137, (2016).
- [23] J .Mu., G .Ma., H.Peng., J.Li., K.Sun., Z.Lei, Facile fabrication of self-assembled polyaniline nanotubes doped with d-tartaric acid for high-performance supercapacitors. *Journal of power sources*, 242, 797-802, (2013).
- [24] W.E. Price., A. Mirmohseni., C. O. Too., G. G.Wallace., H. Zhao, *Intelligent Membranes*,in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.) ; CRC press, (1996).
- [25] Y.Kaminorz, E.Smela, T.Johansson, L.Brehmer, M. R .Andersson, O.Ingas, Characteristics of polythiophene surface light emitting diodes, *Synthetic Metals*, 113(1-2), 103-114, (2000).
- [26] J.Roncali, *Conjugated poly (thiophenes) : synthesis, functionalization, and applications. Chemical reviews*, 92(4), 711-738, (1992).
- [27] R.Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1, 635, (1986).

- [28] N.El Kamchi, Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites a basede Polyaniline : application a la réalisation d'un micro capteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku (Doctoral dissertation, Lille 1), (2012).
- [29] P. N.Adams., D. C .Apperley., A. P Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state ¹⁵N nmr spectroscopy. *Polymer*, 34(2), 328-332, (1993).
- [30] A. M .Kenwright., W. J Feast., P.Adams., A. J .Milton.,A. P. Monkman.,B. J. Say, Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. *Polymer*, 33(20), 4292-4298, (1992).
- [31] L. Alcacer, *Conducting Polymers, Special Applications.* : D. Reidel Publishing Company. p105, (1987).
- [32] J.Stejskal, A.Riede, D.Hlavata, J.Prokeš, M.Helmstedt, P.Holler, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic metals*, 96(1), 55-61, (1998).
- [33] P. M.Beadle., Y. F .Nicolau., E.Banka.,P. Rannou., D.Djurado, Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic metals*, 95(1), 29-45, (1998).
- [34] Y.Geng., J.Li., Z.Sun., X.Jing., F.Wang, Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic metals*, 96(1), 1-6, (1998).
- [35] J. C .Scott., J. H .Kaufman., P. J .Brock., R.DiPietro., J.Salem., J. A .Goitia, Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 79(5), 2745-2751, (1996).
- [36] R. A .Hule., D. J .Pochan, Polymer nanocomposites for biomedical applications. *MRS bulletin*, 32(4), 354-358, (2007).
- [37] G.H.Chen, D.J.Wu, W. G.Weng, W. L .Yan, Preparation of polymer/graphiteconducting nanocomposite by intercalation polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10), 2506-2513, (2001).
- [38] G. B. Street, J. F. Kawk, R. H. Geiss, T .C. Clarke. *Journal of the Chemical Society,Chemical Communications.* 338,489-490, (1978).
- [39] L.B.Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, 42(2), 420-427, (1954).

- [40] C.Sanchez., F.Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18(10), 1007-1047, (1994).
- [41] C. Sanchez, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *N.J.Chem.*, 18,1007-1047, (1994).
- [42] E. J.Jules, Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hysteresis diélectrique (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech), (2001).
- [43] B.Hami, Elaboration et caractérisation physico-mécanique d'une structure sandwich multicouche (Doctoral dissertation), (2018).
- [44] S.GASMI., C.BELGUENDOZ. Elaboration et caractérisation d'un matériau composite renforcé par les fibres de paille de blé (Doctoral dissertation), (2020).
- [45] L.Merad, Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM (Doctoral dissertation), (2010).
- [46] C.Paris, Etude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable (Doctoral dissertation), (2011).
- [47] L.Gornet, Généralités sur les matériaux composites, (2008).
- [48] C.Zapata-Massot, Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux (Doctoral dissertation), (2004).
- [49] M.Carma, Glossaire des matériaux composites. Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés National Press, USA, (2006).
- [50] J. M .Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures. Editions Tec Doc, (2005).
- [51] M. D .Ladghem-Chikouche, Renforcement d'un polymère (polyester insaturé) par des fibres végétales (*arundo donax*) (Doctoral dissertation), (2018).
- [52] F. Z.Yahi, Caractérisation physique d'une fibre végétale (le DISS (Doctoral dissertation), (2016).
- [53] A.Mostar, influence des ajouts de fines minérales sur les performances mécaniques des bétons renforcés de fibres végétales de palmier dattier (Mémoire Magister), (2006).
- [54] S.S .Ray., M.Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641, (2003).

- [55] A.BENAMOR, Synthèse et Caractérisations Chimie Physique du système Montmorillonite/TPGDA Nanocomposite, (2015).
- [56] T.D. Fornes., P.J. Yoon., H.Keskkula., D.R.Paul , Polymer, vol. 43, pp .9929-9940, (2001).
- [57] W.Zheng., S. C .Wong., H. J .Sue, Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites. Polymer, 43(25), 6767-6773, (2002).
- [58] A. B .Morgan., J. W .Gilman, Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction : A comparative study. Journal of Applied Polymer Science, 87(8), 1329-1338, (2003).
- [59] C.JERMOUNI, Développement de matériaux nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et de graphène, (2015).
- [60] R. E. Grim ; Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, 1968.
- [61] J. M. Berthelot, Matériaux composites, comportement et analyse des structures, Edition TECDOC, Cachan, (1999).
- [62] M.A .Scott, K.A .Carrado, P.K. (eds). Dutta, (2004).
- [63] M. A.Zenasni, Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) (Doctoral dissertation), (2015).
- [64] M. A. Zenasni Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, (2018).
- [65] L.Rebiai., N.Boukheit, Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du Kaolin Tamazert, (2006).
- [66] W.Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion biphase (Doctoral dissertation), (2006).
- [67] S.Bruzaud, La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites (Doctoral dissertation), (2006).
- [68] D. J .Greenland, Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite, Journal of Colloid Science, 18(7), 647-664, (1963).

- [69] C. N. H. Thuc., A. C. Grillet., L. Reinert., F. Ohashi., H. H. Thuc., L. Duclaux, Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. *Applied Clay Science*, 49(3), 229-238, (2010).
- [70] T. Kuila., H. Acharya., S. K. Srivastava., B. K. Samantaray., S. Kureti, Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by La MnO₃ nanofiller. *Materials Science and Engineering : B*, 137(1-3), 217-224, (2007).
- [71] M. Szczerba., J. Środoń., M. Skiba., A. Derkowski, One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites : A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 235-241, (2010).
- [72] X. Ma, Effect of a low-molecular-weight polyacrylic acid on the coagulation of kaolinite particle., *International Journal of Mineral Processing*, 99(1-4), 17-20, (2011).
- [73] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of materials*, 5(12), 1694-1696, (1993).
- [74] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene clay hybrids. *Macromolecules*, 30(20), 6333-6338, (1997).
- [75] N. Hasegawa, A. Usuki, A. Proc, *Additives*, 99, (1999).
- [76] B. Swobada, Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, thèse de doctorat, (2007).
- [77] A. Blumstein. *Journal Polymer Science* 3 1965 2665-2673.
- [78] B. Finnigan., D. Martin., P. Halley., R. Truss., K. Campbell, Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates, *Polymer*, 45(7), 2249-2260, (2004).
- [79] J. G. Doh, I. Cho, Synthesis and properties of polystyrene-organoammonium montmorillonite hybrid. *Polymer Bulletin*, 41, 511-518, (1998).
- [80] M. Zanetti., S. Lomakin., G. Camino, Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 279(1), 1-9, (2000).
- [81] J. Xiong., Y. Liu., X. Yang., X. Wang, Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier, *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), 549-555, (2004).
- [82] L. NANOMATERIAUX, Effets sur la sante de l'homme et sur l'environnement, (2006).

- [83] I.da Silva Guimaraes, A. A .Hidalgo, H. N .da Cunha,L. de Miranda Santos,J. A. V dos Santos., dos Santos Junior, J. R, Thermal and morphological characterization of conducting, polyaniline/polystyrene blends. *Synthetic metals*, 162(7-8), 705-709, (2012).
- [84] S.Ray., S. Y .Quek., A.Easteal., X. D Chen, The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, *International Journal of Food Engineering*, 2(4), (2006).
- [85] T.Yu, J.Lin, J.Xu, T.Chen, S.Lin, X.Tian, Novel polyacrylonitrile/Na MMT/silicananocomposite : Co-incorporation of two different form nano materials into polymermatrix. *Composites Science and Technology*, 67(15-16), 3219-3225, (2007).
- [86] Livre d'or de l'IUPAC.
- [87] Ma, Zhen; Zaera, Francisco, "Catalyse heterogene par les metaux". Dans : *Encyclopedie de chimie inorganique*, John Wiley. doi : 10.1002/0470862106.ia084, (2006).
- [88] [http : //www accuratus.com/alumox.html](http://www accuratus.com/alumox.html).
- [89] K.Charradi., C.Gondran., J. C.Moutet., C.Forano., P.Vanessa.,M.Christine, Contribution des argiles ferriferes a l'elaboration de biocapteurs amperometriques : Etude de l'interaction de l'Hemoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires (Doctoral dissertation), (2010).
- [90] S.Drouin, Role des argiles dans la preservation et la fossilisation de la Matiere Organiquepetroligene (Doctoral dissertation), (2007).
- [91] M. R.Boudchicha, Etude de la cristallisation et des proprietes mecaniques et dielectriques de ceramiques prepares a partir de kaolin-dolomite (Doctoral dissertation), (2010).
- [92] L.Amirouche, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphenols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes (Doctoral dissertation), (2011).
- [93] G.Sposito, D.Grasso, Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay-water interface. *Surfactant science series*, 85, 207-249, (1999).
- [94] O.M'bodj,N. K. Ariguib., M. T .Ayadi., A.Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 675-684, (2004).
- [95] M.R.BOUDCHICHA. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite , P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, (2010).

[96] L.Le Pluart, Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : role des interactions sur la formation, la morphologie aux differents niveaux d'echelle et les proprietes mecaniques des reseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA), (2002).

[97] S.Guenifi, Etude de l'adsorption d'un colorant cationique bleu mithylenesur l'argile, (2017).

CHAPITRE II
MATÉRIEL ET MÉTHODES

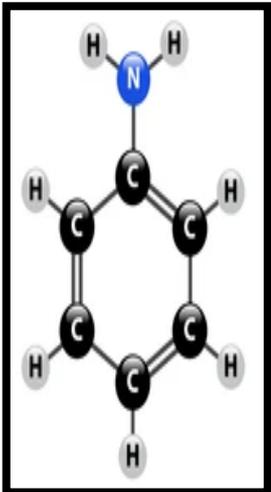
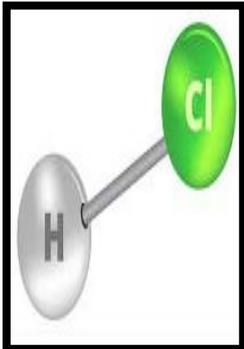


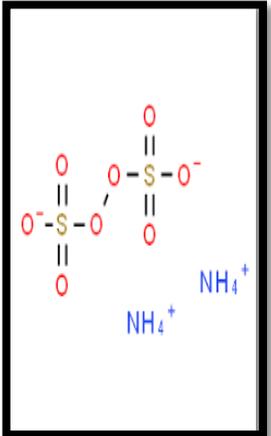
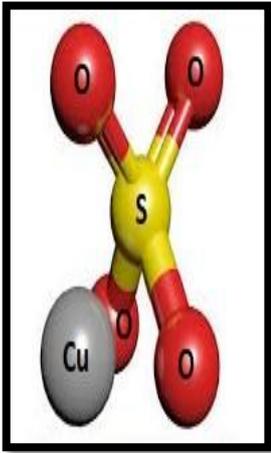
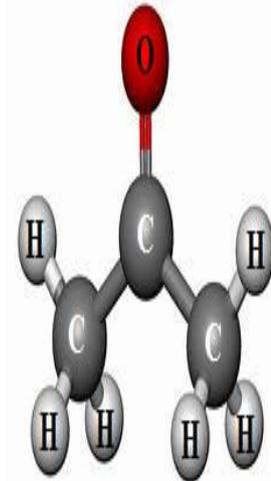
II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons les produits chimiques et les appareillages utilisés, l'activation de l'argile employée comme renfort ainsi que le protocole de synthèse des échantillons (nanocomposites), on passe par la suite aux techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux synthétisés: la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-vis), la Diffraction des Rayons X (DRX) et Voltamétrie Cyclique (VC).

II.2. Les produits chimiques utilisés

Tableau II.1 ci-dessous récapitule les produits chimiques utilisés dans le présent travail

Nom de produit	Propriété	Structure
<p>MONOMERE Aniline (Riedel-de Haen)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute: C₆H₇N • Masse molaire: M= 93.12 g/mole • Densité: 1,02 g/cm³ • Point de fusion : -6 °C • Point d'ébullition: 184 °C • Solubilité : dans l'eau à 20,34 g/l, miscible dans l'éthanol et l'acétone. <p>Aspect : liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique. Devient brun lors d'exposition à l'air ou la lumière.</p>	
<p>L'ACIDE DOPANT L'Acide chlorhydrique</p>	<p>Formule brute: HCl</p> <ul style="list-style-type: none"> • Masse molaire : M = 36,461 g/mol. • Densité: 1,18 g/cm³ • Pureté p=37 %. • Aspect : transparent, très légèrement jaunâtre • Densité : 1,19 g/cm³ (solution à 37 %) • Point de fusion : - 30 °C (solution à 37 %) • Solubilité : dans l'eau Se mélange à l'eau • Acidité : (pKa) - 6,3 • La viscosité : est en mégapascals.sec à 25 °C, solution à 31,5 % 	

<p>OXYDANT Persulfate d'Ammonium (Riedel- de Haen)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ • Masse molaire : $M = 228.202\text{g/mol}$. • Pureté p= 98 %. • Aspect : poudre cristalline blanche • Densité : $1,98\text{ g/cm}^3$ • Le point de fusion : $120\text{ }^\circ\text{C}$ • Solubilité : Dissolution soluble dans l'eau de 56 g/100 ml d'eau à $20\text{ }^\circ\text{C}$ 	
<p>Sulfate de cuivre(II) - 5-hydrate (Riedel-de Haen)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (hydraté) • Masse molaire : $159,609 \pm 0,009\text{ g/mol}$ Cu 39,81 %, O 40,1 %, S 20,09 %, 249,6 g/mol (pentahydrate) • T° fusion (décomposition) : $110\text{ }^\circ\text{C}$ (pentahydrate) • T° ébullition Se décompose au-dessous du point d'ébullition à : $650\text{ }^\circ\text{C}$ (anhydre) • Solubilité dans l'eau à $0\text{ }^\circ\text{C}$: $317\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$; (pentahydrate) dans l'eau à $100\text{ }^\circ\text{C}$: $2\text{ }033\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ • Masse volumique : $3,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (anhydre), $2,3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pentahydrate) 	
<p>Acétone (CH_3COCH_3)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ • La masse molaire : $58,08\text{ g/mol}$ • Apparence : liquide incolore L'odeur est florale, irritante, piquante • Densité : $0,791\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ • Point de fusion : $-275\text{ }^\circ\text{C}$, $178 - 180\text{ }^\circ\text{K}$, $-463\text{ }^\circ\text{F}$ • Point d'ébullition : $-274\text{ }^\circ\text{C}$, $329-330\text{ }^\circ\text{K}$, $-461\text{ }^\circ\text{F}$ • Solubilité dans l'eau : miscible • Solubilité : miscible dans le benzène(composé chimique), l'éther diéthylique, le méthanol, le chloroforme, l'éthanol • Acidité (pKa) : 19,2 • Basicité (pKb) : -5,2 	

RENFORT

Le renfort utilisé est une argile de type Montmorillonite utilisée dans notre étude a été prélevée du gisement de Hammam Bouhrara, du forage de Maghnia située au (Nord-Ouest de l'Algérie).

La Maghnite utilisée est essentiellement constituée par la montmorillonite, car le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 3,77 et appartient donc à la famille des phyllosilicates [1] La capacité d'échange cationique est de 101,25 meq/100 g d'argile, et la surface est de $27 \text{ m}^2 / \text{g}$, avec une taille de pores moyenne de 7 nm.



Figure II.1 : L'argile (type Montmorillonite)



Figure II.2 : Localisation de la commune de (Maghnia) dans la wilaya de Tlemcen en Algérie

• **L'eau distillée** : utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des nanocomposites est obtenue d'une distilleuse Elel-Lab-eau purlab Ultra.)

II.3. Synthèses effectuées

II.3.1. Préparation des renforts par échange ionique

Par un processus d'échange cationique [2], on substitue les ions initialement présents dans les galeries de la Maghnite par des ions de Cuivre (Cu^{+2}).

➤ Modification de la Maghnite :

La maghnite échangée par les ions (Cu^{2+}) "Mag-Cu par le sulfate de cuivre(II)-5-hydrate [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], est tout d'abord préparé en dispersant la Maghnite sodique dans une solution CuSO_4 (1M) dans les rapports (20g Maghnite/ 200 ml de solution CuSO_4 (1M)). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante. Ensuite la Mag-Cu est séparée de la suspension par centrifugation, lavée par l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel [les ions (SO_4)⁻²] jusqu'à ce que la solution devient transparente .

Le précipité est recueilli par une simple filtration et ensuite lavé avec l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat devient incolore puis séchée dans un étuve à 100 °C pendant 24h.

Après 24h, la Mag-Cu est broyée dans un mortier à boule puis tamisé et conservé dans des flacons à l'abri de l'humidité.

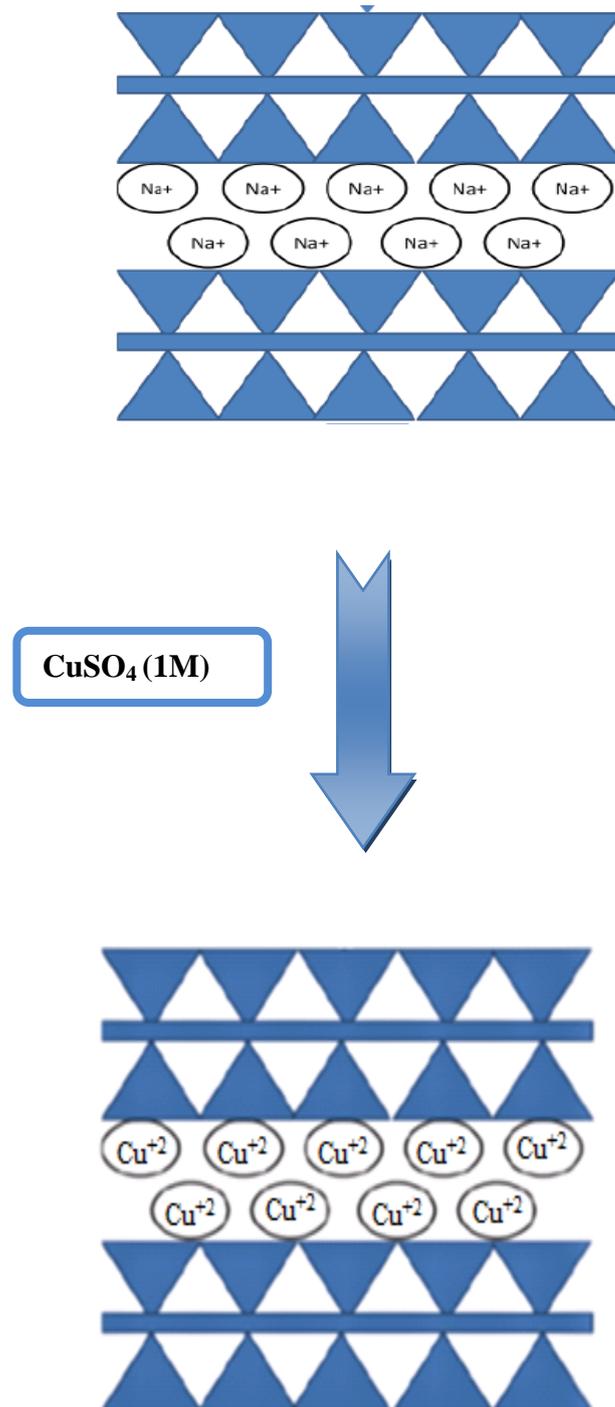
Traitement de la Maghnite sodique par les solutions CuSO_4 (1M) / $\text{Co(NO}_3)_2$ (1M)

Figure II.3 : Organigramme de préparation du Renfort Mag-Cu

II.4. Etude cinétique de la réaction de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Cu

II.4. 1. Synthèse des nanocomposites

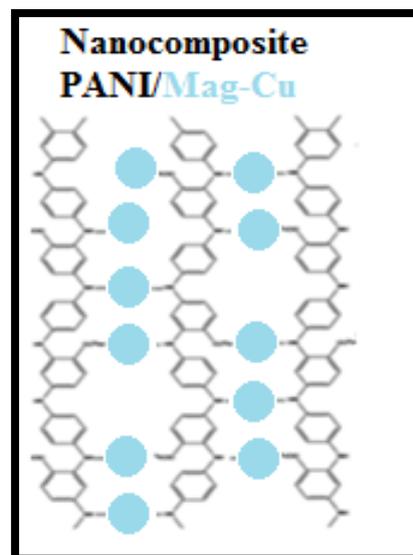
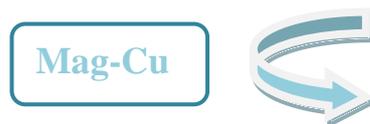
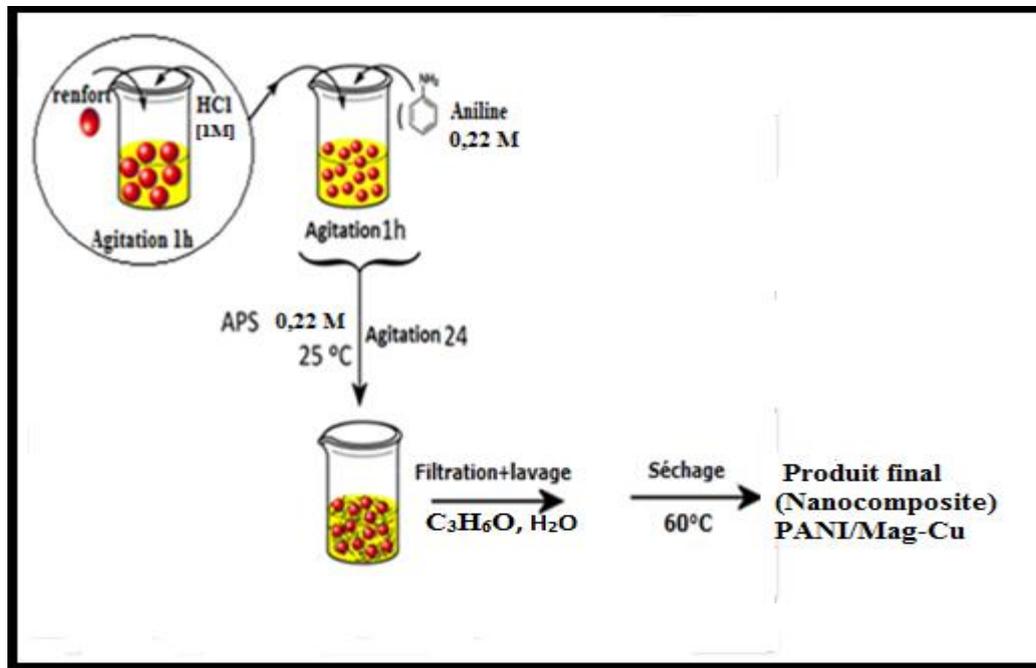


Figure II.4 : Schéma de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Cu

Dans le but de trouver les conditions opératoires optimales des réactions de synthèse des nanocomposites, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres: le temps de réaction, le pourcentage du renfort, la concentration de l'oxydant et la concentration de l'acide dopant par rapport au monomère (Aniline).

Par la suite les rendements obtenus ont été calculés suivant la formule ci-dessous:

Il s'agit du rapport entre la masse du nanocomposite obtenu sur la somme des masses du monomère et du renfort introduits, ils sont calculés par une simple pesée selon l'équation :

$$R (\%) = (m_n / m_m + m_r) \cdot 100$$

m_m : La masse initiale du monomère.

m_r : La masse du renfort utilisé.

m_n : La masse final du nanocomposite.

II.4.2. Effet de la masse du renfort sur le rendement de la réaction:

{ 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.13, 0.15 , 0.20 (g) } de renfort "Mag-Cu" est séché à 100 °C pendant 24h, puis elle est ajoutée à (1 ml \approx 1g) de monomère (Aniline) dispersé dans 50ml d'acide chlorhydrique HCl [1M] et laissé sous agitation magnétique pendant 1h.

La polymérisation oxydante in-situ commence par l'ajout progressif de 50 ml d'une solution de [(NH₄)₂S₂O₈] (APS) goutte à goutte à température ambiante (en utilisant un rapport molaire monomère /oxydant 1:1), le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante.

Le précipité (nanocomposite) est recueilli par une simple filtration et ensuite lavé d'abord avec l'eau distillait pour éliminer toutes traces d'oxydant puis avec 20ml d'acétone pour éliminer les oligomères. En fin le nanocomposite obtenu sous forme de poudre de couleur verte foncée et le sécher à 60 °C pendant 24h et stocké dans des flacon bien fermés à l'abris de l'humidité.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.2 : Variation du rendement en fonction de la masse du renfort .

Expérience	Masse du renfort (g)	R% PANI/Mag-Cu
1	0,01	69,237
2	0,03	70.524
3	0,05	70.930
4	0,08	71.837
5	0,1	72.327
6	0,13	73.129
7	0,15	73.852
8	0,2	75,716

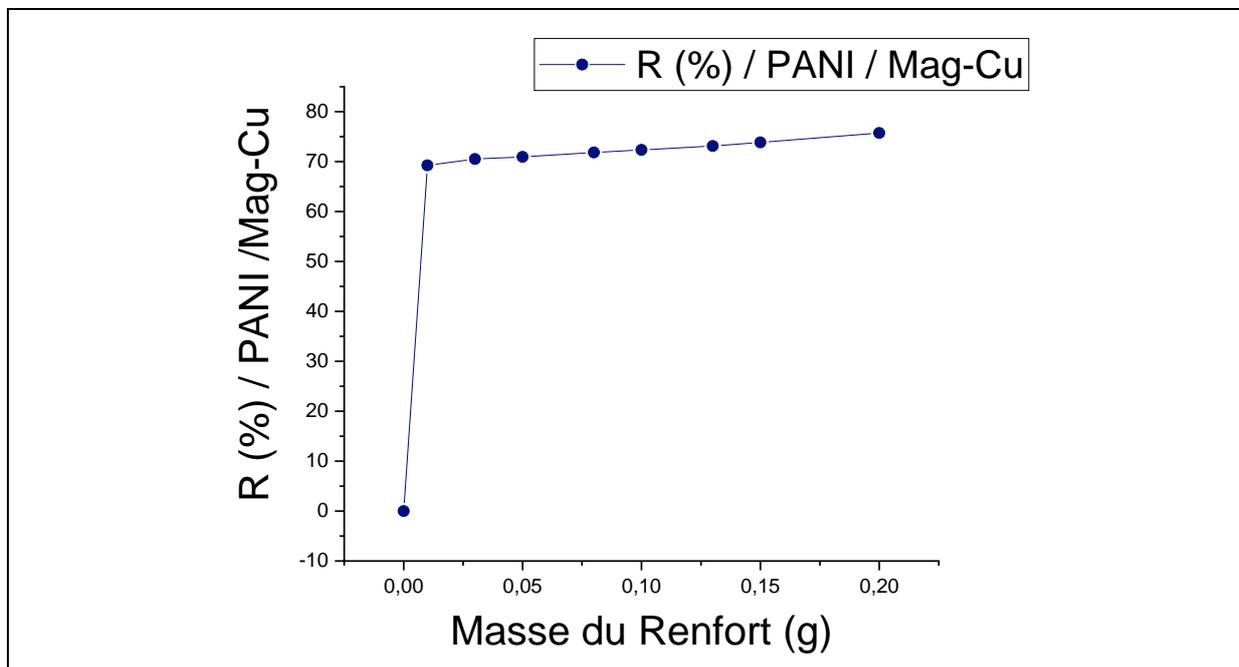


Figure II.5 : Variation du rendement en fonction de la masse du renfort

D'après ces résultats , on remarque que le taux ou le rendement du nanocomposite obtenu augmente significativement avec l'augmentation de la quantité du renfort , ce qui est dû à l'augmentation de la surface spécifique mise en jeu, ce qui est en accord avec la littérature[3]

II.4.3. Effet du temps sur le rendement de la réaction:

Afin de connaître le temps de réaction optimal qui conduit vers l'obtention des meilleurs rendements, une série d'expériences a été réalisée suivant le même protocole opératoire en variant le temps de réactions allons de 2h jusqu'à 48 h en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.3 : Variation du rendement en fonction de temps .

Expérience	Temps (h)	R% PANI/Mag-Cu
1	2	13.766
2	5	25.716
3	7	32.758
4	9	45.133
5	24	89.133
6	28	88.641
7	32	89.661
8	48	88.435

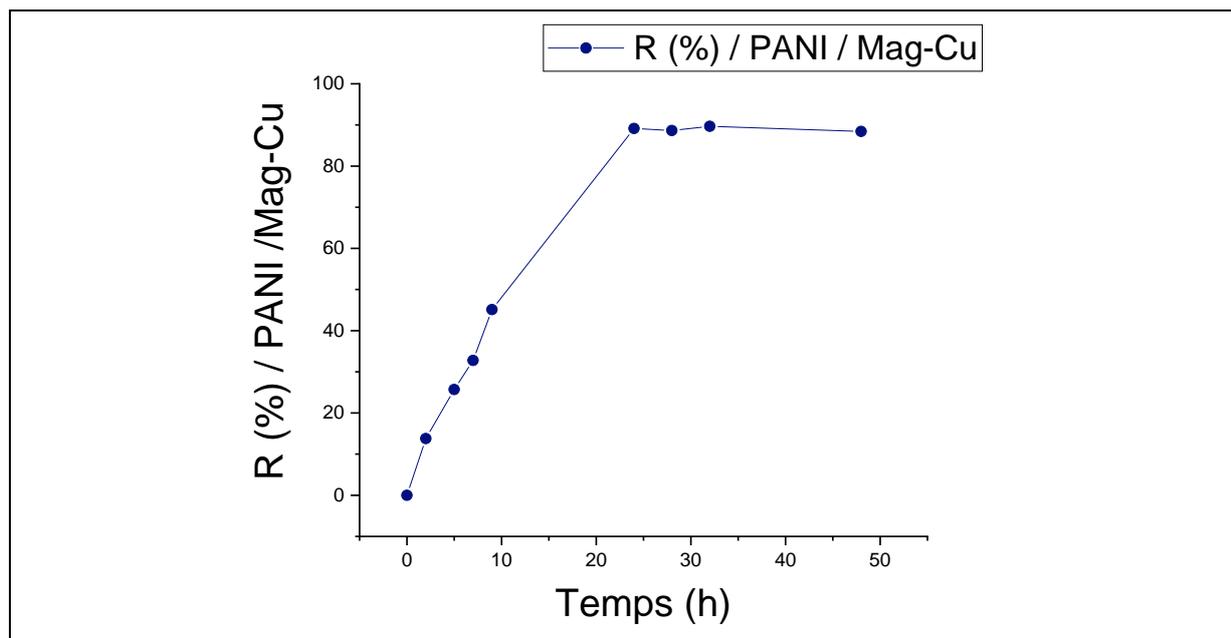


Figure II.6 : Variation du rendement en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le rendement des réactions augmente significativement en fonction du temps de la réaction jusqu'à 24h, au delà de 24h il se stabilise et ses valeurs deviennent presque constantes, ce phénomène peut être expliqué par la consommation totale du monomère.

II.4.4 : Effet de la concentration de l'oxydant sur le rendement de la réaction:

A fin de voir l'influence de la concentration de l'oxydant sur le rendement de la réaction, le même Protocole de synthèse cité précédemment a été employé, en faisant varier cette fois-ci la concentration de l'oxydant $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (APS) {0.05, 0.10, 0.15, 0.22, 0.25, 0.30, 0.35 (M) }.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.4 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'oxydant $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$.

Expérience	Concentration Molaire $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mole/l)	R% PANI/Mag-Cu
1	0,05	29.766
2	0,1	43.716
3	0,15	56.758
4	0,18	83.133
5	0,22	90.133
6	0,3	80.641
7	0,35	69.661

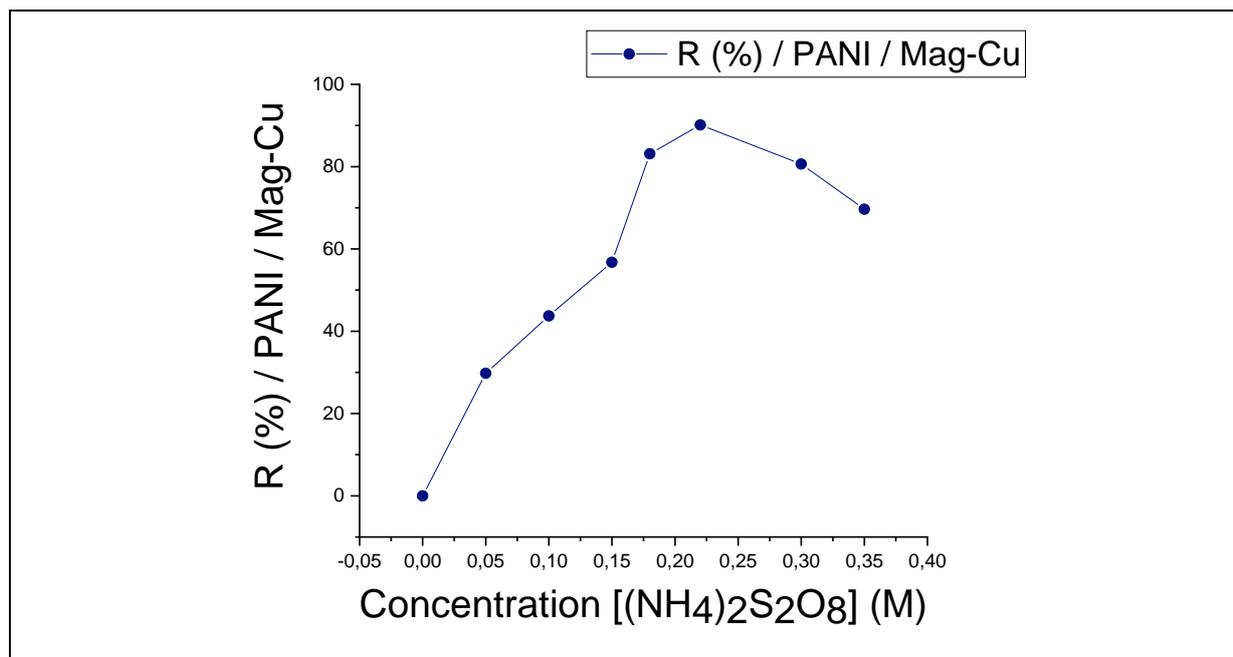


Figure II.7 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'oxydant $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mole/L).

D'après ces résultats obtenus on peut conclure que la concentration de l'oxydant influence fortement dans le rendement des réactions de synthèse, d'où l'augmentation de cette dernière $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (mole/l) entraîne une augmentation significative du rendement jusqu'à atteindre une valeur de 0,22M où le rendement atteint sa valeur maximale, au-delà de cette valeur on remarque une diminution remarquable du rendement, ceci est dû à la violence impliquée par la forte concentration de l'oxydant qui induit l'oxydation de plusieurs unités de monomères menant vers la diminution du rendement à cause de la diminution du taux des monomères neutres nécessaires pour la croissance des chaînes polymériques [3].

II.4.5 : Effet de la concentration de l'acide dopant sur le rendement de la réaction:

0.20 g d'argile modifiée "Mag-Cu" est séchée à 100 °C pendant 24h puis ajoutée à 1ml de monomère (Aniline) dispersé dans 50ml d'acide chlorhydrique HCl {0.1, 0.15, 0.25, 1, 1.25, 1.5, 2 (M) } et laissé sous agitation pendant 1h. La polymérisation oxydante in-situ commence par l'ajout progressif de 50 ml d'une solution de $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (APS) de

concentration (0.22)M goutte à goutte à température ambiante (en utilisant un rapport molaire monomère /oxydant 1:1), le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante.

Le précipité (nanocomposite) est recueilli par filtration simple et ensuite lavé d'abord avec l'eau distillait jusqu'à ce que le filtrat devient incolore pour éliminer les oligomères puis avec 20ml d'acétone pour éliminer toutes traces d'oxydant. En fin le nanocomposite obtenu sous forme de poudre de couleur verte foncée et le sécher pendant à 60 °C pendant 24h.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.5 : Variation du rendement en fonction de concentration de l'acide dopant [HCl](mole/L) .

Expérience	Concentration Molaire [HCl](mole/l)	R% PANI/Mag-Cu
1	0.1	70.083
2	0.15	70.933
3	0.25	71.625
4	1	72.15
5	1.25	71.4
6	1.5	71.675
7	2	72.6

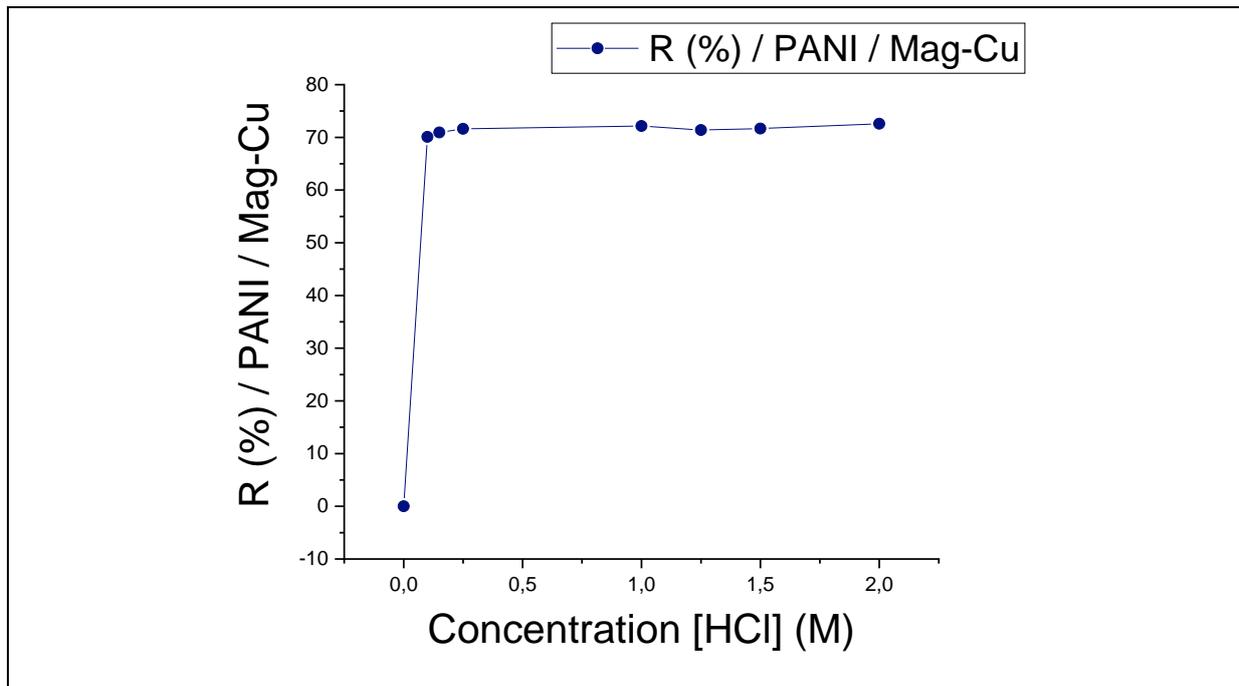


Figure II.8 : Variation du rendement en fonction de la concentration de l'acide dopant [HCl] (mole/L)

D'après ces résultats obtenus, on remarque que le changement de la concentration de l'acide dopant n'a pas d'influence remarquable sur le rendement des réaction. l'acide joue le rôle de dopant et affecte surtout les propriétés électriques des matériaux synthétisés, ces résultats sont en accord avec ce qui a été cité par littérature [3]

Conclusion

Dans ce travail, la polymérisation oxydative in-situ de l'aniline en utilisant la **Mag-Cu** comme renforts a été réalisée.

Une série de paramètres ont été étudiés en vue de déterminer les conditions opératoires optimale qui conduisent à l'obtention des meilleurs rendements

Les résultats obtenus mènent aux conclusions suivantes:

- Le rendement des réaction est affecté par deux paramètres importants qui sont le temps de contact et la concentration de l'oxydant.
- Les meilleurs rendement sont obtenus avec une durée de réaction de 24h, au delà de cette durée le rendement reste constante. et avec une concentration d'oxydant égale à 0,022 mole/L
- L'augmentation de la masse du renfort entrain l'accroissement du rendement ce qui influence sur les propriété physiques de nanocomposite (Stabilité, résistance.....)
- L'augmentation de la concentration de l'acide dopant n'affecte pas sur le rendement de la réaction, mais elle a une influence significative sur les propriétés électriques du nanocomposite [3]

Références bibliographiques:

[1] M.A.Zenasni, S.Benfarhi, B.Effect of the Degree of Ionization on the Insertion of Polyvinylpyridinium Salts Into Bentonite. Hindawi Publishing, Corporation International Journal of Inorganic Chemistry, Volume 2011, Article ID 723020,6 pages,(2011).

[2] M. Belbachir , A. Bensaoula , US Patent No. 6,274,527 B1,(2001)

[3] N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F. Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. Polymer Composites, 1–11.(2021).

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSION

III.1. Introduction

Dans la présente étude nous avons choisi un renfort inorganique de type argile montmorillonitique appelée "Maghnite" échangée par les ions de cuivre " Cu^{+2} ", qui est un renfort naturel, efficace, non toxique et moins polluant, c'est l'argile la plus répandue et la plus utilisée dans la préparation des nanocomposites polymère/argile .

La synthèse des nanocomposites organique/inorganique PANI/Mag-Cu a été réalisée par polymérisation oxydative in-situ en employant le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant, l'acide chlorhydrique comme dopant à température ambiante; entraînant la formation d'un matériau qui rassemble les différentes propriétés des deux matériaux précurseurs (stabilité thermique et environnementale, résistance mécanique, forte interaction physique/chimique).

En outre, les nanocomposites synthétisés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier "FT-IR", Diffraction par Rayons X "DRX" et Spectroscopie Ultra-Violet "UV- Vis" et Voltamétrie cyclique "CV" pour confirmer l'obtention du matériau désiré et pour montrer les fortes interactions entre le renfort et le squelette polymérique "PANI".

III.2. Caractérisation des nanocomposites PANI/Mag-Cu

III.2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge a Transformee de Fourier (FT-IR)

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre dans une intervalle de $500-4000\text{ cm}^{-1}$. La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire.

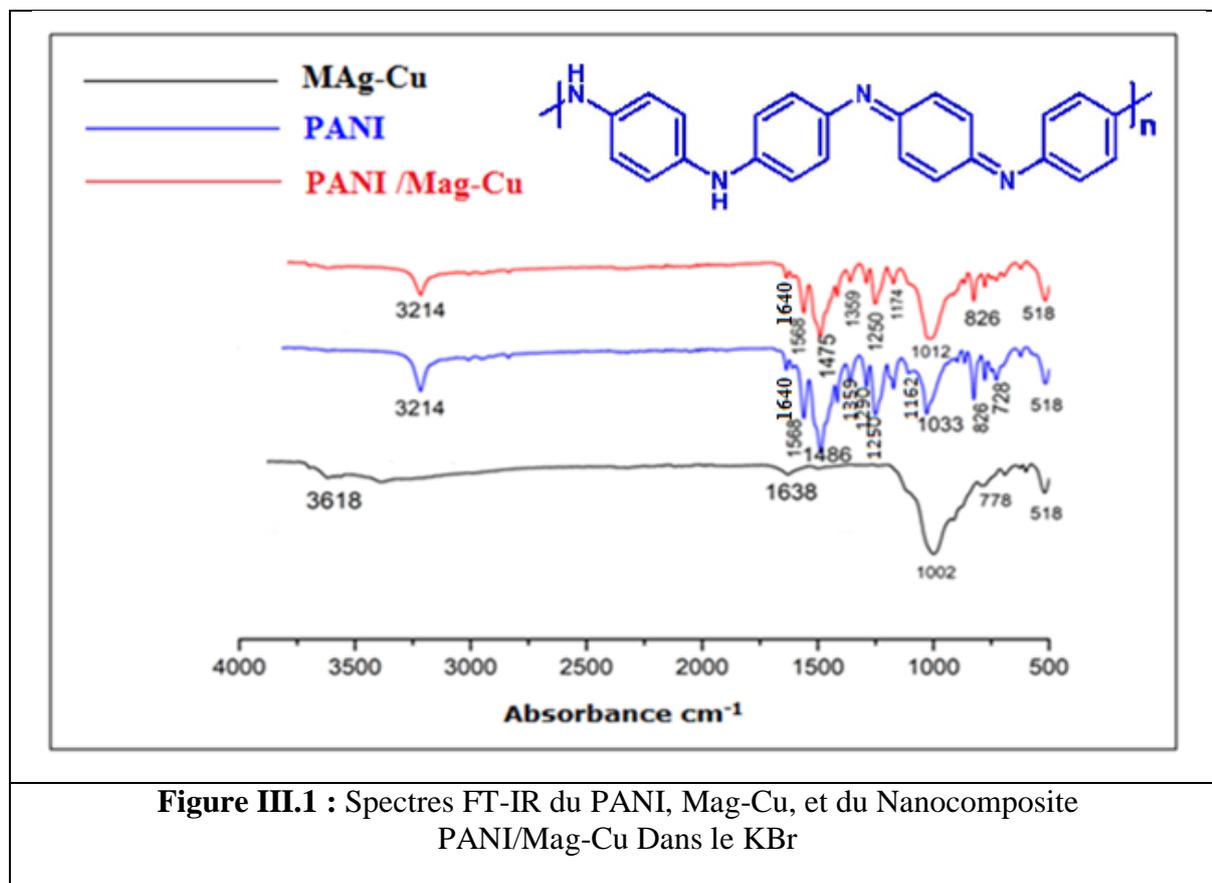


Figure III.1 : Spectres FT-IR du PANI, Mag-Cu, et du Nanocomposite PANI/Mag-Cu Dans le KBr

➤ La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker, Model alpha, dans un domaine de nombre d'onde allant de 500 jusqu'à 4000 cm^{-1} , les échantillons ont été dispersés dans le KBr ensuite conditionnés sous forme de pastilles.[1]

➤ Pour le PANI les bandes observées à 1568 et 1486 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons C=C des cycles quinoïdes/benzénoïdes respectivement, les bandes à 1290 cm^{-1} et 1174 cm^{-1} correspondent au vibrations d'élongation des liaisons C-N de l'amine aromatique secondaire, tandis que la bande à 826 cm^{-1} est attribuée aux

vibrations en dehors du plan des liaisons C-H du cycle aromatique bi-substitué. L'apparition d'une bande à 1250 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons d'élongations des liaisons C-C [2], une bande à 3214 cm^{-1} associée Vibration d'élongation des liaisons N-H , une bande à 1640 cm^{-1} associée Vibration d'élongation des liaisons (fonction imine) N=C.

➤ Le spectre relatif au renfort Mag-Cu présente les bandes caractéristiques confirmant la stabilité de sa structure cristalline [3,5]:

- Une large bande à 1002 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si, des bandes de vibrations d'élongations de la liaison Si-O sont observés vers 913, 778, et 619 cm^{-1} indiquant la présence du quartz, une bande vers 518 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons Al-O et une bande à 1638 cm^{-1} qui peut être attribuée aux liaisons -OH des molécules d'eau absorbées par l'échantillon

➤ Dans le spectre du nanocomposite PANI/Mag-Cu, on remarque l'apparition simultanée des bandes caractéristiques du PANI et de la Mag-Cu marquant de légers décalage qui sont dus aux interactions (Polymère/Renfort). Les valeurs dans bandes caractéristiques obtenus sont rassemblées dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.1: Les bandes d'absorption FT-IR de la PANI, Mag-Cu et du nanocomposite

PANI/Mag-Cu

Attributions	Mag-Cu (cm^{-1})	PANI (cm^{-1})	PANI/Mag-Cu (cm^{-1})
Liaisons C-H dans le plan du cycle aromatique	/	1162	1174
Vibrations d'élongation des liaisons C-N dans les cycles aromatiques	/	1290	1290
Bandes de vibrations C=C des cycles quinoïde	/	1486	1475
Bandes de vibrations C=C des cycles benzoïde	/	1568	1568
Bandes de vibrations d'élongation C-C	/	1250	1250
Vibration d'élongation N-H	/	3214	3214

Vibration d'élongation N=C	/	1640	1640
Bandes de vibrations d'élongation Si-O-Si	1002	1013	1012
Bandes de vibrations Si-O	913, 778 et 619	921, 711 et 618	926, 771 et 618
Bandes de vibrations Al-O	518	511	510

III. 2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes du PANI , Mag-Cu et du nanocomposites PANI/Mag-Cu, sont présentés à titre de comparaison dans la fig III.4

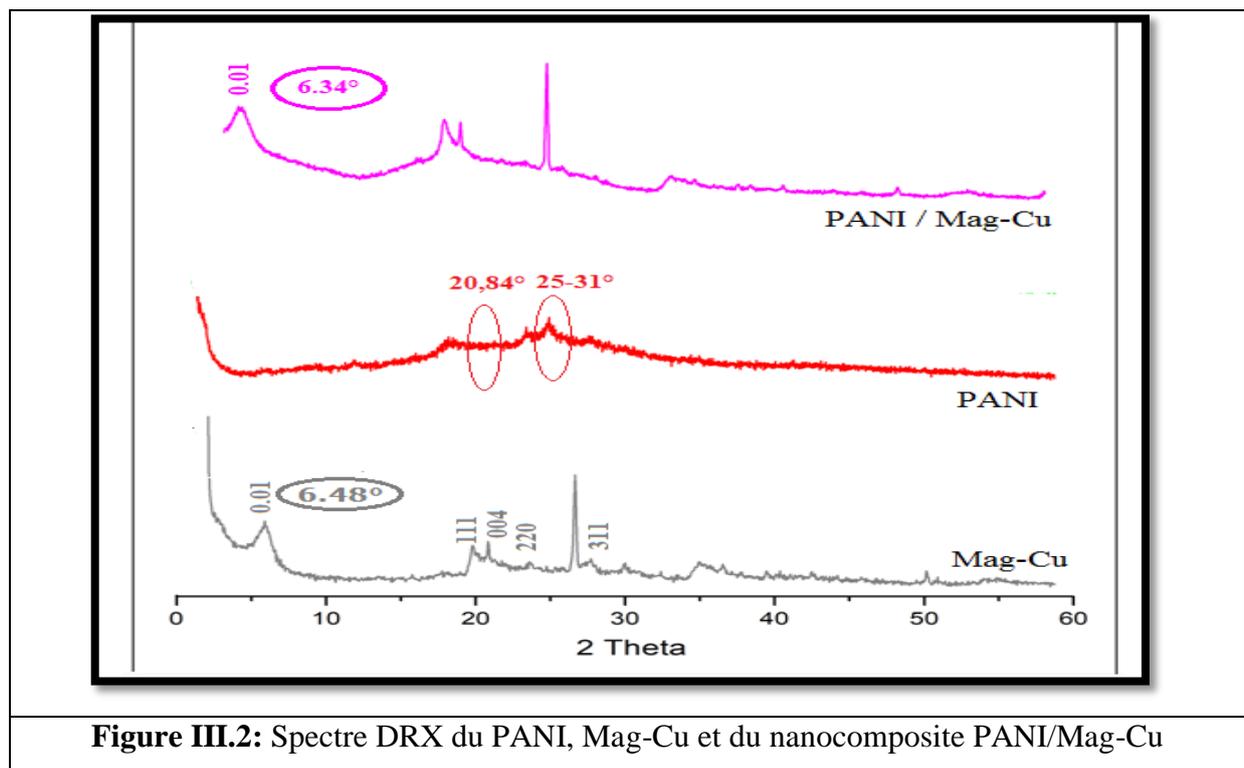


Figure III.2: Spectre DRX du PANI, Mag-Cu et du nanocomposite PANI/Mag-Cu

- Les mesures de diffraction des rayons X ont été prises avec un appareil Bruker Apex CCD, équipé d'un générateur de rayons X, par une radiation K α /Cu (1.5405 Å), et un filtre en nickel Ni). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40 kV pour une intensité de 40 mA. [6]

- Le diffractogramme du PANI présenté sur la figure.III.3, montre deux pics de haute intensité à $2\theta = 20,84^\circ$ et $2\theta = 25,31^\circ$ qui sont les pics caractéristiques de PANI semi cristallin typique

- Le diffractogramme de la Mag-Cu présente les pics de réflexion (001): $2\theta=6.48^\circ$, (111): $2\theta=19,85^\circ$, (004): $2\theta= 21,70^\circ$, (220): $2\theta=23,74$ et (311): $2\theta=27,25^\circ$ qui correspondent aux distances interfoliaires (espacement **d**) $d(001)=13,62 \text{ \AA}$, $d(111) 4,46 \text{ \AA}$, $d(004) = 4,09 \text{ \AA}$, $d(220)= 3,74 \text{ \AA}$, $d(311) = 3,26 \text{ \AA}$ respectivement.

-D'autre part, le diffractogramme du nanocomposite PANI/Mag-Cu rassemble les pics du PANI de la Mag-Cu avec de légers décalages des pics de réflexion du renfort, ce phénomène est du aux interactions Polymère /Renfort.

Ces distances inter-planaires (espacement **d**) ont été calculées à l'aide de **la loi de Bragg [7,9]**.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

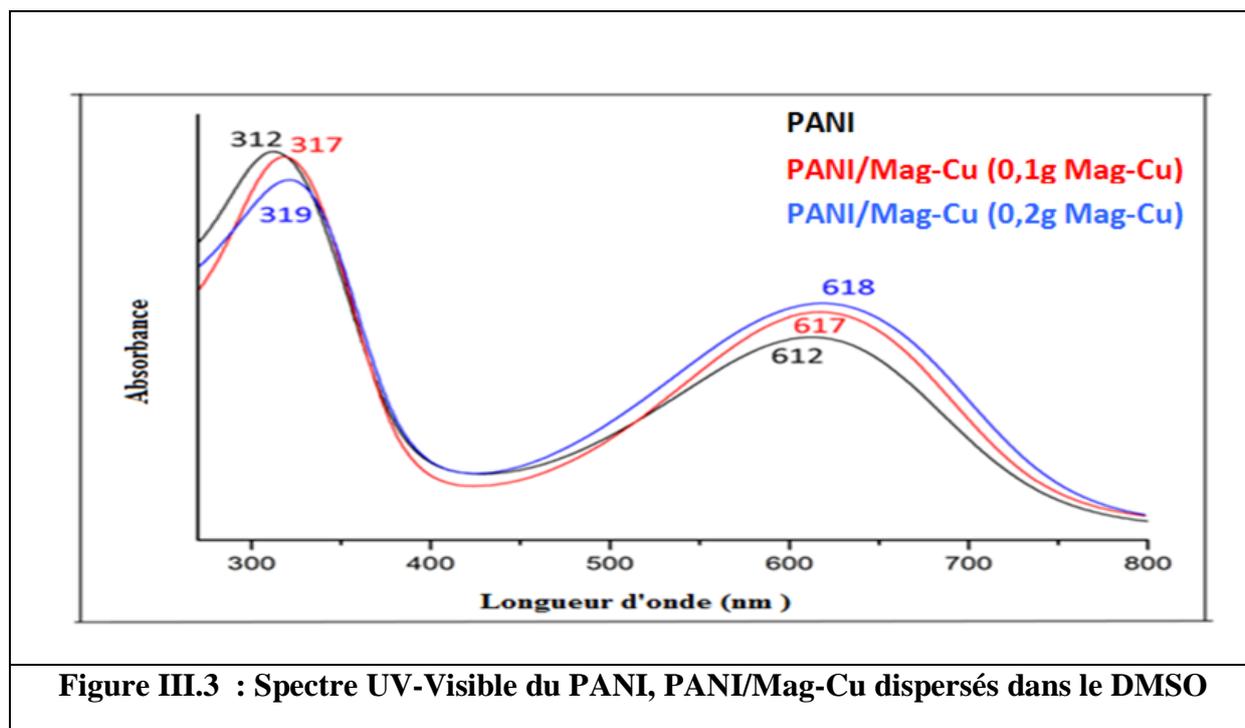
λ : La longueur d'onde du rayonnement X incident ($\lambda =1,5406 \text{ \AA}$).

θ : L'angle de diffraction.

Exemple:

Décalage du pic (001) de la Maghnite de $2\theta=6.48^\circ$ vers $2\theta= 6.34^\circ$ (nanocomposite) entraînant une augmentation de la distance interfolaire (espacement **d**) de : $d(001)=13.62 \text{ \AA}$ à $d(001)=13,92 \text{ \AA}$, ce qui confirme l'intercalation du polymère entre les feuillets du renfort et que le nanocomposite a été obtenu avec succès.

III. 2.3. Analyse par spectroscopie Ultra-Violet "UV- Visible"



Les échantillons ont été caractérisés par un spectromètre OPTIZEN 32220 UV, les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 190-1100nm. On a utilisé l'eau distillait comme solvant, les mesures ont été réalisées en utilisant des cuves en verre de 1cm de trajet optique. [10]

Dans le spectre du PANI on remarque l'apparition de deux bandes caractéristiques; la première située à 312 nm est attribuée aux transitions $\pi-\pi^*$ dues aux cycles benzénoïdes qui sont liées à la conjugaison étendue entre les cycles phényles adjacents dans la chaîne polymère et la seconde située à 612 nm est attribuée aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzenoides aux cycles quinoïdes (transfert de charge de la couche HOMO du cycle benzénoïde à la couche LUMO du cycle quinoïde) [11]

Les spectre du nanocomposites PANI/Mag-Cu présentent également deux bandes d'absorption caractéristiques, les premières bandes d'absorption de valeurs (317 nm et 319 nm) respectivement sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzénoïdes, tandis que les deuxième bandes d'absorption sont observés vers (617 nm et 618 nm) transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzenoides aux cycles quinoïdes (transfert de charge de la couche HOMO du cycle benzénoïde à la couche LUMO du cycle quinoïde)

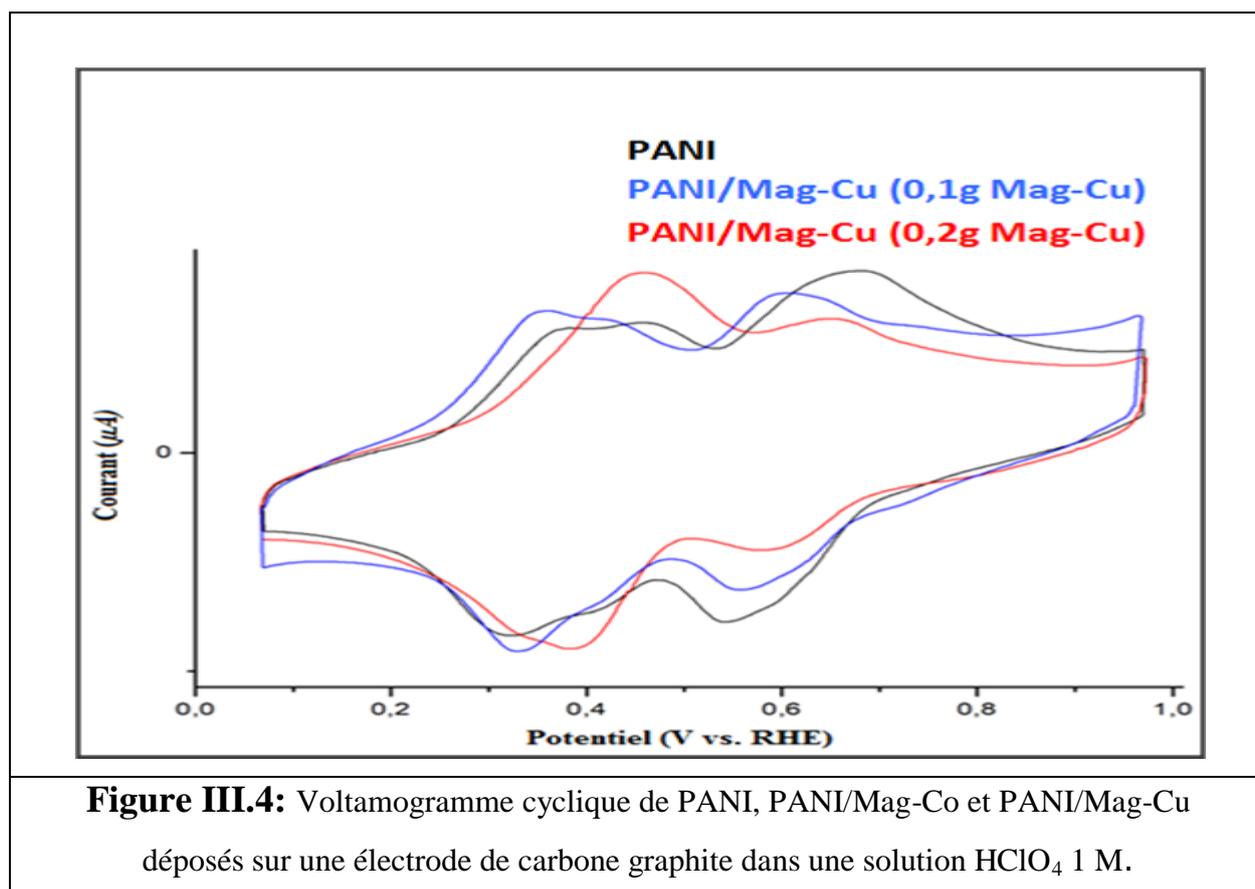
Ces résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.2: Propriétés du spectre d'absorption UV-Vis (λ_1 , λ_2), énergie de la bande interdite optique (E_g) du PANI et des nanocomposites PANI/Mag-Cu .

Echantillons	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	E_g (eV)
PANI	312	612	3.35
PANI/Mag-Cu	319	618	3.31

D'après les résultats obtenus, on remarque que les énergies de gap du nanocomposite est inférieure par rapport à celle du PANI, ce qui confirme que l'ajout du renfort au squelette polymérique conduit vers l'obtention d'un nanocomposite de propriétés électriques améliorées.

III. 2.4. Analyse par Voltamétrie Cyclique "CV"



La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. [12]

D'après les résultats de voltamétrie cyclique du PANI et des deux nanocomposites PANI/Mag-Co et PANI/Mag-Cu , on observe deux larges couples Red/Ox électroactifs les maximums de la première pair Red/Ox (A_1/C_1) sont situés respectivement à : (0.37V/0.31V), (0.39V/0.44V), et (0.47V/0.49V), alors que les deuxième paires Red/Ox (A_2/C_2) sont centrées vers (0.42V/0.40V), (0.44V/0.40V) et (0.46V/0.42V), D'après la littérature, le premier processus correspond à la transition réversible entre la leucoemeraldine base (forme réduite du PANI) et le sel émeraaldine (forme semi-oxydée du polymère) [13], tandis que le second est attribué à la transition réversible entre le sel émeraaldine et la pernigraniline base (forme complètement oxydée du PANI) [14] .

Tableau III.3. Les potentiels d'oxydation de PANI, PANI/Mag-Co et PANI/Mag-Cu

Materials Potential /V	PANI	PANI / Mag-Cu
A_1/C_1	0.37/0.31	0.47/0.49
$E_{1/2}$	0.34	0.43
ΔE_p	0.06	0.08
A_2/C_2	0.42/0.40	0.46/0.42
$E_{1/2}$	0.42	0.43
ΔE_p	0.06	0.01

En comparant les trois courbes et on remarque que les pics d'oxydation des deux complexes sont plus intenses que le PANI chimique et se déplacent vers les valeurs positives ce qui est indiquée dans le tableau III.3.

Références bibliographiques:

- [1] I. Toumi, Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzènesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, thèse de doctorat, (2015)
- [2] M. Önal, Y. Sarikaya, The effect of organic cation content on the interlayer spacing, surface area and porosity of methyltributylammonium-smectite, *Colloids Surf., A* 317, Pages 323–327, (2008).
- [3] S. Piri, Z. A. Zanjani, F.Piri, A. Zamani, M. R. Yaftian, M. Davari, Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study, *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 14:20, (2016).
- [4] Y. Kohei, G. Hiromasa, Synthesis and Surface Observation of Montmorillonite /Polyaniline Composites, *J. Compos. Sci.*, 2, 15, (2018).
- [5] F. Z. Zeggai, M. Belbachir, A. Hachemaoui, In-situ preparation of conducting polymers / copper(II) - maghnite clay nanocomposites, *Material Sci. Res. India.* 14(2), Pages 204-211, (2017).
- [6] J. Verstraete. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude de propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel, thèse de doctorat, (2005).
- [7] M. A. Bekhti, M. S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, *Polym Compos*, 1. 10. 1002,(2020).
- [8] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, *Colloid Polym Sci*, 298, 1455, (2020)
- [9] F. Z. Hammadi, M. S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef, *J Inorg Organomet Polym Mater* ,10904-020-01730-3,(2020).
- [10] S. ZAYDOUN, Licence Sciences de la Matière Chimie "Cours de Méthodes spectroscopiques d'analyse".
- [11] P. S. Khiew, N. M. Huang, S. Radiman, M. S. Ahmad, Synthesis and characterization of conducting polyaniline-coated cadmium sulphide nanocomposites in reverse micro-emulsion, *Mater, Lett.*58,516-521, (2004).
- [12] M.Byrne et A.T.Kuhn, *J.Chem.Soc, Faraday Trans.I*, 68, 355,(1972).

[13] Y. G. Wang, H. Q. Li, Y. Y. Xia, Ordered whisker-like polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance, *Adv, Mater*,18,2619-2623,(2006).

[14] C. C. Hu, C. H. Chu, Electrochemical and textural characterization of iridium doped polyaniline films for electrochemical capacitors, *Mater, Chem.Phys.*65, 329-338, (2000).

CONCLUSION

GÉNÉRALE



Conclusion générale

Le travail de ce mémoire avait comme principaux objectifs de synthétiser des composites à matrices d'Aniline par polymérisation oxydative in-situ dans un renforts de types Mag-Cu en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant et l'acide chloridrique comme dopant. Par la suite, afin de déterminer les conditions opératoires optimales nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tel que le temps de réaction, la quantité du renfort, la concentration de l'oxydant et la concentration de l'acide dopant sur le rendement de la réaction .

Les résultats des méthodes spectroscopiques; DRX, FT-IR et UV-Visible ont démontré le succès de la polymérisation du monomère à l'intérieur des galeries du renfort utilisé. Ces techniques nous ont permise de discerner des interactions fortes et efficaces entre les groupes ammonium ($C-N^+$) du polymère et le renfort formant de véritables nanocomposites Polymères/Mag ayant une bonne stabilité et de bonne propriétés conductrices.

Une bonne réponse électrochimique a été obtenue, les processus redox observés indiquent que les réactions de polymérisation produisent des composés électroactifs.

La structure et les propriétés du nanocomposite sont intimement reliée à la quantité du renfort utilisé ainsi que le monomère. L'hybridation des nanomatériaux constitue une approche intéressante pour stimuler et développer de nouvelles propriétés et applications.