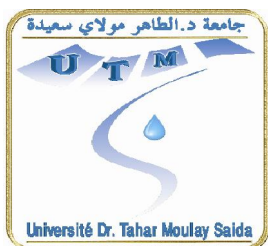


RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE  
SAÏDA



Faculté des Sciences et technologie  
Département de CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention d'un diplôme de

**MASTER EN CHIMIE**  
*(Option: Matériaux Organique)*

Présenté par

KHORSI Abed- El-Majid et NASRI Toufik

**Thème**

***Polymérisation micellaire de l'aniline en  
présence d'un tensioactif (SDS)***

Soutenu publiquement le 03 / 07/2013 devant la commission d'examen:

Président  
Examinateur  
Examinateur  
Encadreur

M. BOUTALEB  
M. OUAZENE  
A.GUENDOZI  
N.NAAR

M.A. à l'Université .Saida  
M.A. à l'Université .Saida  
M.A. à l'Université .Saida  
M.B. à l'Université .Saida

2012/2013

## Remerciements

*On remercie toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail.*

*Nous présentons nos remerciements les plus cordiaux en particulier à notre promotrice pour l'honneur qu'elle nous a accordé pour diriger notre projet. **M<sup>me</sup>. Naar. N.***

*Nos remerciements les plus vifs sont adressés également aux membres du jury en l'occurrence M<sup>r</sup>.Boutaleb.M (président de jury), M<sup>r</sup>.Ouazene.M, M<sup>r</sup>.Guendouzi.A(examineurs) pour avoir accepté de juger notre travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre promo 2<sup>eme</sup> Année Master LMD chimie organique et techniciens des laboratoires des universités Saida et Alger.*

# DEDICACE

*Je dédie ce travail à :*

*La Mémoire de mon père et à ma très chère mère;*

*Mes frères et sœurs ; Habib ,Mohamed,Ahmed,Bennamer*

*Tous mes amis ; Z.K,L.K,K,A,K,L....*

*Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur.*

*Toufik*

# DEDICACE

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents ;*

*Mes frères; Mohamed, Hichem*

*Tous mes amis ; F.M , M.B ,D.H , j.l, R.O,A .S,R,I,N,I.....*

*Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur.*

**MAJID**

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Abréviations

## Introduction Générale

---

## Partie I

### *Rappels Bibliographiques*

---

#### I. les polymères conducteurs

|  |    |
|--|----|
| I.1. Types de polymères conducteurs .....                  | 1  |
| I.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....       | 1  |
| I.1.2. Polymères conducteurs ioniques .....                | 1  |
| I.1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....       | 2  |
| I.2. Domaine d'applications des polymères conducteurs..... | 3  |
| I.3. Synthèse des polymères conducteurs.....               | 6  |
| I.3.1. Synthèse par voie chimique.....                     | 6  |
| I.3.2. Synthèse par voie électrochimique.....              | 6  |
| I.4. Mécanismes de conductivité électronique.....          | 8  |
| I.5. Principe du dopage .....                              | 10 |
| I.5.1. Le dopage chimique.....                             | 11 |
| I.5.2. Le dopage électrochimique.....                      | 12 |
| I.6. Historique sur l'aniline.....                         | 13 |
| I.7. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....         | 17 |
| II 1. La polymérisation hétéro-phasique .....              | 20 |
| II.2. la polymérisation en micelle de l'aniline.....       | 21 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III. Tensio-actif</b>                               |           |
| III.1. Définition d'une tensio-active .....            | 22        |
| III.2. Historique bref des tensio-actifs.....          | 22        |
| III.3. Chimie des produits tensio-actifs .....         | 23        |
| III.3.1. Structure.....                                | 23        |
| III.3.2. Comportement des produits tensio-actifs ..... | 24        |
| III.4. Différentes classes de tensioactifs.....        | 25        |
| III.4.1. Les tensioactifs ioniques .....               | 27        |
| III.4.2. Les tensioactifs cationiques.....             | 27        |
| III.4.3. Les tensioactifs zwitterioniques .....        | 27        |
| <b>IV. Applications des tensio-actifs.....</b>         | <b>28</b> |

## Référence bibliographie

---

# Partie II

## *Partie expérimentale*

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. introduction.....</b>                             | <b>31</b> |
| <b>II. Présentation des réactifs utilisés .....</b>     | <b>31</b> |
| <b>III. Préparation de la PANI-SDS .....</b>            | <b>32</b> |
| III.1. Préparation de l'éméraldine sel (PANI-SDS) ..... | 32        |
| III.1.1. synthèse de référence .....                    | 32        |
| III.1.2. Synthèse interfaciale de la PANI-SDS .....     | 33        |
| <b>IV. Caractérisation de la PANI-SDS</b>               |           |
| IV.1. Caractérisation par FTIR .....                    | 34        |
| IV.2. Caractérisation par UV-PIR .....                  | 38        |
| IV.3. Spectromètre RMN.....                             | 40        |
| IV.4. Caractérisation thermique(ATG).....               | 42        |

|   |    |
|---|----|
| IV.5.Caractérisation structurale (WAXD) .....       | 44 |
| IV.5.1. Evolution structurale dans l'état dopé..... | 44 |
| IV.5.2.Structure en chaine.....                     | 44 |
| IV.5.3.Structures feuilletées .....                 | 44 |
| IV.6.Caractérisation morphologique .....            | 48 |

## **Référence bibliographie**

## **Conclusion générale**

## LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Titre   | Page |
|---------|---|------|
| 1       | Principales applications des polymères conducteurs. Parmi les polymères $\pi$ -conjugués utilisés à l'état dopé, on trouve principalement le Poly (3,4- éthylènedioxythiophène) en dispersion aqueuse avec du poly( styrène Sulfonate) (PEDOT/PSS, ou nom commercial BAYTRON®) utilisé surtout comme électrode transparente | 5    |
| 2       | Tailles des gouttelettes des différents systèmes de la polymérisation hétéro-phasique   | 21   |
| 3       | Quelques détails sur l'utilisation des tensio actifs en Europe de l'Ouest pour l'année 1984   | 30   |
| 4       | Variation de perte de masse de la PANI-SDS en fonction de la température  | 43   |



## LI STE DES FIGURES

| Figure    | Titre   | Page      |
|-----------|---|-----------|
| <b>1</b>  | Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs  | <b>3</b>  |
| <b>2</b>  | Cellules photovoltaïques souples  | <b>4</b>  |
| <b>3</b>  | Ecran polychrome tout polymère a base d'OLED  | <b>4</b>  |
| <b>4</b>  | Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux<br>: (a) isolants, $E_g > 2 \text{ eV}$ ; (b) semi-conducteurs, $E_g \approx 1 \text{ eV}$ ;<br>(c) conducteurs, $E_g = 0 \text{ eV}$ | <b>9</b>  |
| <b>5</b>  | Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques<br>des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes  | <b>10</b> |
| <b>6</b>  | Conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués<br>dédopés-dopés  | <b>11</b> |
| <b>7</b>  | Représentation des diverses formes polaroniques<br>et bipolaroniques du polypyrrole   | <b>13</b> |
| <b>8</b>  | Formule présumée de la polyaniline préparée par H. Letheby  | <b>14</b> |
| <b>9</b>  | Les quatre états d'oxydation de la leucoéméraldine (protoéméraldine,<br>éméraldine, nigraniline et pernigraniline)  | <b>15</b> |
| <b>10</b> | Formulation générique des différentes formes de polyaniline : $y=1$ ,<br>leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ , éméraldine (PANI-EB), $y=0$ ,<br>pernigraniline (PANIPNGB)                                     | <b>16</b> |
| <b>11</b> | Formation du cation radical de l'aniline  | <b>17</b> |
| <b>12</b> | Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline   | <b>17</b> |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>13</b> | Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux  | <b>17</b> |
| <b>14</b> | Propagation de la chaîne de polyaniline  | <b>18</b> |
| <b>15</b> | Formes indésirables (branchement en position ortho)  | <b>19</b> |
| <b>16</b> | Image TEM des nanoparticules de la PANI-DBSA, préparés par la polymérisation des micelles inverse (reproduit par la permission de Han et al) | <b>22</b> |
| <b>17</b> | molécules des produits tensio-actifs   | <b>23</b> |
| <b>18</b> | Comportement des produits tensio-actifs  | <b>24</b> |
| <b>19</b> | tensioactif ioniques   | <b>25</b> |
| <b>20</b> | tensioactif neutres  | <b>26</b> |
| <b>21</b> | tensioactif zwitterioniques  | <b>26</b> |
| <b>22</b> | Domaines d'application (% massique) des tensio actifs  | <b>28</b> |
| <b>23</b> | Évolution de la quantité de tensioactifs utilisés  | <b>29</b> |
| <b>24</b> | Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique   | <b>34</b> |
| <b>25</b> | spectre infrarouge de la PANI-SDS(S1)  | <b>35</b> |
| <b>26</b> | spectre infrarouge de la PANI-SDS(S2)  | <b>36</b> |
| <b>27</b> | spectre infrarouge de la PANI-SDS(S3)  | <b>37</b> |
| <b>28</b> | Structure de bande de PANI-CSA dans les cas(1) polarons localisés et (2) délocalisés   | <b>38</b> |
| <b>29</b> | Spectre UV-Proche Infra rouge  | <b>39</b> |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>30</b> | spectre RMN de la PANI-SDS(S3)                            | <b>41</b> |
| <b>31</b> | Analyse thermogravimétrique de la PANI-SDS(S2) (5°C /min) | <b>42</b> |
| <b>32</b> | Analyse thermogravimétrique de la PANI-SDS(S3) (5°C /min) | <b>42</b> |
| <b>33</b> | Géométrie en réflexion en RX                              | <b>45</b> |
| <b>34</b> | Diffractomètre Philips X'Pert PW3040                      | <b>45</b> |
| <b>35</b> | Diffractogramme SDS                                       | <b>46</b> |
| <b>36</b> | Diffractogramme PANI-SDS(S1)                              | <b>46</b> |
| <b>37</b> | Diffractogramme de la PANI-SDS(S2)                        | <b>47</b> |
| <b>38</b> | Diffractogramme PANI-SDS(S3)                              | <b>47</b> |
| <b>39</b> | micrographe MEB de la poudre de PANI-SDS(S2)              | <b>48</b> |
| <b>40</b> | micrographe MEB de la poudre de PANI-SDS(S3) à 1µm        | <b>49</b> |

## LISTE DES ABREVIATIONS

PANI : poly (aniline);

SDS : dodécylsulfate de sodium

FTIR : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;

MEB : microscopie à balayage électronique ;

ATG : analyse thermogravimétrique ;

UV Proche IR : spectroscopie ultraviolet-visible -proche infra rouge ;

OLEDs: diodes électroluminescentes organiques ;

PANI-EB : émeraldine base ;

PANI-LEB : leucoéméraldine base ;

PANI-PNB : Pernigraniline ;

PANI-ES : émeraldine sel ;

PCI : polymères conducteurs intrinsèques ;

APS : persulfate d'ammonium

PANI- SDS: polyaniline / acide dodécylsulfate de sodium ;

DMSO : diméthylsulfoxyde ;

Tg : température de transition vitreuse ;

$C_p$  : chaleur spécifique (capacité calorifique) ;

$S/cm$  : simence/centimètre ;

$\Delta V$  : différence de potentiel ;

$I$  : intensité du courant ;

$e$  : épaisseur de l'échantillon ;

$d$  : distance entre les pointes ;

$\sigma$  : conductivité électrique ;

$R_X$  : rayon X ;

# Introduction général

## *Introduction générale*

Les matériaux jouent un rôle important dans notre quotidien; ils constituent le support essentiel pour la fabrication de tous les objets indispensables à l'homme. Ils peuvent être classés en trois catégories selon leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés : ce sont les métaux et leurs alliages, les céramiques, les verres et les polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les uns aux autres par des liaisons covalentes sont appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées réactions de polymérisation. Ces matériaux peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique (ou autres) que par voie électrochimique et peuvent être isolants, semi-conducteurs ou conducteurs selon leur structure.

Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone. Il doit aussi être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces "trous" ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Le développement de ces polymères organiques conducteurs à partir des molécules aromatiques a connu un large essor depuis la découverte dans les années 70 d'une conduction dans le polyacétylène dopé par l'iode. Les chercheurs chimistes et physiciens continuent actuellement dans leurs travaux, à vouloir améliorer la solubilité de ces nouveaux matériaux en y substituant des chaînes alkyles, ainsi que leurs propriétés optoélectroniques, leurs propriétés chimique-physiques, leur gap de façon à le rendre le plus faible possible. Notre travail consiste deux partie :

Une partie théorique : renferme un aperçu théorique sur les polymères conducteurs, en citant le mécanisme principal de la conductivité électronique, le dopage chimique et le domaine d'application de cette nouvelle génération de matériaux. Suivie par des rappels bibliographiques plus riches sur la polyaniline concernant les différentes formes de la polyaniline, dopage chimique, la conductivité électrique, les méthodes de synthèse de la polyaniline, mécanisme de la polymérisation de l'aniline, et la définition du tensioactif, et différents classes et domaine d'application du tensioactif.

Une Partie expérimentale : on fait deux synthèses la première synthèse consiste la polymérisation radicalaire oxydative de l'aniline en présence de l'acide Sodium Dodécylsulfate (SDS) comme dopant et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Le polymère obtenu est dédopé par une solution ammoniacale pour avoir la forme émeraaldine base. Les deux polymères synthétisés sont caractérisés par plusieurs méthodes pour confirmer la structure par (FTIR et UV, RMN), les propriétés thermiques (ATG) et RX, Caractérisation morphologique.

La deuxième synthèse consiste la polymérisation interfaciale de l'aniline en présence de l'acide Sodium DodécylSulfate (SDS) +DMSO comme dopant et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Le polymère obtenu est dédopé par une solution ammoniacale pour avoir la forme émeraaldine base. Les deux polymères synthétisés sont caractérisés par plusieurs méthodes pour confirmer la structure par (FTIR et UV, RMN), les propriétés thermiques (ATG) RX, Caractérisation morphologique.

Enfin ce manuscrit termine par une conclusion générale.



# Chapitre I

## Rappels bibliographiques

## **I. Les polymères conducteurs**

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\sim 10^3 \text{S/cm}$ ) pour le polynitrure de soufre  $[(-\text{S}=\text{N}-)\text{X}]^1$ . Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs MacDiarmid, Heeger et Shirakawa <sup>2,3</sup> découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en effectuant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons, faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur : c'est le phénomène de dopage. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel en 2000.

### **I.1. Types de polymères conducteurs**

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères Conjugués<sup>4</sup>.

#### **I.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)**

Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) sont appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit des polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

#### **I.1.2. Polymères conducteurs ioniques**

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

première fois par Michel Armand dès les années 80<sup>5</sup>. Les applications sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible<sup>6</sup>.

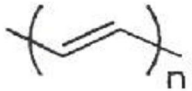
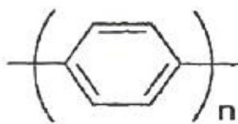
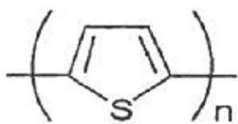
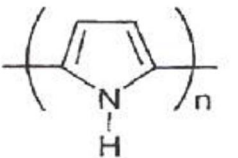
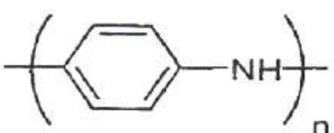
### **I.1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

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

Le dopage des polymères  $\pi$ -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base. 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 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-ion en quantité adéquate.

Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ion, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant le contre-ion nécessaires à la conservation de l'électro-neutralité du système. Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) sont illustrés sur la figure ci-dessous (cf. Figure.1).

| Polymères           | Structure   | Conductivité (S/cm) |
|---------------------|---|---------------------|
| Polyacétylène       |    | $10^2-10^5$         |
| Poly(paraphénylène) |    | $10^2-10^4$         |
| Polythiophène       |    | $10^1-10^3$         |
| Polypyrrole         |  | $10^1-10^3$         |
| Polyaniline         |  | $1-10^2$            |

**Figure.1.** Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs.

## I.2. Domaine d'applications des polymères conducteurs

En considérant l'ensemble des polymères  $\pi$ -conjugués, à l'état neutre ou dopé, seuls ou en mélanges avec des polymères conventionnels, les polymères conducteurs permettent d'accéder à toute une gamme de propriétés électroniques, de l'isolant au conducteur. De plus, ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faibles coûts, combinés à une grande flexibilité.

En particulier la mise en œuvre à partir de solutions permet d'utiliser des procédés tels que l'évaporation de solvant (dip-casting, drop-casting ou spin-coating) relativement peu coûteux<sup>6-9</sup>. En plus des méthodes classiques utilisées en microélectronique comme la photolithographie<sup>10</sup>, des motifs précis peuvent également être obtenus par des méthodes classiques d'imprimerie (lithographie, flexographie, gravure)<sup>11,12</sup>, et surtout l'impression jet d'encre qui permet de recouvrir rapidement et précisément une grande surface à moindre coût<sup>13</sup>. Ces procédés offrent également l'avantage de se faire à pression et température ambiante, comparé aux techniques actuelles de microélectronique. D'autres procédés comme l'impression thermique à sec<sup>14</sup> ou la polymérisation électrochimique in situ<sup>15</sup> permettent également de réaliser des dispositifs.

Aussi les applications des polymères  $\pi$ -conjugués notamment en électronique plastique dans ces dernières années sont de plus en plus nombreuses<sup>16, 17</sup> que ce soit en tant que semi-conducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (cf. Tableau 1).

A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques<sup>18,19</sup> (cf. Fig.2) Les transistors à effet de champ (FET)<sup>20, 21</sup> les diodes électroluminescentes organiques<sup>22</sup> (cf. Fig. 3) notamment pour réaliser des écrans souples<sup>23</sup> ou commutatrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères<sup>24, 25</sup>.



**Figure 2.** Cellules photovoltaïques souples



**Figure 3.** Ecran polychrome tout polymère à base d'OLED

En électronique plastique, ils constituent des circuits<sup>26</sup> et électrodes diverses (anodes transparentes dans les OLED<sup>27</sup>, cathodes dans les condensateurs électrolytiques)<sup>28</sup>. Ils entrent également dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique<sup>29</sup>.

Ils peuvent également être utilisés précisément pour l'influence des processus de dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet la différence de potentiel, la température, le pH, où l'adsorption de molécules peut se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mis à profit dans les détecteurs biologiques, chimiques ou thermiques<sup>30, 31</sup>. les dispositifs électrochromes<sup>32, 33</sup>, ou en tant qu'électrodes dans les batteries<sup>34, 35</sup>. Toutes ces applications se basent sur leur capacité à changer de degré d'oxydation de façon réversible.

Enfin, les matériaux  $\pi$ -conjugués sont non seulement utilisés pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique (dans les revêtements) ou microscopique (en micro-électronique) mais également pour leur application en électronique moléculaire où les fonctions de contacts, comme les interrupteurs, détecteurs<sup>36, 37</sup>.

**Tableau. 1.** Principales applications des polymères conducteurs. Parmi les polymères  $\pi$ -conjugués utilisés à l'état dopé, on trouve principalement le Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) en dispersion aqueuse avec du poly(styrène Sulfonate) (PEDOT/PSS, ou nom commercial BAYTRON®) utilisé surtout comme électrode transparente<sup>38</sup>.

| <b>Applications à l'état conducteurs (dopé)</b>  | <b>Applications utilisant le dopage/dédopage</b>  | <b>Applications à l'état semi-conducteurs (non dopé)</b>  |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (Electrodes et circuits)</li> <li>- Adhésifs conducteurs</li> <li>- Blindage électromagnétique</li> <li>- Revêtement antistatique</li> <li>- Peinture conductrice</li> <li>- Revêtement anticorrosion</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dispositifs électrochromes</li> <li>- Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques</li> <li>- Batteries rechargeables</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)</li> <li>- Dispositifs d'affichage (OLED)</li> <li>- Laser polymère</li> <li>- Isolation de câbles à haute tension</li> </ul> |

### **I.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. Ajoutons qu'évidemment, d'autres voies existent.

#### **I.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 (oxydation catalytique)<sup>39</sup>. 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<sup>40</sup>.

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<sup>41</sup>.

#### **I.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<sup>42, 43</sup>.

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 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 facilitée 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 d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant, 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. 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 phénylène 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. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-amino-propyle) pyrrole et N-[(3diméthylpyridil-2-yl)aminopropyl] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique...



#### **I.4. Mécanismes de conductivité électronique**

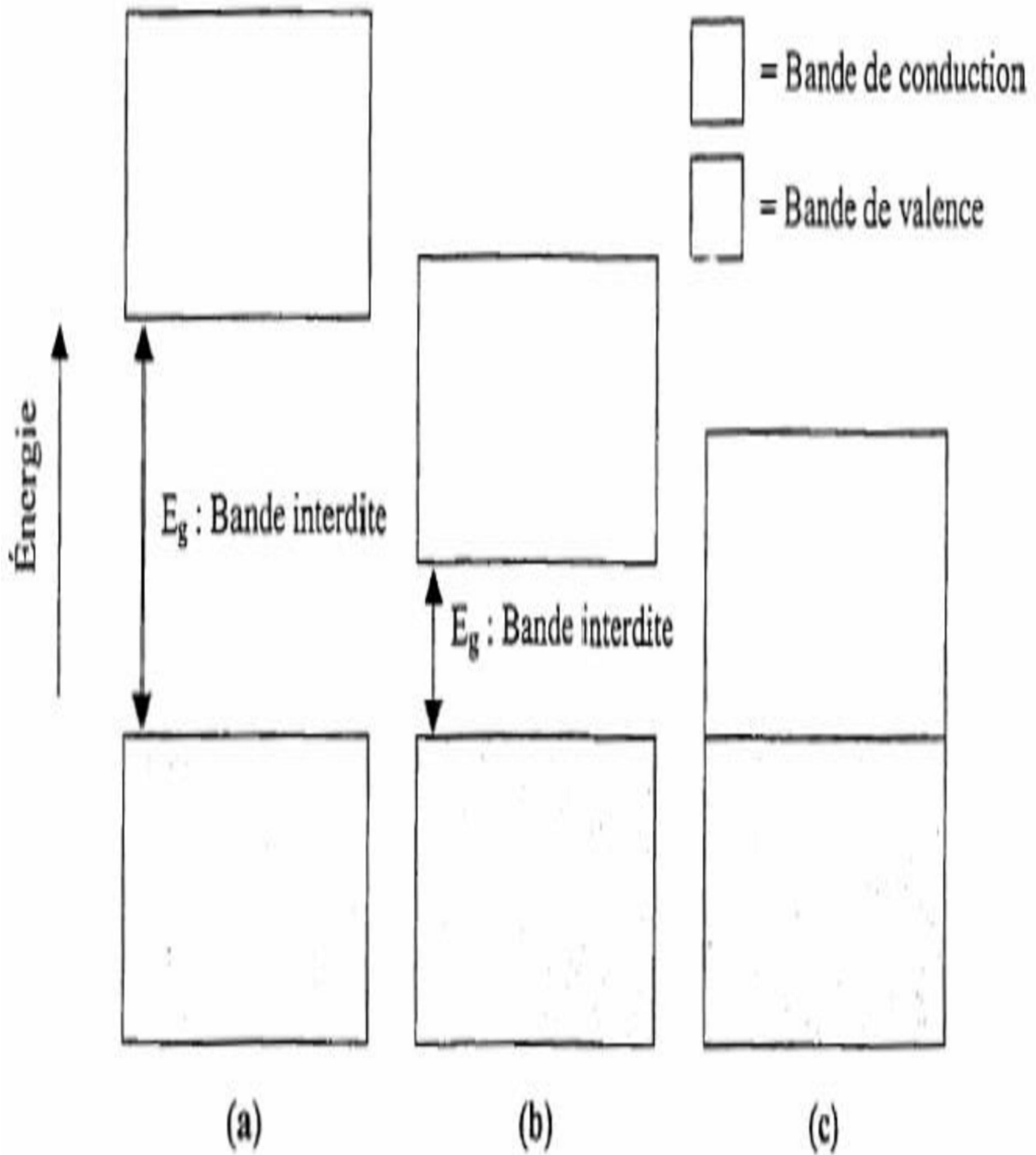
Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes, illustrée dans la figure (4).

Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite ( $E_g$ ), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV<sup>44, 45</sup>. Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situe à une énergie voisine de 1 eV. Pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation d'énergie favorise le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui a comme conséquence l'augmentation de la conductivité de ces matériaux.

Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir; les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des valeurs de conductivités élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puisqu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libres et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

Toutefois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Pour mieux comprendre le phénomène, voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante.

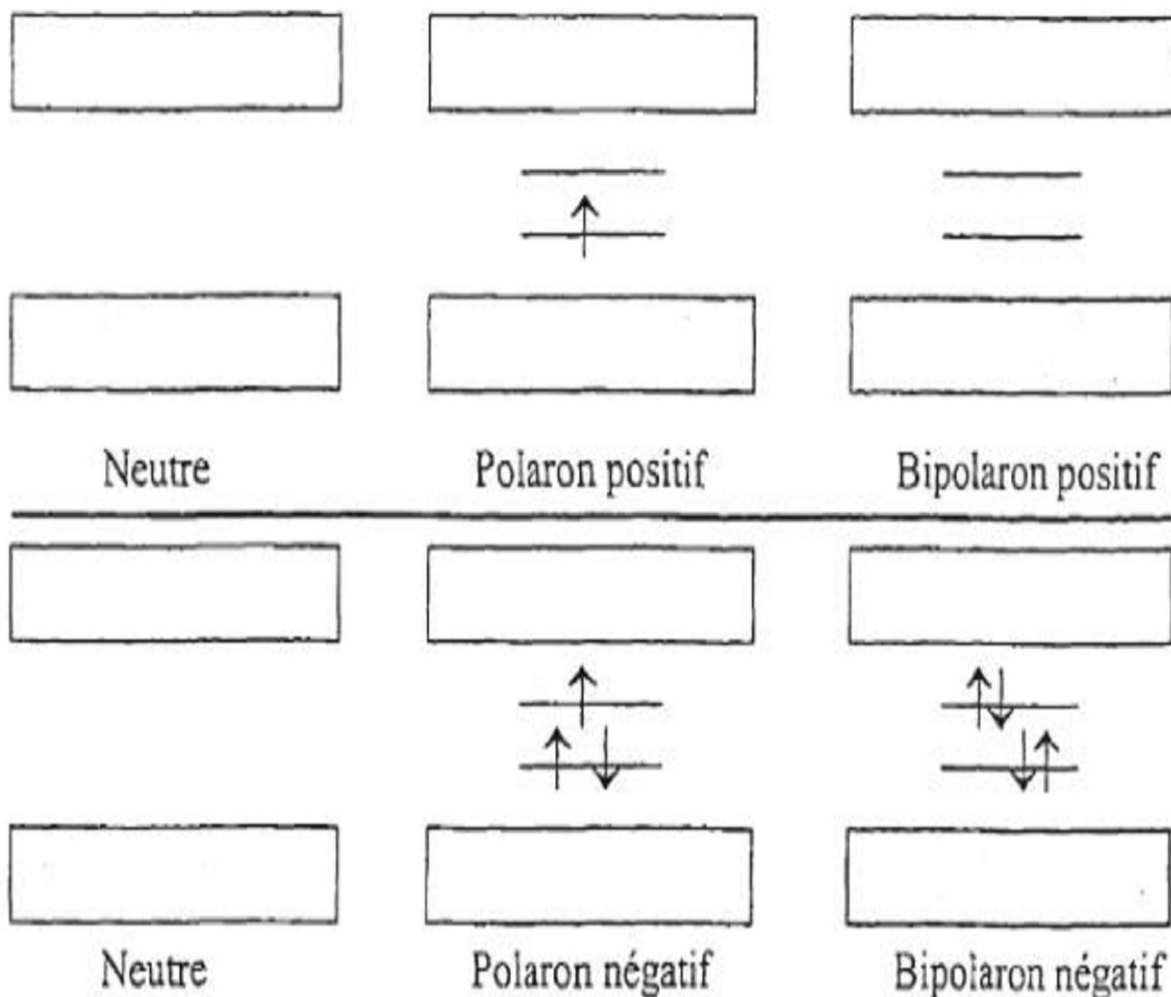
Pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques, appelés polarons et bipolarons, directement dans le système  $\pi$ -conjugué de la chaîne principale du polymère qui vont modifier la structure de bande du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge, dans la chaîne principale et également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique. La (cf. Figure5) représente l'évolution de la structure de bande électronique à la suite de dopages p et n pour un polymère conjugué<sup>46</sup>.



**Figure 4** .Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) isolants,

$E_g > 2 \text{ eV}$ ; (b) semi-conducteurs,  $E_g \approx 1 \text{ eV}$ ;

(c) conducteurs,  $E_g = 0 \text{ eV}$

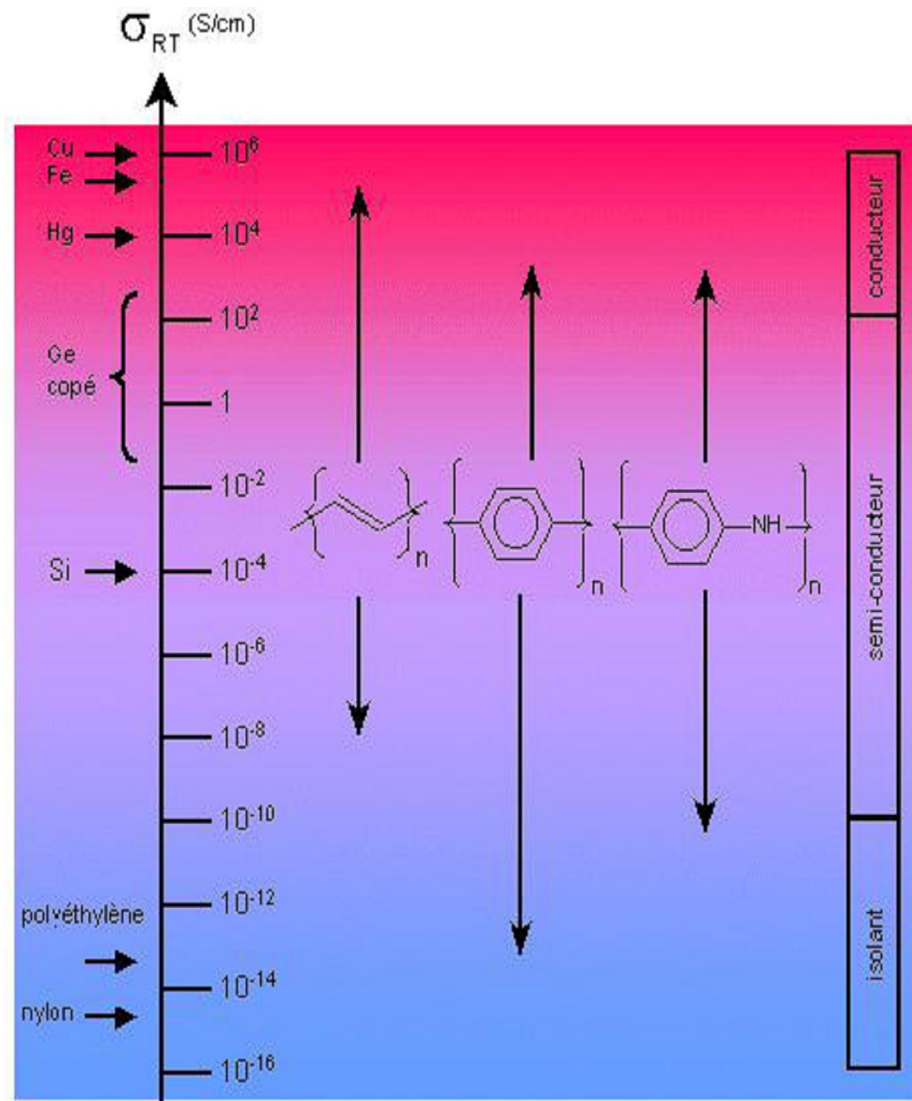


**Figure 5** .Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes.

### I.5. Principe du dopage

Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur, leur conductivité variant entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup> lorsqu'ils ne sont pas dopés. Dopés, leur conductivité peut varier entre 1 et  $10^5$  S.cm<sup>-1</sup> et atteindre celle d'un conducteur métallique. La (cf. figure 6) donne un aperçu des conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués de l'état dédopé à l'état dopé.

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe deux principales méthodes de dopage des polymères conducteurs.



**Figure 6.** Conductivités de quelques isolants, métaux et polymères conjugués d'édopés-dopés.

### I.5.1. Le dopage chimique

Les polymères conjugués sont des isolants à l'état neutre, mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, le rendant ainsi conducteur de type p (ou de type n) par extraction (ou injection) d'électrons.

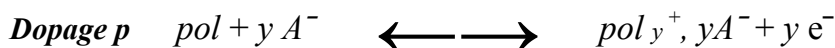
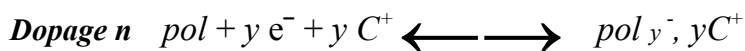
### I.5.2. Le dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, où 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.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électro-neutralité des cations de l'électrolyte qui s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur.

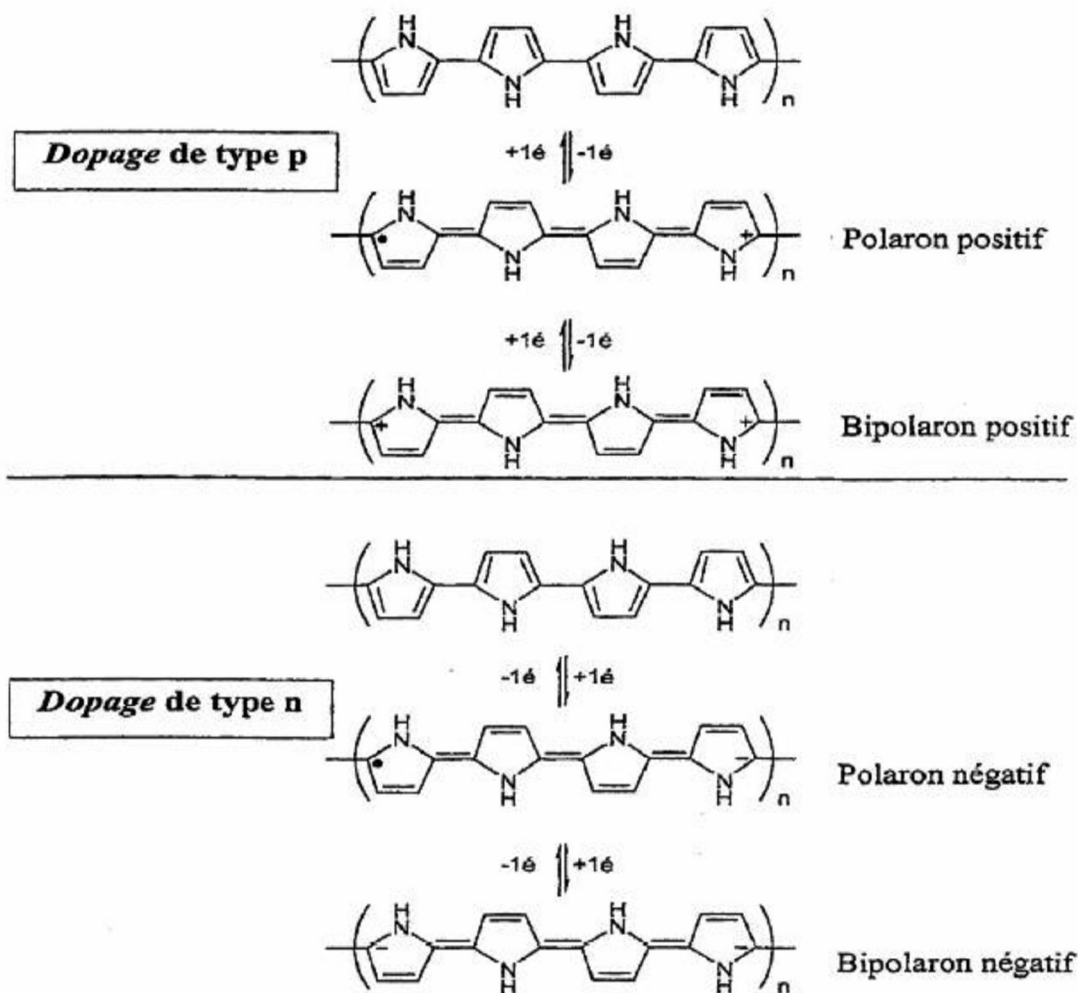
Le dèdopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire lors de son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électro-neutralité.



A<sup>-</sup> et C<sup>+</sup> représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un di-cation appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif, comme le montre la (cf. figure 7).



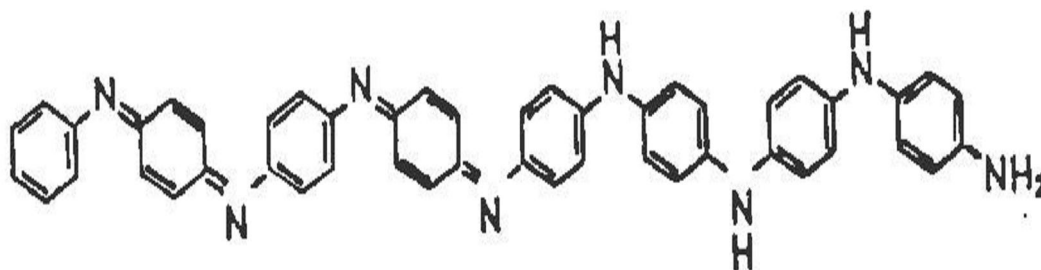
**Figure 7.** Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole.

## I.6. Historique sur l'aniline

La monomère aniline occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs, contrairement aux autres monomères cités précédemment ; d'autre part, la présence de la fonction amine donne également à ce matériau sa particularité.

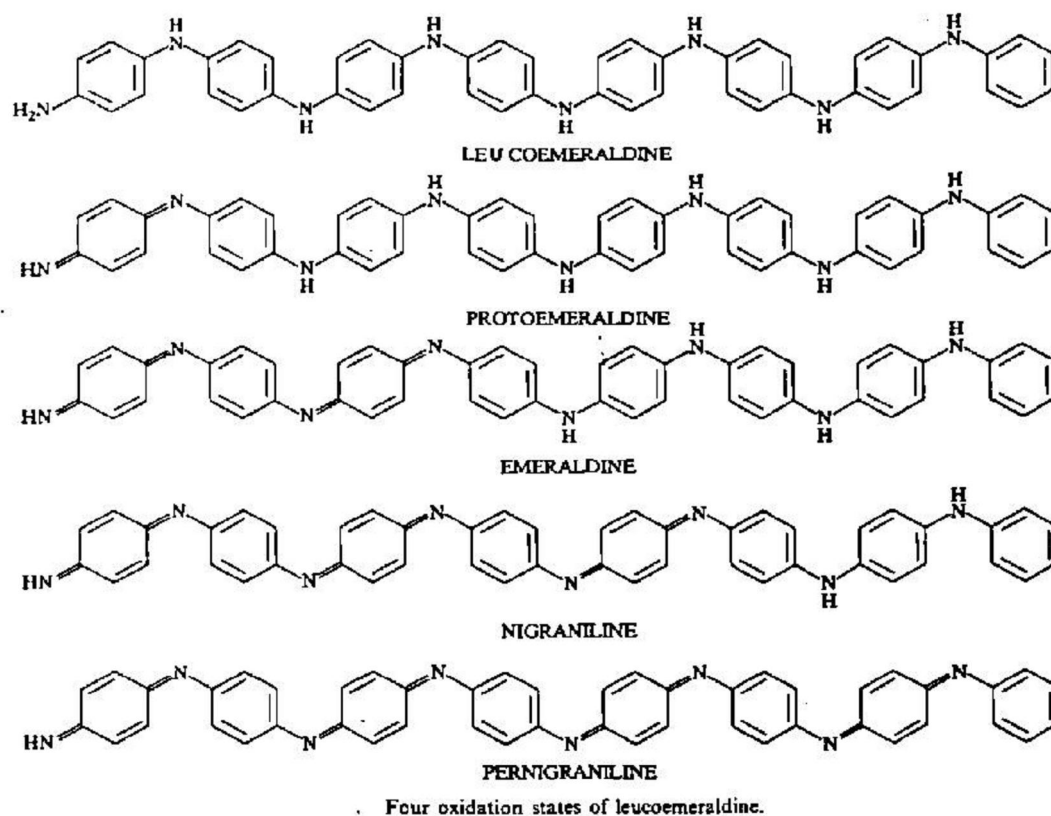
La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'«aniline noire», terme utilisé pour le produit obtenu par oxydation chimique de l'aniline.

La première préparation électrochimique de la polyaniline date de 1862 et fut réalisée par H. Letheby<sup>47</sup> sous la forme d'un précipité vert foncé dans des conditions aqueuses acides par oxydation anodique de l'amine en solution aqueuse d'acide sulfurique sur électrode de platine. Le produit de couleur vert-brun a consisté probablement en un sel d'éméraldine avec de l'acide sulfurique, dont la formule proposée est celle présentée à (cf. figure 8).



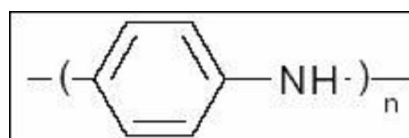
**Figure 8.** Formule présumée de la polyaniline préparée par H.Letheby<sup>18</sup>.

En 1910, Green et coll. ont contribué à la différenciation des états redox et protonés de la polyaniline<sup>48</sup>. En effet, la polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation. Ces états vont de la leucoéméraldine uniquement constituée d'unités benzenoïdes totalement réduite via la proto-éméraldine, l'éméraldine, la nigraniline à la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoïde. Ces états sont représentés dans (cf. figure 9).



**Figure 9.** Les quatre états d'oxydation de la leucoéméraldine (protoéméraldine, éméraldine, nigraniline et pernigraniline).

La polyaniline est aujourd'hui représentée globalement comme un polycycle aromatique comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para par des atomes d'azote. Le polymère est issu du couplage tête-à-queue (head to tail) de radicaux cations formés par oxydation du monomère.

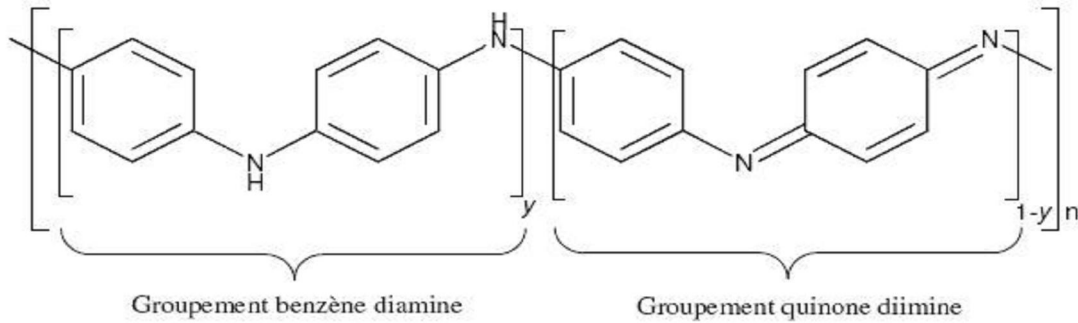


**Schéma.1.** formule de la polyaniline

Elle peut être synthétisée entre autres, par voie chimique en milieu acide avec un oxydant comme le peroxy-disulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ou par voie électrochimique en imposant à l'électrode de travail un potentiel anodique correctement déterminé.



La polyaniline est représentée par la formule générale correspondant à la structure -  $[(B-NH-B-NH)_y (B-N=Q=N)_{1-y}]_n-$  où B correspond à une unité benzenoïde réduite et Q, à une unité quinoïde oxydée, comme le montre (cf. figure 10).



**Figure 10.** Formulation générique des différentes formes de polyaniline :  $y=1$ , leucoéméraldine (PANI-LEB),  $y=0.5$ , éméraldine (PANI-EB),  $y=0$ , pernigraniline (PANIPNGB).

Lorsque  $y = 1$ , le polymère est dans l'état complètement réduit appelé leucoéméraldine (LE) ; cette forme est isolante, de couleur blanche.

Lorsque  $y = 0.5$ , le polymère est à moitié oxydé appelé éméraldine base (EB), isolant, de couleur bleue.

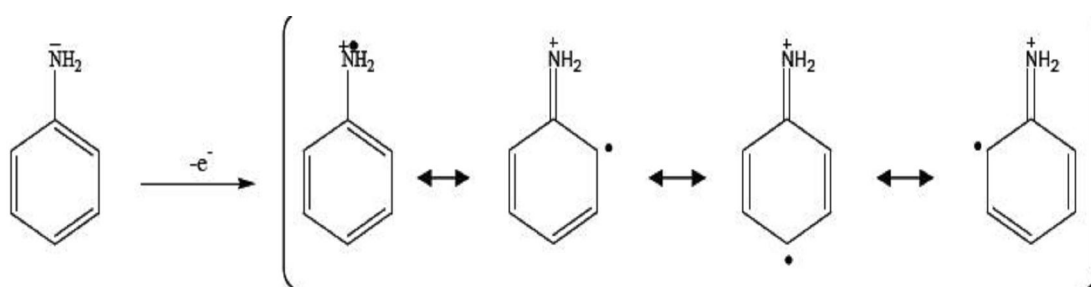
Le seul état conducteur de la polyaniline est l'éméraldine sel (ES) de couleur verte, qui correspond à la forme protonée de l'éméraldine base.

La forme ES est considérée comme un réseau polaronique qui confère des propriétés métalliques au polymère. Lorsque  $y = 0$ , le polymère est complètement oxydé et est appelé pernigraniline base, isolant de couleur violette ; elle est obtenue par oxydation et déprotonation du réseau polaronique.

La polyaniline est également dopée par protonation. Le dopage oxydatif entraîne la suppression d'électrons de la chaîne de polymère alors que le dopage protonique, par HCl par exemple, se fait sans aucun changement dans le nombre d'électrons associés avec le matériau.

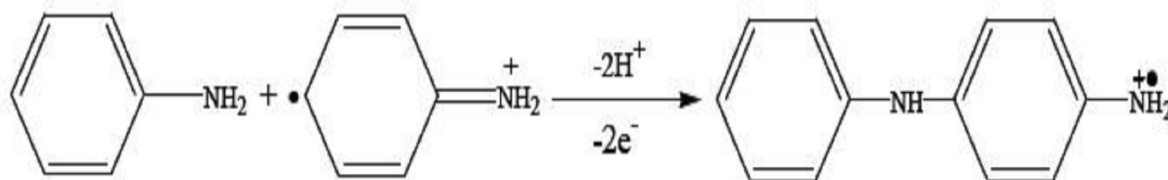
### I.7. Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été beaucoup étudié et fait l'objet de différents articles dont nous ne citons que quelques uns<sup>49-53</sup>. La polymérisation de l'amine est décrite comme une réaction bi-moléculaire incluant un radical cation intermédiaire et utilisant deux électrons. La première étape de la polymérisation est donc l'oxydation du monomère à l'électrode afin d'obtenir un cation radical. Ce radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance, formes également présentées à (cf. figure 11).



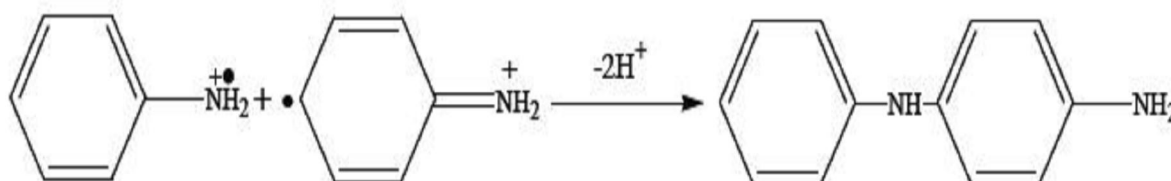
**Figure 11.** Formation du cation radical de l'aniline.

le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline représenté en (cf. figure 12).



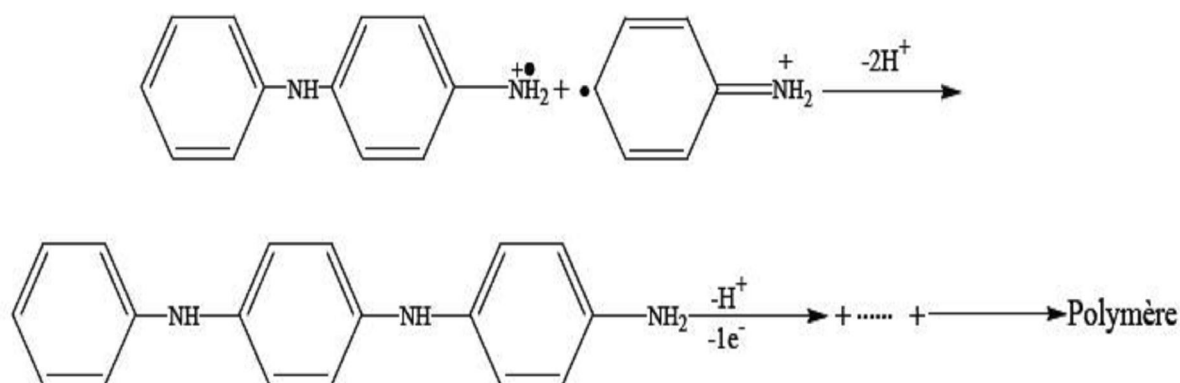
**Figure 12.** Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- ou le couplage de deux cations radicaux comme en (cf. figure 13).



**Figure 13.** Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux

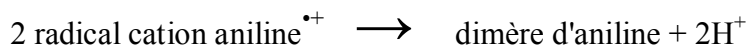
Le deuxième mécanisme est celui accepté par la communauté scientifique. Le dimère formé est à son tour oxydé en radical cation avec élimination de deux protons et couplé soit avec un radical cation provenant de l'oxydation du monomère, soit avec un autre radical cation di-mérique comme montré dans (cf. figure 14). Au potentiel nécessaire pour oxyder le monomère, le dimère ou les autres oligomères s'oxydent aussi et réagissent avec le radical cation du monomère, ce qui permet la propagation la chaîne de la polyaniline.



**Figure 14.** Propagation de la chaîne de polyaniline

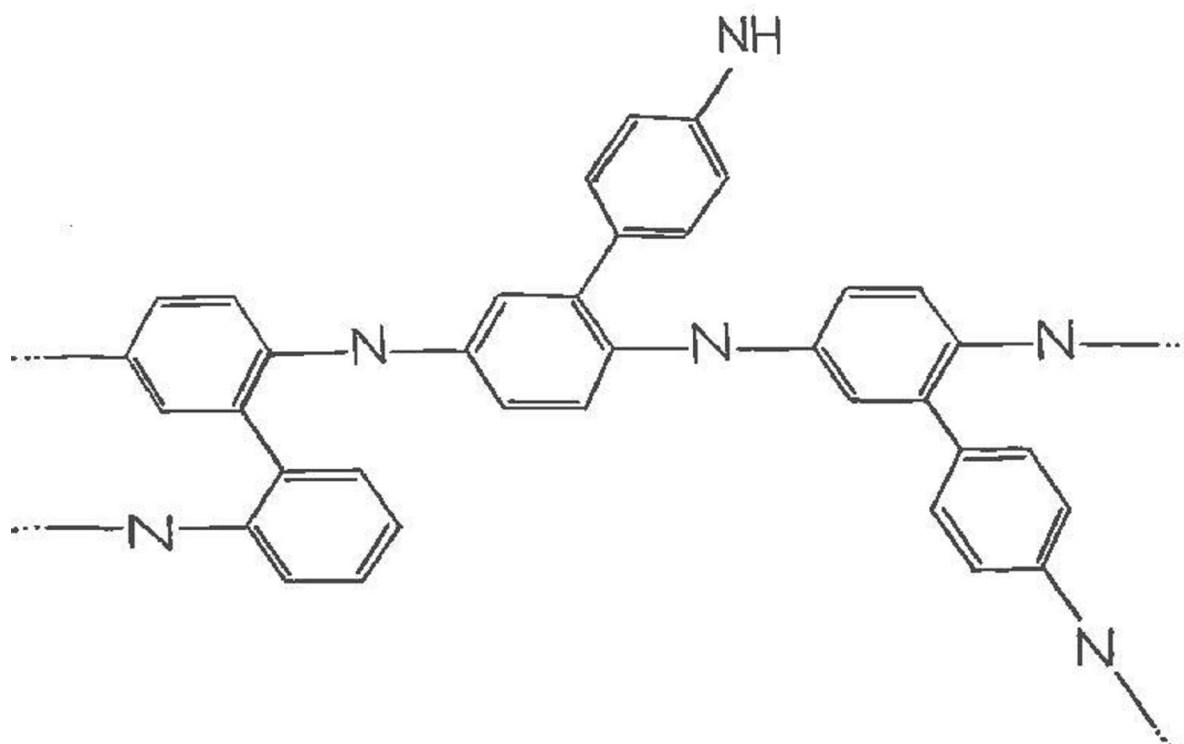
La propagation de la polymérisation consiste en une réaction contrôlée par transfert d'électrons ayant lieu à la surface de la polyaniline. Des réactions de branchement ont lieu, ce qui conduit à un nombre croissant de centres de polymérisation. trois types de réactions ont lieu à la surface de la polyaniline :

- Le premier est une réaction de polymérisation en position para de la molécule d'aniline, ce qui conduit à la structure émeraldine de la polyaniline comme représenté ci-dessous. (1). Polymérisation en position para de l'aniline :



Ceci conduit à la formation d'oligomères (polymères à courtes chaînes).

- La deuxième consiste en une réaction de terminaison aux sites de croissance.
- La dernière est la réaction des branchements en position ortho du cycle qui donnera des chaînes branchées. Ces formes sont considérées comme des structures indésirables comme s'est illustré sur (cf. figure 15)



**Figure 15**. Formes indésirables (branchement en position ortho).

Par exemple par polymérisation électrochimique de l'aniline, le dépôt du film sur l'électrode peut être suivi par observation du changement de couleur du jaune au bleu quand on balaye en potentiel<sup>54</sup>. Le premier changement de couleur, de jaune à vert, a été attribué à la formation d'un radical cation. Le second changement visible, du vert au bleu sombre, est attribué à l'oxydation partielle du dépôt suivi du dopage anionique. A des potentiels plus positifs, il y a hydrolyse du produit formé.

Les valeurs de potentiels auxquelles se produisent les diverses étapes de la polymérisation sont différentes selon les auteurs : on note entre autres des potentiels de +0,2V/ENH ou de +1,25 V/ENH pour la formation du radical cation selon l'auteur, en milieu aqueux acide. Le produit obtenu par électro-oxydation d'aniline est sombre et amorphe et sa couleur peut varier de vert foncé à violet bleuté<sup>55</sup>.

## **II .1. La polymérisation hétéro-phasique**

La polymérisation hétéro-phasique C'est une méthode utilisée pour produire des polymères de grande qualité avec des propriétés particulièrement façonnées d'une petite à une grande échelle de volume <sup>56-87</sup>. La technique de polymérisation hétéro-phasique inclut différentes méthodes de polymérisation comme la précipitation, la suspension, la micro-suspension, l'émulsion, la miniémulsion, la microémulsion, la dispersion, le changement de micelle et les polymérisations inverses. Dans le cas de la suspension, la micro-suspension, la miniémulsion et les méthodes de polymérisation de la microémulsion : le monomère devrait être modérément soluble dans l'eau (comme il doit former une phase séparée) et former des gouttelettes sphériques dont la taille est contrôlée par un choix approprié de la technique de dispersant (comme le traitement exaltant, ultrasonique ou l'homogénéisation). Ces gouttelettes sont stabilisées dans des médias aqueux par le complément d'un agent actif superficiel (le stabilisateur). La taille des gouttelettes varie selon la méthode de polymérisation dans l'ordre suivant : suspension > micro-suspension > mini-émulsion. Les réactions de polymérisation sont conçues de telle façon que l'initiateur devrait être soluble dans le monomère au lieu de la phase continue et la polymérisation devrait avoir lieu principalement à l'intérieur des gouttelettes de monomère préformées.

Dans cette technique, le stabilisateur doit supporter le processus d'émulsification et la stabilisation des gouttelettes du monomère, par contraste avec le cas de la polymérisation par émulsion qui exige une phase monomère libre et séparée. Les émulsions sont divisées dans ce cas en deux types : "direct" pour huile dans eau; et "inverse", pour eau dans huile.

La sélection dépend de l'émulsifiant choisi, l'eau à la proportion huileuse et la température de la polymérisation. La microémulsion est de nouveau subdivisée dans la microémulsion générale et la miniémulsion selon la taille de la gouttelette, la stabilité et la quantité de surfactant utilisé. Pour préparer la microémulsion et la miniémulsion, un degré de tond de force est exigé, tandis que la microémulsion est formée spontanément. Bien que la

miniémulsion soit stable contre la diffusion moléculaire, la macro-émulsion n'est pas. La taille de gouttelette d'une gamme de systèmes de polymérisation hétéro-phasique est présentée dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2.** Tailles des gouttelettes des différents systèmes de la polymérisation hétéro-phasique

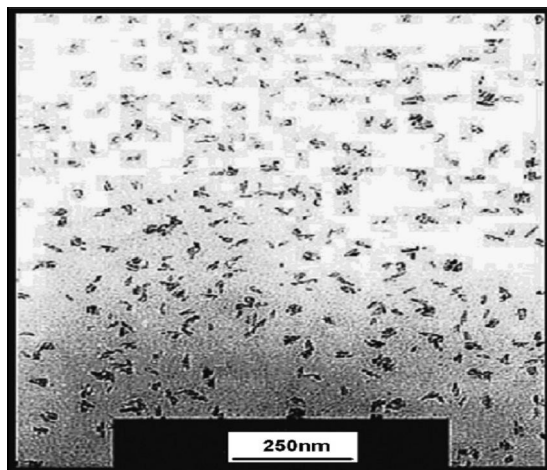
| Processus de polymérisation         | Taille des gouttelettes | Références   |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------|
| Suspension                          | 10-500 $\mu\text{m}$    | <b>61-64</b> |
| Dispersion                          | 1-20 $\mu\text{m}$      | <b>65-68</b> |
| Micro-suspension ou mini-suspension | 1-10 $\mu\text{m}$      | <b>69-72</b> |
| Emulsion                            | 5nm-10- $\mu\text{m}$   | <b>73-78</b> |
| Miniémulsion                        | 50-500 nm               | <b>79-83</b> |
| Microémulsion                       | 10-100 nm               | <b>84-87</b> |

## II.2. La polymérisation en micelle de l'aniline

La polyaniline par cette méthode, est initiée par la préparation d'une solution micelle complètement transparente et homogène en dissolvant par exemple l'acide benzène dodécyl sulfonique (DBSA) et une solution d'APS aqueuse dans l'isooctane. L'aniline est dissoute dans l'isooctane pour former une solution homogène ; l'éthanol est ajouté à ce système.

À la fin de la réaction une suspension DBSA-PANI colorée vert foncé est obtenue. Le précipité suspendu par simple filtration. La PANI obtenue par cette méthode, donne des conductivités comparables ou encore meilleures, bonnes propriétés structurales et thermiques avec un poids moléculaire plus haut comparé aux produits obtenus dans des processus cités au par avant. Les particules du DBSA-PANI synthétisé par le processus de micelle peuvent atteindre une taille à l'échelle nanométrique, avec une forme semblable à l'aiguille, comme

présenté dans l'image ci-dessous.



**Figure 16.** Image TEM des nanoparticules de la PANI-DBSA, préparés par la polymérisation des micelles inverse (reproduit par la permission de Han et al<sup>88</sup>.)

### III. Tensio-actif

#### III.1. Définition d'une tension active

Pour le chimiste ce sont des produits qui, grâce à leur structure particulière, développent aux interphases des actions particulières, comme l'abaissement de la tension superficielle et permettre ainsi un mouillage intégral<sup>89-90</sup>.

Pour la ménagère cela pourrait être simplement les produits qui provoquent la mousse sur les rivières.

#### III.2. Historique bref des tensio-actifs

Parmi tous les tensio-actifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication : Savonna en Italie du Nord. En fait le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C.<sup>91,92</sup>.

La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphthalène, du propane -2 ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne.

Entre temps le processus de fabrication des savons et des tensio-actifs a considérablement évolué. Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels ont permis une croissance très rapide des tensio-actifs synthétiques.

Ces derniers interviennent directement dans notre vie quotidienne sous forme de produits de grande consommation mais aussi de façon plus discrète dans les processus de mise en œuvre de procédés industriels (exemple : extraction des pétroles) ou agricoles (exemple : anti-mottage des engrais) <sup>93</sup>.

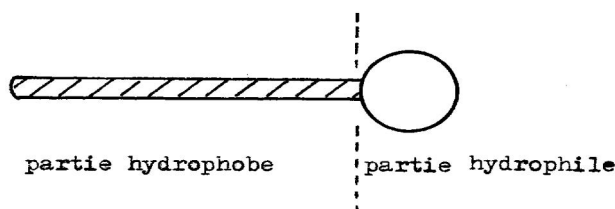
### III.3. Chimie des produits tensio-actifs

#### III.3.1. Structure

Les molécules des produits tensio-actifs sont constituées de deux parties :

- une partie hydrophile, polaire qui a une certaine affinité pour l'eau;
- une partie hydrophobe, généralement non polaire, repoussée par l'eau et souvent lyophile.


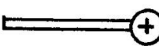
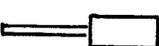
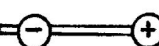
(La) représente schématiquement un tel ensemble.



*figure 17.* Molécules des produits tensio-actifs

Selon la nature du groupement hydrophile on distingue (cf. figure 18) :

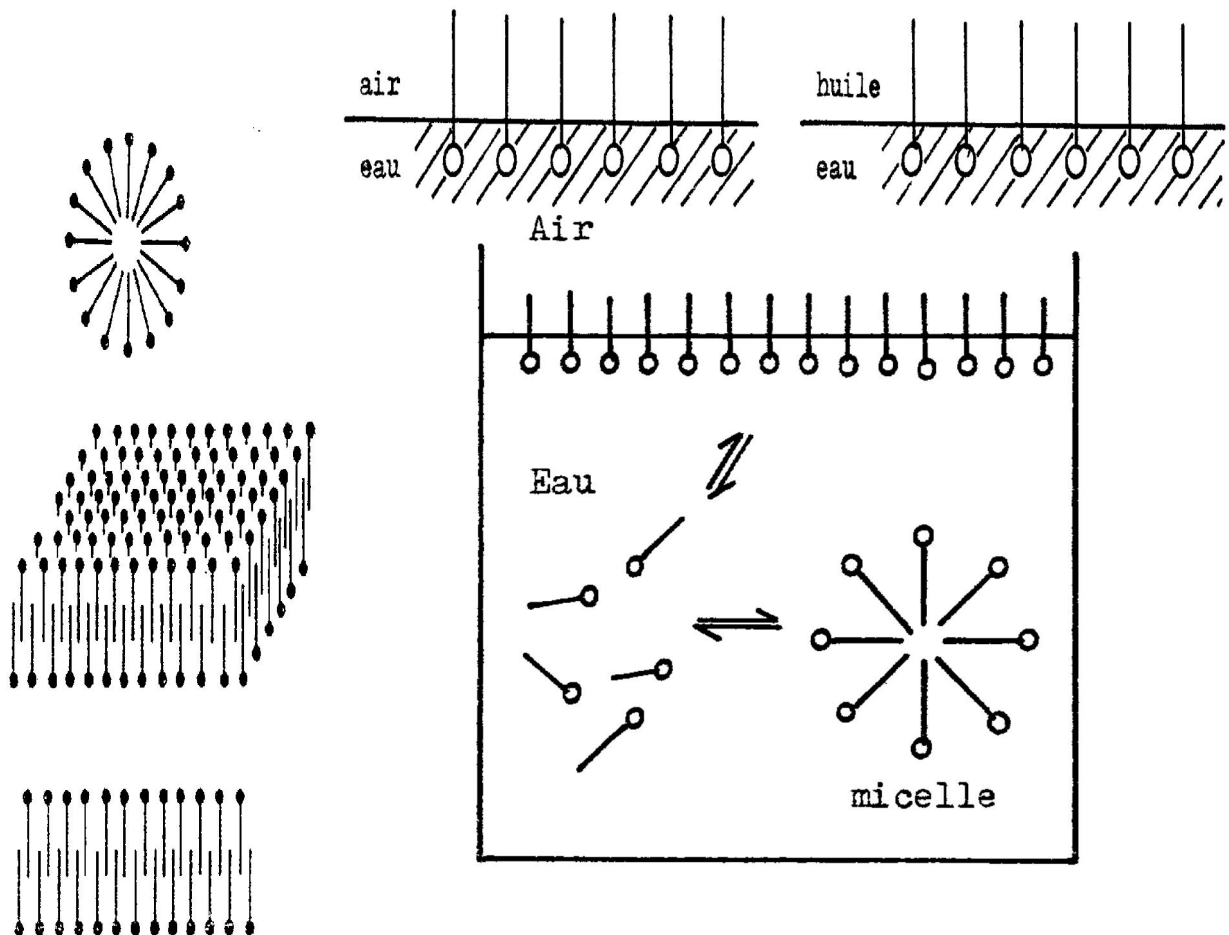


|                            |   |                          |
|----------------------------|---|--------------------------|
| tensio actifs anioniques   |  | $R-OSO_3^- Na^+$         |
| tensio actifs cationiques  |  | $R-N(CH_3)_3^+ Cl^-$     |
| tensio actifs non ioniques |  | $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$    |
| tensio actifs amphotères   |  | $^-OOC-CH_2-N^+(CH_3)_3$ |

### III.3.2. Comportement des produits tensio-actifs

Au contact avec de l'eau, les molécules de produits tensio actifs se regroupent à la surface de l'eau. La partie polaire et hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire et hydrophobe se dirige hors de l'eau.

(cf. figure 18 ) montre cette disposition dans le cas de deux interfaces.



**Figure 18.** Comportement des produits tensio-actifs

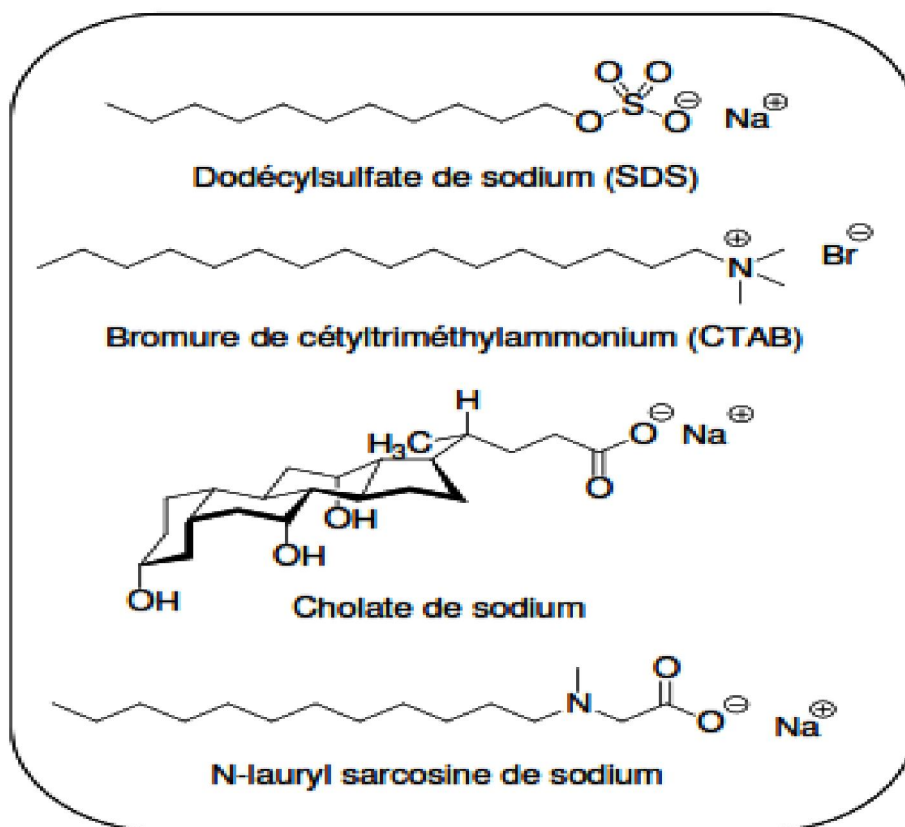
En augmentant la concentration en produit tensio actif, les molécules ne pouvant plus toutes venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes

(sphériques, lamellaires ou linéaires). Ces micelles sont des agrégats de molécules tensioactives.

La figure (17) représente l'équilibre de formation de micelles et (cf. figure 18) les différentes formes.

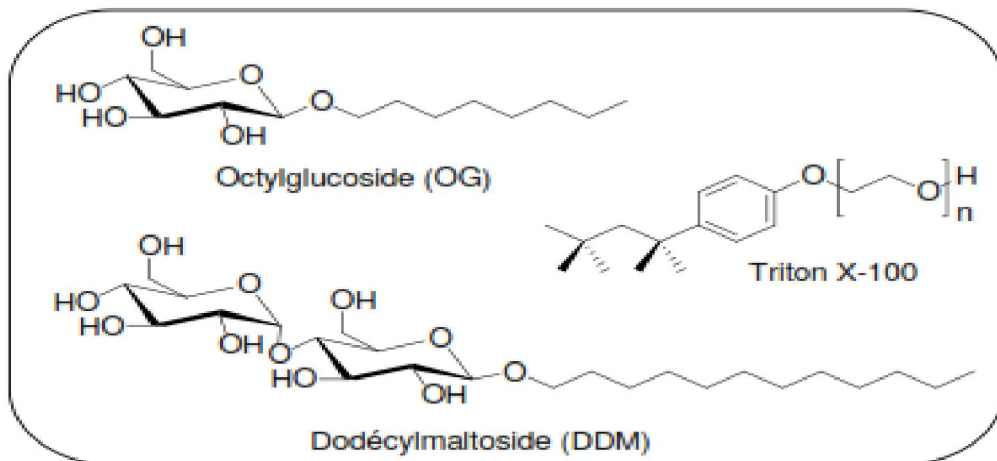
### III.4. Différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en trois grandes familles<sup>94</sup>: les tensioactifs ioniques (cationiques ou anioniques), les tensioactifs zwitterioniques (ou amphotères) et les tensioactifs neutres.



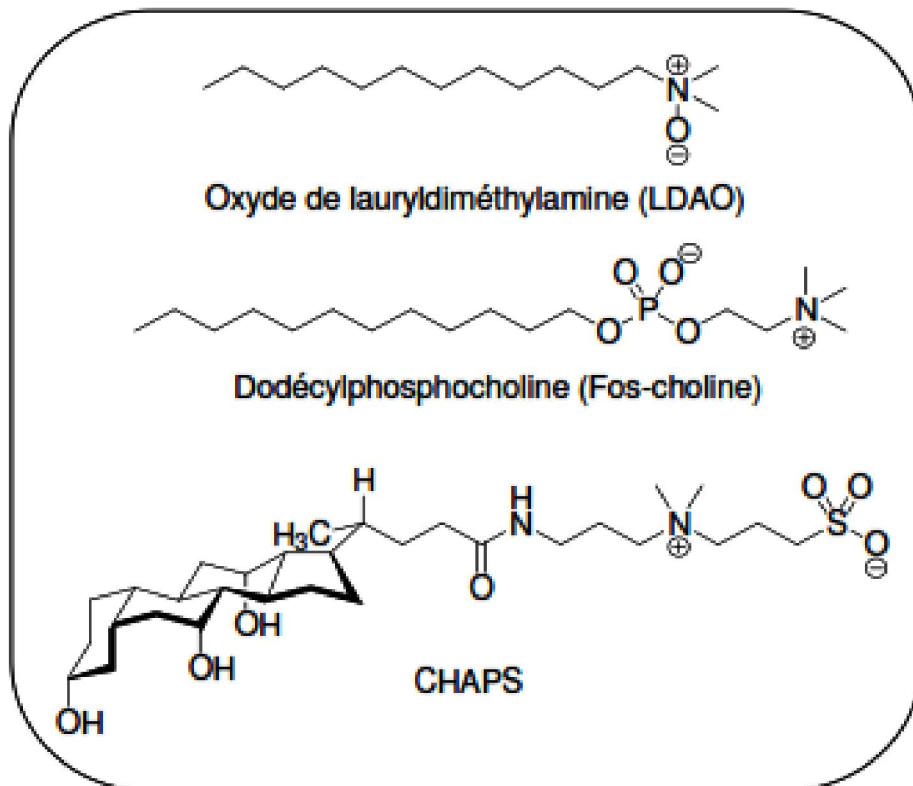
### Tensioactifs ioniques

*Figure 19. tensioactif ioniques*



Tensioactifs neutres

*Figure20.tensioactif neutres*



Tensioactifs zwitterioniques

*Figure21.tensioactif zwitterioniques*

#### **III.4.1. Les tensioactifs ioniques**

Ils sont efficaces pour extraire les protéines de la membrane. Cependant, ce sont des détergents durs qui tendent à être dénaturants en désorganisant les interactions coulombiennes intramoléculaires de bon nombre de protéines. Les tensioactifs anioniques possèdent une tête hydrophile contenant une charge négative. Il existe les sels d'acides carboxyliques ( $\text{RCO}^2\text{M}^+$ ), les alkyles sulfates ( $\text{ROSO}^3\text{M}^+$ ), les sulfonates ( $\text{RSO}^3\text{M}^+$ ) et les phosphates ( $\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^-\text{M}^+$ )<sup>95</sup>. Le SDS est couramment utilisé comme agent dénaturant dans les études de « unfolding-refolding » des protéines membranaires<sup>96</sup>. Les sels de l'acide biliaire sont plus doux que les détergents ioniques à chaîne linéaire<sup>97</sup>.

#### **III.4.2. Les tensioactifs cationiques**

Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium<sup>98</sup>.

#### **III.4.3. Les tensioactifs zwitterioniques**

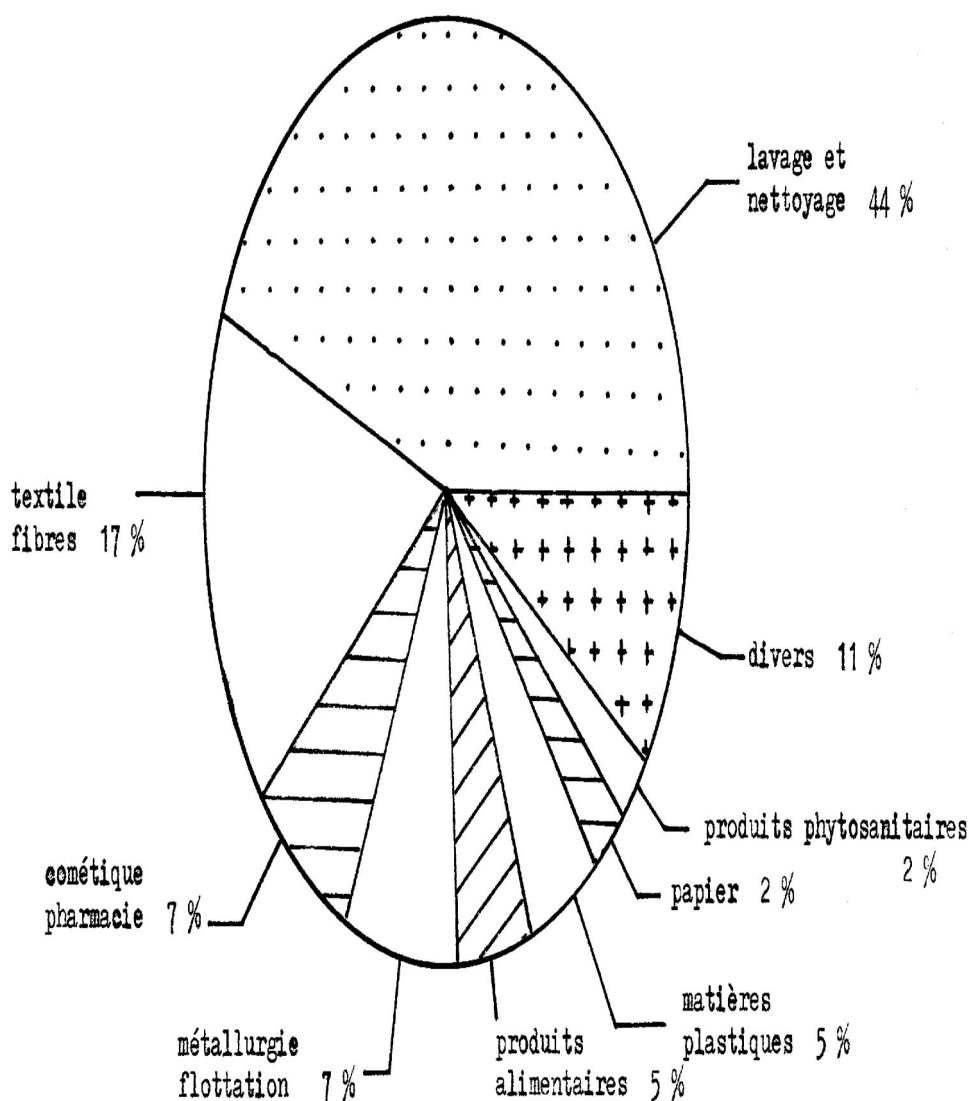
Les tensioactifs zwitterioniques contiennent à la fois une charge positive et négative dans leur partie hydrophile, ce qui les rend électriquement neutres. La plupart sont des oxydes d'amine ou des structures dipolaires s'apparentant à celle des phospholipides naturels. Ils correspondent à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.

Les tensioactifs neutres, incluant les maltosides, les glucosides et les polyéthylènes glycols (PEG) sont caractérisés par des têtes hydrophiles non chargées. Ce sont des détergents doux et non dénaturants car ils perturbent uniquement les interactions protéine-lipide et lipide-lipide, et sont sans effet sur les interactions coulombiennes intramoléculaires des protéines.

La majorité des détergents utilisés dans la purification et la détermination structurale des protéines membranaires sont des détergents neutres<sup>99</sup>.

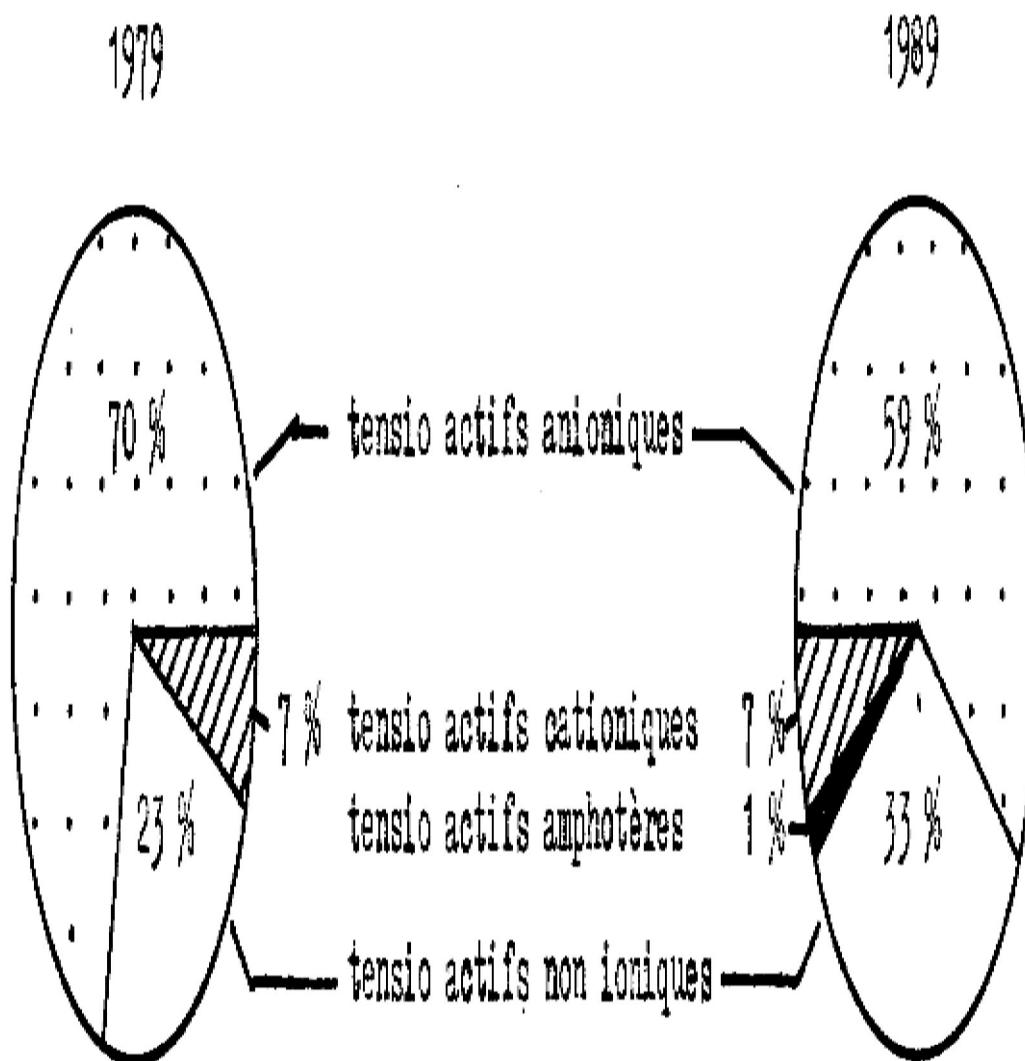
#### IV. Applications des tensio actifs<sup>100-102</sup>

La consommation mondiale de produits tensioactifs se monte à environ 4,5 MT et à 8 Mt de savons. (cf. figure 22) donne la répartition des applications de ces produits.



**Figure 22** .Domaines d'application (% massique) des tensio actifs.

La figure (22) donne un aperçu de l'évolution de l'utilisation des différentes catégories de produits tensio actifs sur le marché.



**Figure 23.** Évolution de la quantité de tensioactifs utilisés

**Tableau3.** Quelques détails sur l'utilisation des tensio actifs en Europe de l'Ouest pour l'année 1984.

|              | Détergence | Cosmétique | Industrie | Total (tonnes) |
|--------------|------------|------------|-----------|----------------|
| Anioniques   | 72%        | 8%         | 20%       | 740 000        |
| Cationiques  | 72%        | 1%         | 28%       | 106 000        |
| Non ioniques | 48%        | 6%         | 46%       | 398 000        |

## Référence bibliographique

- [1] V.V. Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1139, (1973).
- [2] Shirakawa, H.; Louis, E.J. MacDiarmid, A.G. Chiang, C.K. Heeger, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (16), 578, (1977).
- [3] C.K. Chiang, Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.;Gau, S.C. MacDiarmid, Alan G. *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, (1977).
- [4] D.L Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, Cooper, T.M. Gresser, J.D.; Marcel Dekker,N.Y, 167, (1997) .
- [5] M. Armand, *Solid States Ionics*, 9-10, 745, (1983).
- [6] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, 104, 4637, (2004).
- [7] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth.Met.*, 146, 127, (2004).
- [8] J. M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Pron, *Synth. Met.*,156, 815, (2006).
- [9] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 46, 127, (2004).
- [10] N. Naar, thèse de doctorat “dopage de la polyaniline par DBTA, NDSA, TFAA et DBSA » soutenue à l’Ecole Militaire Polytechnique (2011).
- [11] T.G. Bcklund, H. G.O. Sandberg, R. Osterbacka, H. Stubb, T. mikel, S. Jussila Towards, *Synth. Met.*, 148, 87, (2005).
- [12] S. Pienimaa, R. Ronkka, Towards Printed Products, Printed Electronics Europe, Cambridge, UK, 19-20, (2005).
- [13] T. Remonen, Organic Electronics: From Basic Research to Production, Printed Electronics, September 14-15, (2004).
- [14] B. J de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, *Adv. Mater.*, 16, 203, (2004).
- [15] G. B. Blanchet, Y.L. Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher, , *Appl. Phys. Lett.*,82, 463, (2003).
- [16] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, , *Appl. Phys . Lett.*, 87, 113501, (2005).
- [17] S. R. Forrest, *Nature*, 428, 911, (2004).



- [18] M. Angelopoulos, *IBM J. Res. & Dev.*, 45, 57, (2001).
- [19] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, *Bell Labs Tech. J.*, 10, 87, (2005).
- [20] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, *Adv. Funct. Mat.*, 15, 1547, (2005).
- [21] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, *Materials Today*, 7, 20, (2004).
- [22] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 17, 2411, (2005).
- [23] P. Destruel, P. Jolinat, Diodes électroluminescentes organiques (OLED), *Techniques de l'ingénieur*, IN25, (2005).
- [24] J. Cornil, D. Beljonne, R. Lazzaroni, Ecrans d'affichage enroulables, *Techniques de l'ingénieur*, IN22, (2005).
- [25] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 12, 1655, (2000).
- [26] I. D.W. Samuel, G.A. Turnbull, *Materials Today*, 7, 28, (2004).
- [27] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Sirringhaus, Inkjet Printing of Functional Materials -Inkjet Printing of Polymer: Thin-Film Transistor Circuits, *MRS Bull.*, 28, (2003).
- [28] L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 875, (2003).
- [29] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, 102, 973, (1999).
- [30] PANIPLAST ([www.paniplast.com](http://www.paniplast.com)) et PANIPOL ([www.panipol.com](http://www.panipol.com)).
- [31] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345, (2002).
- [32] D. Beljonne, J. Cornil, Senseurs chimiques et biologiques basés sur des polymères conjugués, *Techniques de l'ingénieur*, RE69, 9, (2006).
- [33] A. A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D. B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 16, 4401, (2004)
- [34] C.M. Lampert, *Materials Today*, 7(3), 28, (2004).
- [35] E.M. Genies, P. Hany, C. Santier, *J. Appl. Electrochem.*, 18, 751, (1988).
- [36] F. Cheng, T. Wei, L. Chunsheng, C. Jun, L. Huakun, S. Panwen, D. Shixue, *Chem. Eur. J.*, 12, 3082, (2006).

- [37] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, 408, 541, (2000).
- [38] G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, *J. Mater. Chem.*, 14, 542, (2004).
- [39] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, 15, 2077, (2005).
- [40] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci.*, 13, 1943 (1975).
- [41] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Chem. Ed.* 12, 11 (1974).
- [42] J. H. Edwards, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, *Anal. Chem.*, 56, 1000 (1996).
- [43] M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [44] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283 (2000).
- [45] Oudet, C., *Polymère : Structure et Propriétés*, Ed. Masson, Paris, 206, (1993).
- [46] Atkins, P., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 501, (1994).
- [47] H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 15, 161 (1862).
- [48] R. K. Khanna; Jiang, Y. M. Srinivas, B. Smithhart, C. B.; Wertz, D. L., *Chem. Mater.*, 1993, 5, (1992).
- [49] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, 2388, (1910).
- [50] M. Breitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.*, 43, 267, (1973).
- [51] G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, 239, 387 (1988).
- [52] M. Takakubo, *Synth. Met.*, 33, 19, (1989).
- [53] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J. Phys. Chem.*, 94, 7716, (1990).
- [54] A. F. Diaz et J. Bargon: *Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers*. In (ed): Skotheim T.A. *Handbook of Conducting Polymers (Vol.1)*. New York, Marcel Dekker, Inc., 89, (1986).
- [55] Z. Adamcova, L. Dempirova, *Prog. Org. Coat.*, 16, 295, (1989).
- [56] G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, *Makromol. Chem. Phys.*, 122, 91, (1969).
- [57] G.W. Poehlein, In: J.I. Kroschwitz, Executive editor, *Encyclopaedia of polymer science and engineering*, New York: John Wiley & Sons, 6, 1, (1986).

[58] A. Guyot. In: J. C. Salamone, Editor-in-Chief. *Polymeric materials encyclopaedia*, 9. Boca Raton: CRC Press, 7228, (1996).

[59] H. D. H. Stover. In: J.C. Salamone, Editor-in-Chief. *Polymeric materials encyclopaedia*, 9. Boca Raton: CRC Press; 7237, (1996).

[60] E.A. Gruike. In: J.I. Kroschwitz, Executive editor. *Encyclopaedia of polymer science and engineering*, 16, 2nd ed. NewYork: *John Wiley & Sons*, 443, (1989).

[61] H. Bieringer, K. Flatau, D. Reese. *Makromol. Chem.*, 123, 307, (1984).

[62] H.G. Yuan, G. Kalfas, W.H.Ray, *J. Macromol. Sci Rev Macromol Chem. Phys*, 31, 215, (1991).

[63] J.E. Puig, E. Mendizabal. In: J.C. Salamone. *Editor-in-Chief. Polymeric materials encyclopaedia*, 10. Boca Raton: CRC Press, 8215, (1996)

[64] E. Vivaldo-Lima, P.E. Wood, A.E. Hamieiec, A. Penlidis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 939, (1997).

[65] P.J. Dowding, B. Vincent, *Colloid Surf A*, 161, 259, (2000).

[66] D.J. Walbridge. In: G.C. Eastmond, A. Ledwith, A. Russo, P. Sigwalt. editors. *Chain polymerization II*, Oxford: Pergamon Press; [chapter 15], 4, 243, (1989).

[67] H.D.H Stover. In: J.C. Salamone. *Editor-in-Chief. Polymeric materials encyclopaedia*,. Boca Raton: CRC Press, 3, 1900, (1996).

[68] W.H. Li, K. Li, H.D.H Stover, *J. Polym. Sci. Polym.Chem.*, 37, 2295, (1999).

[69] K. E. J. Barrett, editor, Dispersion polymerization in organic media. London: *John Wiley & Sons*, (1975).

[70] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, Z. Lv, *Colloid. Surf. A*, 259, 179, (2005).

[71] M.F. Cunningham, *Polym. React. Eng.*, 7, 231, (1999).

[72] P.C. Mork, B. Saethre, J. Ugelstad. In: J.C. Salamone. *Editor-in-Chief. Polymeric materials encyclopedia*,. Boca Raton: CRC Press, 10, 8559, (1996).

- [73] M.J. Bunten, In: J.I. Kroschwitz. *Executive editor. Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 17, 329, (1989).
- [74] G. Markert, *Angew. Makromol. Chem.*, 123, 285, (1984).
- [75] K. Tauer, In: J. Texter, editor, *Reactions and synthesis in surfactant systems* New York: Marcel Dekker, 429, (2001).
- [76] P.A. Lovell, M.S. El-Asser, editors, *Emulsion polymerization and emulsion polymers, Chichester: John Wiley & Sons, (1997).*
- [77] S. Sajjadi, B.W. Brooks, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4757, (2000).
- [78] H. Kawaguchi, In: T. Sugimoto, editor. *Fine particles: synthesis, characterization and mechanism of growth*. New York: Marcel Dekker, 592, (2000).
- [79] B. Saethre, P.C. Mork, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 33, 2951, (1995).
- [80] N. Kim, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *Macromolecules*, 36, 5573, (2003).
- [81] Y. Luo, J. Tsavala, J.F. Schork, *Macromolecules*, 34, 5501, (2001).
- [82] I. Capek, C.S. Chen, *Adv. Polym. Sci.*, 155, 101, (2001).
- [83] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 689, (2002).
- [84] J.M. Asua, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1283, (2002).
- [85] F. Candau, In: J.I. Kroschwitz, Executive editor. *Encyclopaedia of polymer science and engineering*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 9, 718, (1989).
- [86] I. Capek, P. Potisk, *J. Eur. Polym.*, 31, 1269, (1995).
- [87] J. Santhanalakshmi, K. Anandhi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 293, (1996).
- [88] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, Z. Lv, *Colloid. Surf. A*, 259, 179, (2005).
- [89] T. TADROS, *Informations Chimie* n° 293, 159, (1988).
- [90] *Les détergents - Unilever* (1981).
- [91] *Geschichte der Waschmittel. Praxis*, 37/2, 5, (1988).

- [92] B. FABRY, *Fat. Sci. Technol* n° 92, 287, (1990).
- [93] Tensio-actifs : des auxiliaires indispensables, *Informations Chimie* n° 293, 135, (1988).
- [94] M. Schwartz, J.W. Perry, J. Berch, « Surface Active Agents and Detergents », vol II, R. Krieger Pub. Co., New York, (1977).
- [95] W.M. Linfield, « Anionic Surfactants », M. Dekker Eds., ( 1976).
- [96] S.J. Allen, A.R. Curran, R.H. Templer, W. Meijberg, P.J. Booth, *J. Mol. Biol.*, 2004, 342, 1279-1291 ; E.L. Compton, N. Farmer, M. Lorch, J.M. Mason, K.M. Moreton, P.J. Booth, *J. Mol. Biol.* ( 2006), 357, 325-338 ; F.W. Lau, and J.U. Bowie, *Biochemistry*, (1997), 36, 5884-5892 ; D.E. Otzen, *J. Mol. Biol.*, 330, 641-649 ; P. Sehgal, J.E. Mogensen, and D.E. Otzen, *Biochim. Biophys. Acta*, 2005, 1716, 59-68,(2003).
- [97] A.M. Seddon, P. Curnow, and P.J. Booth, *Biochim. Biophys. Acta*, 1666, 105, (2004).
- [98] E. Jungerman, « Cationic Surfactants », M. Dekker Eds., New York, (1970).
- [99] S.B. Long, E.B. Campbell, and R. Mackinnon, *Science*, (2005), 309, 897-903 ; S. Lund, S. Orłowski, B. de Foresta, P. Champeil, M. le Maire, J.V. Møller, *J. Biol. Chem.*( 1989), 264, 4907-4915 ; T. VanAken, S. FoxallVanAken, S. Castleman, and S. Ferguson-Miller, *Methods Enzymol.*27-35 (1986).
- [100] B. FABRY, *Chemie in unserer Zeit*, 25/4, 214, (1991).
- [101] *Enquête Informations Chimie* n° 293 (1988).
- [102] D. OSTEROTH, *Chemie für Labor und Betrieb*, 38/10, 534, (1987).

# Chapitre II

## synthèse et caractérisation de la PANI-SDS

## I. Introduction

Il ya plusieurs méthodes pour produire la polyaniline (par voie chimique, électrochimique, plasma et par le modèle enzymatique).

Parmi ces méthodes nous intéressons à synthétiser la PANI par voix émulsive en présence d'un tensioactif (SDS).

La polymérisation en émulsion s'effectue en présence de deux phases ; une phase aqueuse (H<sub>2</sub>O) et une phase organique (diméthyle sulfoxyde (DMSO)). Dans ce cas, le phénomène en plein milieu réactionnel, se déroule par la dispersion de la phase sous forme des petites gouttelettes. La réaction est amorcée par un oxydant comme l'APS<sup>1-11</sup>. Le produit final est isolé par filtration et centrifugation.

## II. Présentation des réactifs utilisés

**Dodécylsulfate de sodium (SDS)** : Le laurylsulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium est un détergent et tensioactif ionique fort, couramment utilisé en biochimie et biologie moléculaire. C'est un composé à ne pas confondre avec le laureth sulfate de sodium.

Formule: NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>

Masse molaire: 288,372 g/mol

Masse volumique: 1,01 g/cm<sup>3</sup>

Nom IUPAC\_: Sodium lauryl sulfate

Point de fusion : 206 °C

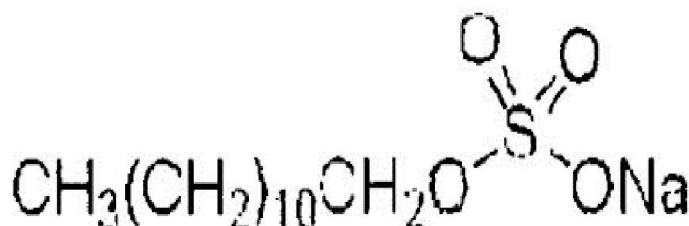


Schéma de dodécylsulfate de sodium

**L'aniline** : est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_6H_5NH_2$ , c'est une amine aromatique primaire dérivée du benzène. Elle fut synthétisée pour la première fois en 1826. Le terme aniline est issu du terme anil, nom spécifique de la plante indigo ; Ce produit est utilisé dans la fabrication des colorants, des médicaments, des matériaux plastiques, des explosifs et nombreux produits chimiques synthétiques.

**Persulfate d'ammonium**: Le persulfate d'ammonium, peroxydisulfate d'ammonium, ou encore l'APS, est un composé chimique de formule  $(NH_4)_2S_2O_8$ . C'est un oxydant très puissant et un initiateur de radicaux dans la polymérisation radicalaire. Ce produit étant dissous dans l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , il est utilisé pour nettoyer les verreries de laboratoire comme alternative sans métal aux bains d'acide chromique.

### **III. Préparation de la PANI-SDS**

La PANI-SDS a été synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium  $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$  comme oxydant et l'acide Sodium DodécylSulfate (SDS) comme agent dopant.

#### **III.1. Préparation de l'éméraldine sel (PANI-SDS)**

##### **III.1.1. Synthèse de référence**

Ce travail est basé sur un protocole expérimental qui est déjà fait dans la bibliographie<sup>12</sup>. En basent sur l'utilisation de SDS dans un milieu aqueux.

Le protocole agit de synthétiser la polyaniline dans un rapport molaire dopant/aniline=1. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1.

Le dopant utilisé est l'acide Sodium Dodécylsulfate (SDS). Il est utilisé comme agent de dopage à la synthèse de la polyaniline (PANI). Le produit est récupéré par simple filtration, est séché dans l'étuve à 85°C pendant deux jours. Ce produit est caractérisé par FTIR, UV-PIR et RX.



### III.1.2. Synthèse interfaciale de la PANI-SDS

Dans un ballon triols on introduit 0,5ml d'aniline avec 5 ml d'eau, on laisse la solution sous agitation pendant 10 min. Après on ajoute 1,51g de SDS dissoute dans 15 ml DMSO.

La solution prend un aspect hétérogène avec formation d'une crème jaune.

Après une heure d'agitation, on abaisse la température de ces solutions jusqu'à 0°C et on ajoute la solution oxydante de persulfate d'ammonium (3,65 g d'APS dissoute dans 10 ml d'eau).

Après 15 min on constate l'apparition d'une couleur jaune qui se transforme petit à petit à une couleur verte.

A la fin, on laisse la solution dans un bécher pendant 2 jours pour assurer un dopage maximal en pleine solution acidifiée. Le produit est récupéré par filtration et centrifugation.

La poudre obtenue par filtration (PANI-SDS(S2)) est lavée plusieurs fois par l'eau distillé et séché dans l'étuve à 85°C pendant 2 jours.

La solution récupérée après filtration est d'un aspect colloïdal de couleur verte, ce qui confirme la présence d'une poudre à l'échelle nanométrique qui ne peut pas être rattrapée par les pores du papier filtre. Cette poudre est récupérée par centrifugeuse (PANI-SDS(S3)) avec plusieurs lavage par l'eau distillé jusqu'à un pH neutre. A la fin, on sèche le produit dans l'étuve pendant 4 jours à (T= 85°C).

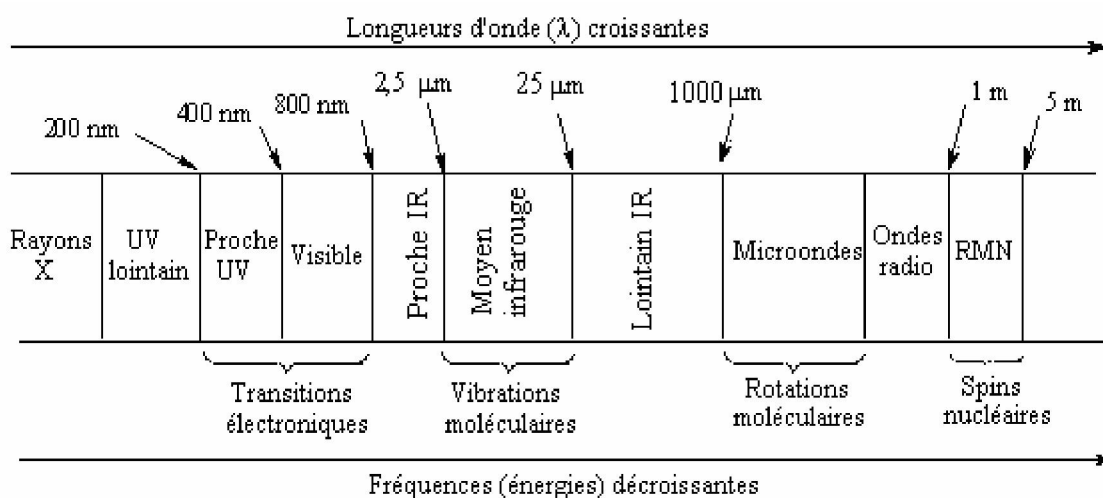
Les produits obtenus, sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques (FTIR et UV-PIR et RMN), thermales (ATG), morphologique (MEB) et Caractérisation structurale (WAXD).

#### IV. Caractérisation de la PANI-SDS

##### IV.1. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

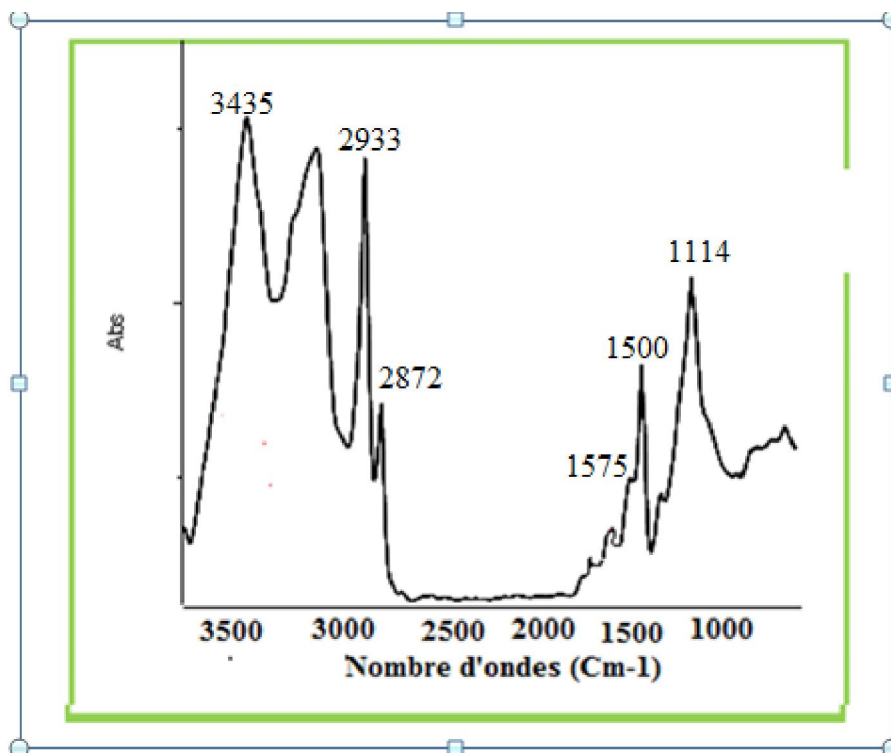
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier le polymère. L'appareil utilisé est de type 8400S de marque SCHIMADZU. Le nombre de scans effectués est de 60, la résolution du spectre est de 1 et le mode adopté est le mode absorbance dans un domaine allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse infrarouge est effectuée sur un mélange de la polyaniline en poudre avec du KBr (1 mg PANI / 40 mg KBr), sous forme d'une pastille.



**Figure 24.** Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Le spectre infrarouge de la PANI-SDS(S1) est illustré sur la figure ci-dessous.



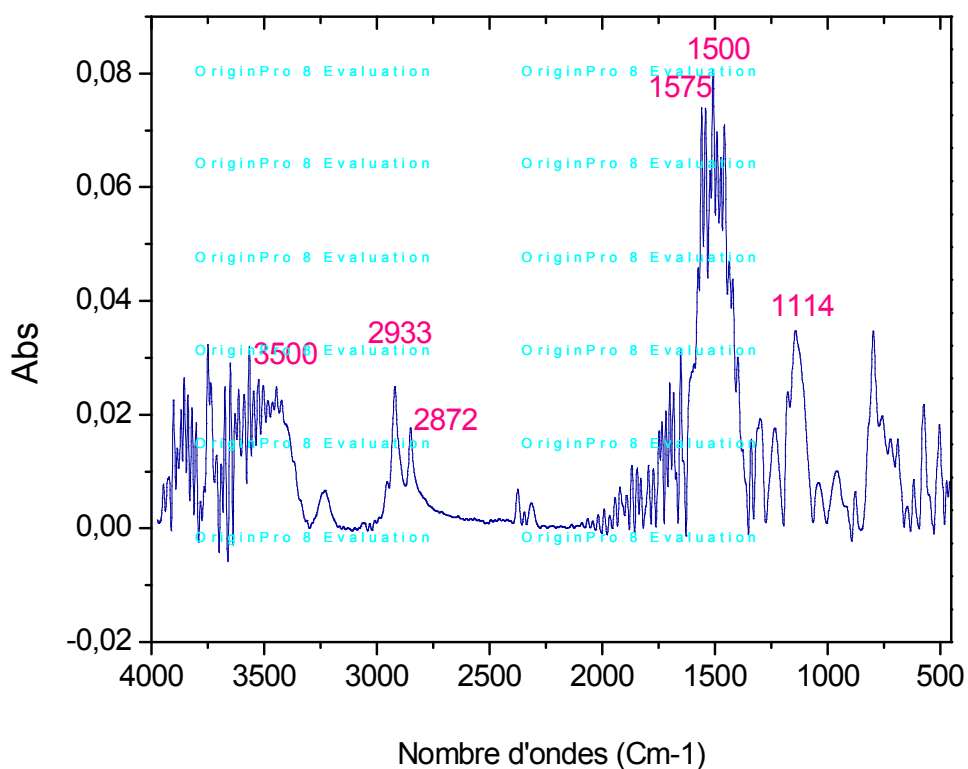
**Figure25.** Spectre infrarouge de la PANI-SDS(S1).

Le spectre IR de PANI- SDS(S1) confirme la présence des vibrations suivantes :

- une bande large à  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribue à la fonction N-H et OH de l'eau.
- un pic intense situe à  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation de la liaison C-H.
- deux bandes intenses à  $1458\text{ cm}^{-1}$  et  $1114\text{ cm}^{-1}$  associées respectivement aux vibrations de valences des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde, ces deux raies donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline<sup>13</sup>.
- une bande intense à  $2933\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de la vibration du groupement méthylène lié (-CH<sub>2</sub>-) attribue à la structure SDS.
- d'autres vibrations d'élongations C=C à l'intérieure du cycle absorbent à  $1575\text{ cm}^{-1}$  attribuées au groupement quinoïde<sup>14</sup>.

-une bande fine à  $2872\text{ cm}^{-1}$  certifie la présence de la vibration du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ) du SDS.

Le spectre infrarouge de la PANI-SDS(S2) est illustré sur la figure (26).



**Figure26.** Spectre infrarouge de la PANI-SDS(S2).

Le spectre IR de PANI- SDS(S2) confirme la présence des vibrations suivantes :

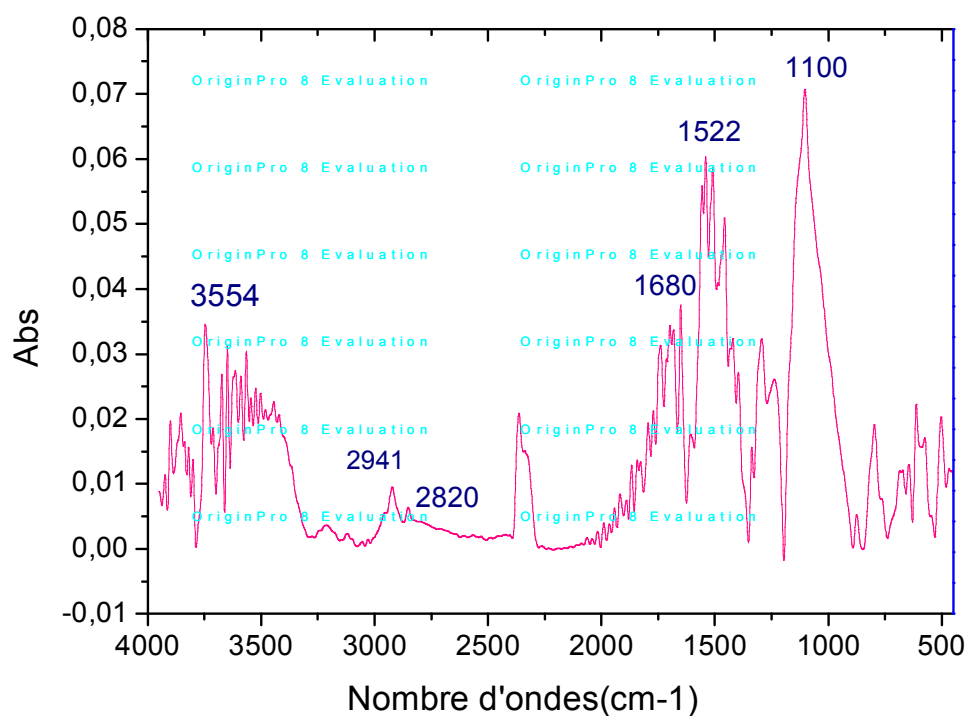
-une bande large à  $3500\text{ cm}^{-1}$  montre la présence du N-H de la fonction amine et OH de l'eau liée.

-un pic intense situé à  $1500\text{ cm}^{-1}$  ; montre la déformation de la liaison C-H.

- deux bandes intenses à  $1458\text{ cm}^{-1}$  et  $1114\text{ cm}^{-1}$  associées respectivement aux vibrations de valences des liaisons ( $\text{C}=\text{N}$ ) des cycles quinoïde et ( $\text{C}-\text{N}$ ) des cycles benzoïdes.

- une bande intense à  $2933\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence de la vibration du groupement méthylène lié ( $-\text{CH}_2-$ ) attribue à la structure SDS.
- Les vibrations d'élongations  $\text{C}=\text{C}$  a l'intérieure du cycle absorbent à  $1485\text{ cm}^{-1}$  attribuées au groupement quinoïde.
- une bande fine à  $2872\text{ cm}^{-1}$  confirmation la vibration de  $\text{CH}_3$  de la structure du dopant utilisé.

Le spectre infrarouge de la PANI-SDS(S3) est illustré sur la figure (27).



**Figure27.** Spectre infrarouge de la PANI-SDS(S3)

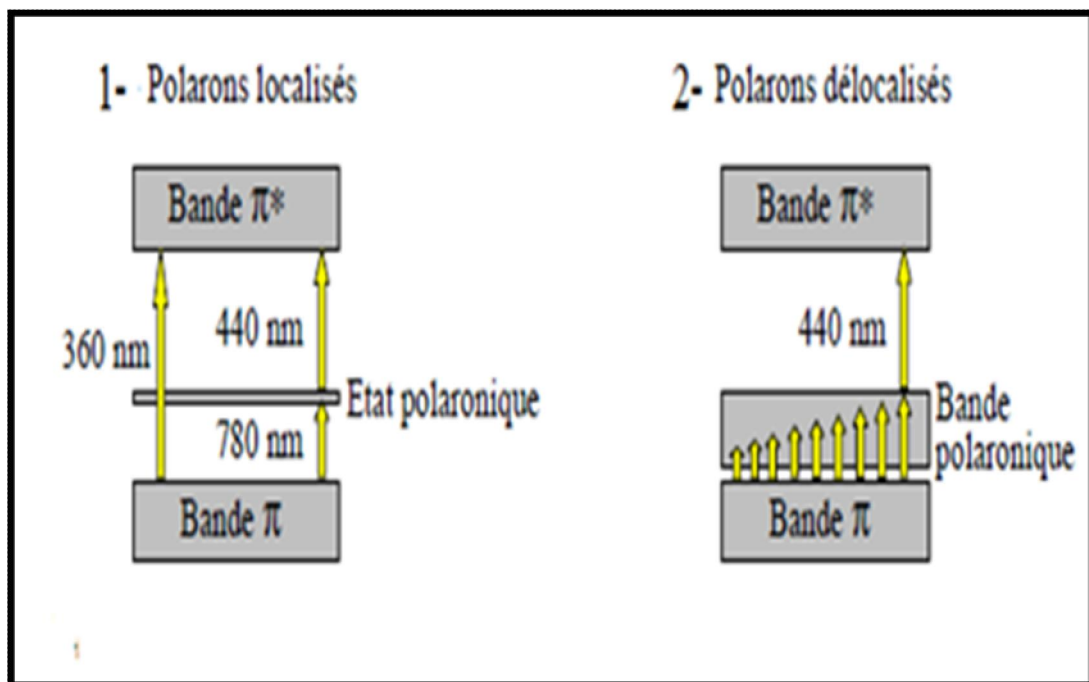
Le spectre IR de PANI- SDS(S3) contient une bande large à  $3554\text{ cm}^{-1}$  attribué à la fonction amine  $\text{N-H}$  du groupement benzoïde de la PANI associée à la vibration  $\text{OH}$  des molécules d'eau absorbées par le polymère. Un autre pic intense situe à  $1522\text{ cm}^{-1}$  confirme la déformation de la liaison  $\text{C-H}$ .

De plus, deux bandes intenses à  $1458\text{ cm}^{-1}$  et  $1110\text{ cm}^{-1}$  associées respectivement aux vibrations de valences des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïdes, une autre bande intense à  $2941\text{ cm}^{-1}$  certifie la vibration de groupement méthylène lié ( $\text{CH}_2$ ). Les vibrations d'élongations C=C du groupement quinoïde absorbent à  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, une bande fine à  $2820\text{ cm}^{-1}$  confirme la vibration de groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ).

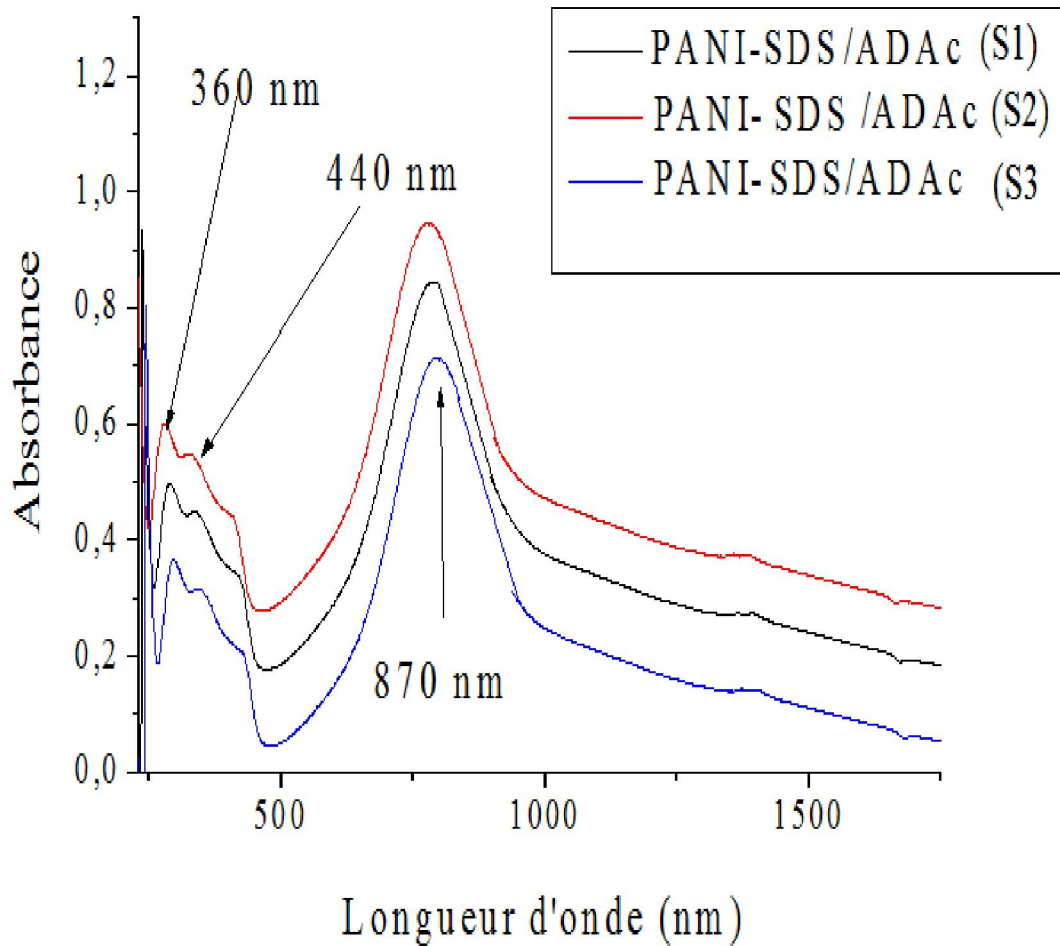
#### IV.2. Spectre d'absorption UV-Visible-Proche Infra Rouge

Les analyses sont effectuées sur un appareil Cary 500 dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR.

Les structures de bandes proposées par Xia et al sont illustrées sur la figure ci-dessous.



**Figure 28.** Structure de bande de PANI-CSA dans les cas (1) polarons localisés et (2) délocalisés.



**Figure 29.** Spectre UV-Proche Infra rouge

Le spectre UV-PIR montre clairement l'apparition des bandes vers à 360, 440 nm et 870nm. Donc le dopage se traduit par l'apparition d'une bande faible dispersion énergétique dans le gap correspondant à la formation de *polarons localisés* le long de la chaîne de polyaniline. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée<sup>15-16</sup>.

-Le premier est situé dans l'ultraviolet à 360 nm caractérise la transition électronique

$\pi - \pi^*$  dans les anneaux benzenoïdes.

-la deuxième est situé à 440 nm caractérise la transition électronique  $\pi$ -polarons.

-La troisième est situé à 870 nm caractérise la transition électronique polarons- $\pi^*$ .

### IV.3. Spectromètre RMN

La mesure est effectuée seulement sur l'échantillon PANI-SDS (S3) puisque c'est une poudre colloïdale à l'échelle nanométrique, ce qui confirme qu'elle peut présenter une structure structurale et morphologique souhaitée. L'appareil utilisé pour cette caractérisation est de type spectromètre RMN Avance 400. La sonde utilisée est la sonde BBIZ ; qui est une sonde inverse avec bobine intérieure optimisée pour l'observation du proton. Logiciel Xwinnmr version 2.6 pour la station d'acquisition et version 3.1 pour la station de traitement.

Dans cette partie, la caractérisation par RMN liquide est effectuée seulement dans le but de confirmer les déplacements chimiques du dopant utilisé (SDS). L'analyse des déplacements chimiques des constituants de la chaîne de PANI s'est avérée très complexe à cause de plusieurs hypothèses comme la délocalisation des électrons  $\pi$ , l'agrégation qui dépend des affinités (hydrophobie ou hydrophilie) du dopant utilisé (solvant/PANI-dopée) en solution.

Le spectre de proton de forme PANI-SDS (S3) est réalisé sur une solution à 10 mg de produit dans 500  $\mu$ L de DMSO- $d_6$  à 25°C dans un tube de 5 mm. La fraction soluble récupérées par filtration sur filtre Phenex PTE (0.45  $\mu$ m). Le spectre  $^1\text{H}$  est effectué à 4 006 Hz avec 32 768 data points, un temps d'acquisition de 4.089 s, un temps de relaxation de 1 s et un nombre de scans de 64 scans.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est présenté dans la figure ci-dessous.

Tel que, on constate les déplacements chimiques suivants :

-Un pic entre [7,2-7,5] confirme les déplacements chimiques des protons de la forme quinoïde et benzoïde de la PANI <sup>17</sup>.

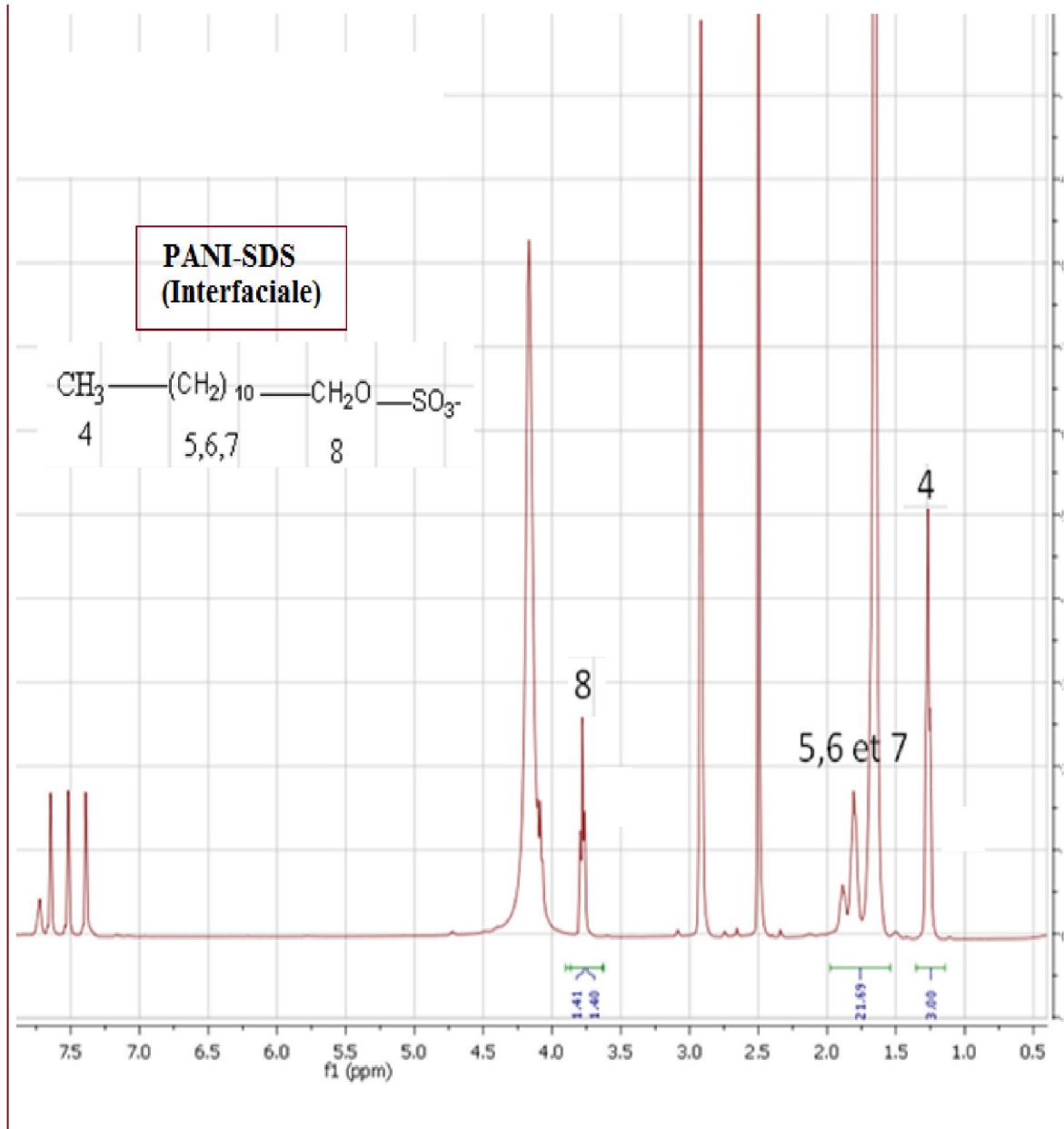
-Un pic vers 1,25ppm (plus blindée) correspond au proton du groupement méthyle  $\text{CH}_3$ , l'intégration du pic confirme la présence de 3 protons dans ce groupement.

-d'autre déplacement chimique vers [1,75-2] ppm correspond de  $\text{CH}_2$ , l'intégration du pic présente 20 protons.



-un pic à 3,75 ppm correspond au groupement CH<sub>2</sub> lié à l'oxygène O.

les attributions sont aussi détaillé sur la figure (30).



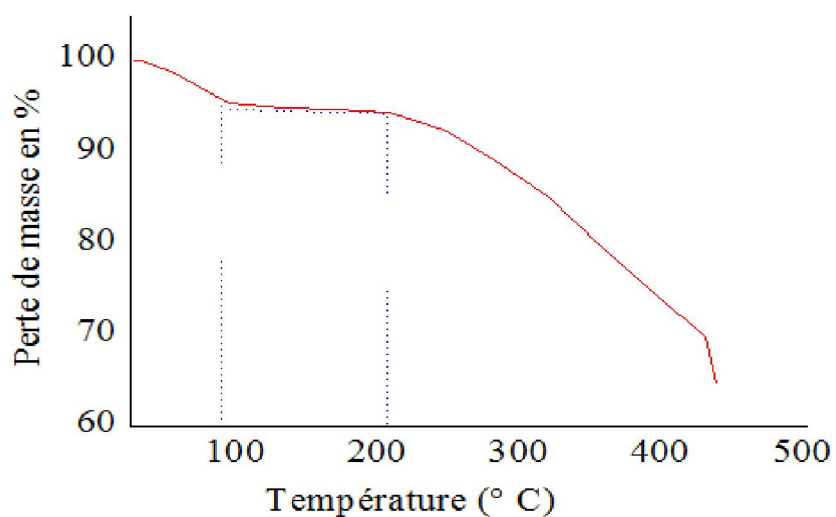
**Figure30.** Spectre RMN de la PANI-SDS(S3)

#### IV.4. Caractérisation thermique

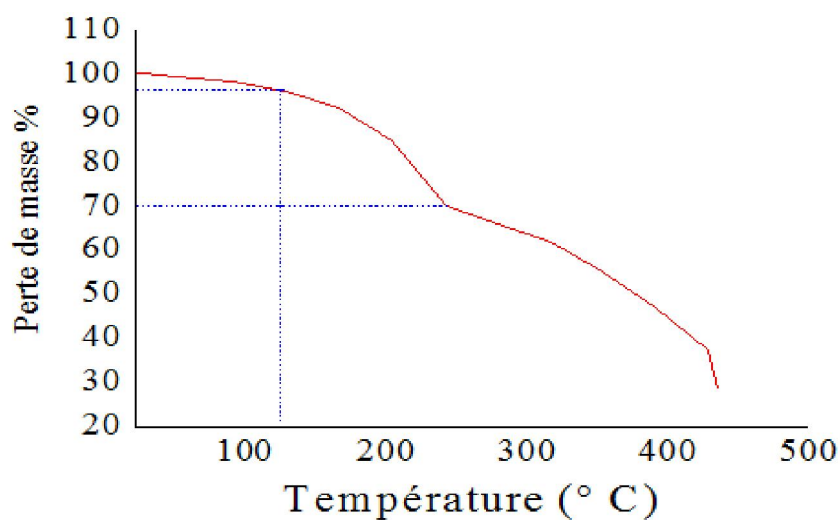
##### IV.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique est étudiée par Analyse Thermogravimétrique (ATG) réalisée sous atmosphère d'azote et les mesures sont effectuées sur un appareil Setaram-920.

Les analyses sont effectuées sur la PANI-SDS (S2) et la PANI-SDS (S3).



**Figure31.** Analyse thermogravimétrique de la PANI-SDS(S2) à 5°C /min.



**Figure32.** Analyse thermogravimétrique de la PANI-SDS(S3) à 5°C /min..

L'étude de la dégradation thermique a montré que la PANI-SDS(S2) présente les pertes de poids suivantes :

- La première perte de poids est de 4,77% dans une plage de température [22-100°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;
- La deuxième perte est observée entre 180-245°C estimée à 26% est liée au départ des molécules du dopant(SDS) est de l'eau physique.
- La troisième perte observée entre 200-430°C estimée à 30% est liée à des faibles masses (les oligomères).

Donc PANI-SDS(S2) est thermiquement stable jusqu'à 450°C.

L'étude de la dégradation thermique pour la PANI-SDS(S3) a montré les pertes de poids suivantes:

- La première perte de poids est de 3,5% dans une plage température [25-126°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère
- La deuxième perte observée entre 245-435°C estimée à 42% est liée au départ des molécules du dopant(SDS) et à des faibles masses.
- La PANI-SDS(S3) est thermiquement stable jusqu'à 450°C.

**Tableau 4.** Variation de perte de masse de la PANI-SDS en fonction de la température.

| Figure | Matériau             | Plage de température | Perte de masse calculée % |
|--------|----------------------|----------------------|---------------------------|
|        | <i>PANI-SDS (S2)</i> | 22-100 °C            | 4,77                      |
|        |                      | 180-245 °C           | 26                        |
|        |                      | 200-430 °C           | 30                        |
|        | <i>PANI-SDS(S3)</i>  | 25-126 °C            | 3,50                      |
|        |                      | 245-435 °C           | 42                        |

D'après ces résultats, la PANI-SDS (S3) contient plus de motif de SDS.

## **IV.5. Caractérisation structurale (WAXD)**

### **IV.5.1. Evolution structurale dans l'état dopé**

La neutralité de charge dans le système exige la distribution uniforme d'ions dopants dans la matrice polymère. L'évolution structurale induite par le dopage est fortement affectée par le réarrangement de chaînes de polymères avec une forte accumulation des liaisons covalentes le long des chaînes et une plus faible interaction intermoléculaire entre des chaînes voisines. Plusieurs structures ont été proposées selon le dopant utilisé. En général elles peuvent être divisées en deux groupes caractéristiques formant la structure en chaîne et des structures feuilletées.

### **IV.5.2. Structure en chaîne**

Les structures en chaîne se forment d'habitude pour des petites molécules de dopant. Cette structure désigne la chaîne du polymère en présence du dopant. Les ions dopants sont localisés entre les chaînes polymères<sup>18</sup>.

### **IV.5.3. Structures feuilletées**

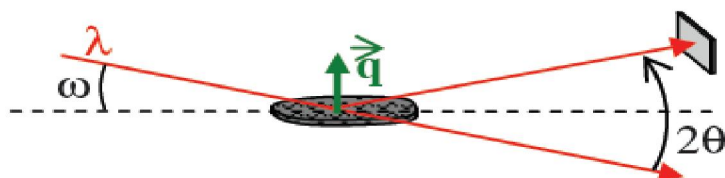
L'organisation feuilletée dans le cas de la PANI-dopée est plus énergétiquement favorable. Des structures feuilletées ont été annoncées souvent pour des dopants moléculaires de tailles plus grandes ou de formes *anisotropes*<sup>19</sup>.

Les analyses sont obtenues sous forme de diffractogrammes 1D dans un intervalle d'un angle  $2\theta$  [5-60°]. Les distances sont calculées par la relation de Bragg:

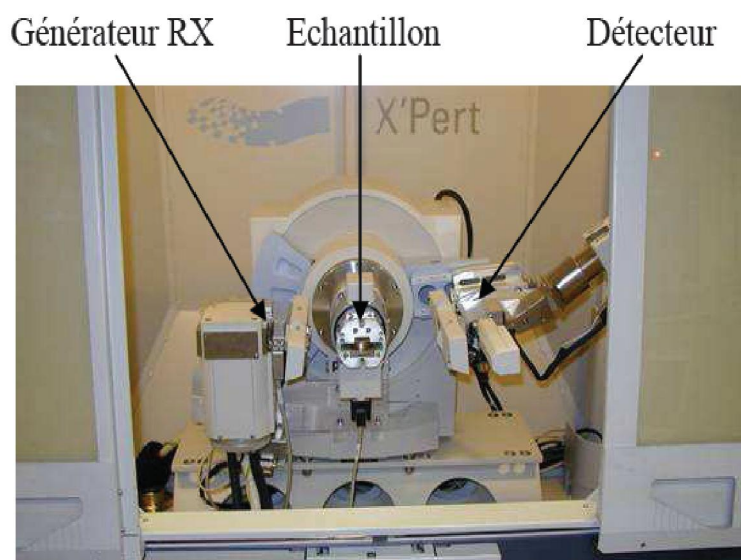
$$\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (Eq. 1)$$

Dans cette partie, on a utilisé un dispositif pour étudier la structure par diffraction des rayons X (cf. Figure. 33).

Ce dispositif expérimental est constitué d'un diffractomètre pour étude aux grands angles (WAXD pour Wide Angle X-Ray Diffraction) Philips X'Pert PW3040 en réflexion à température ambiante qui sonde l'espace réciproque au moyen d'un goniomètre pour des angles  $2\theta$  de 2 à 50° (cf. Figure.34).

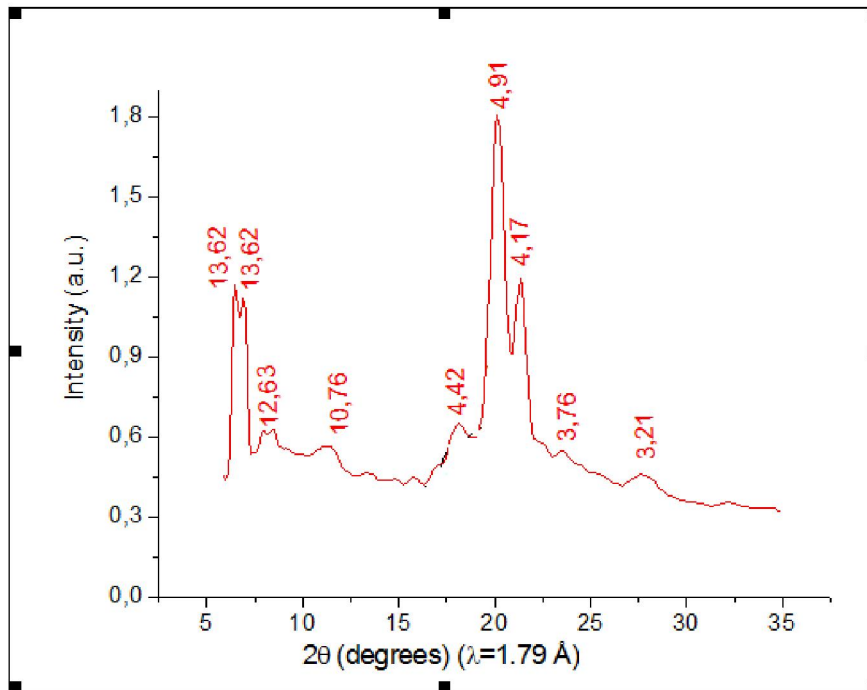


**Figure33.** Géométrie en réflexion en RX



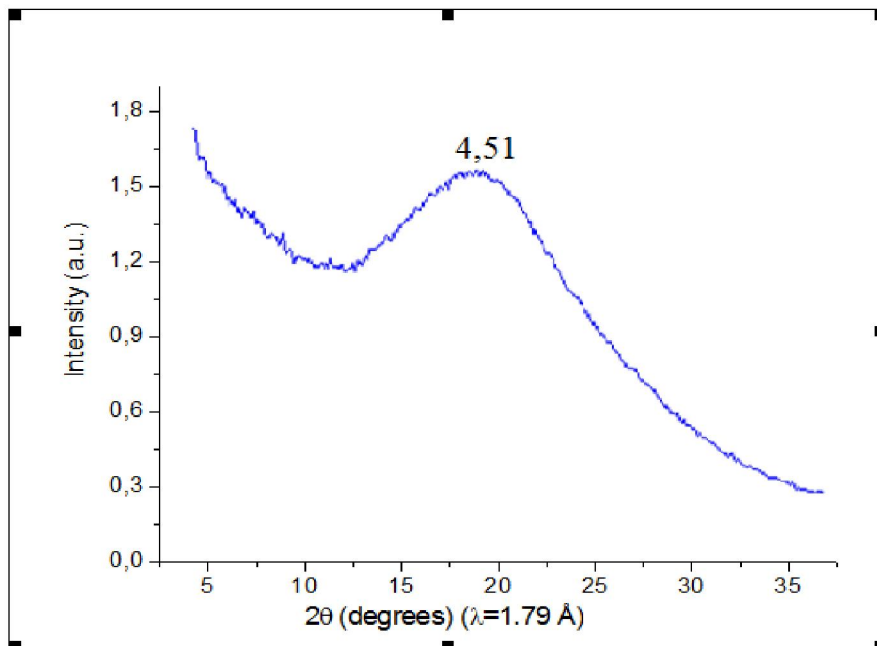
**Figure 34.** Diffractomètre Philips X'Pert PW3040

D'après le diffractogramme (cf. Figure.35), il ya plusieurs pic [13,62- 12,63- 10,76- 4,42- 4,91- 4,17- 3,76- 3,21] se qui confirme que le SDS est un produit organique qui présente un aspect semi-cristallin important.



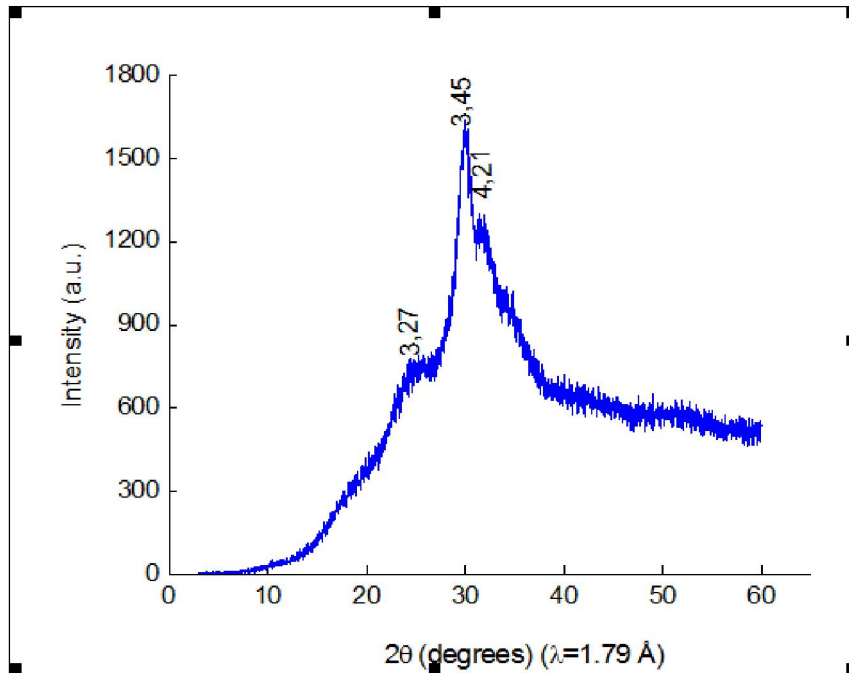
**Figure35.** *Diffractogramme SDS*

Le diffractogramme correspondant au polymère obtenu dans la synthèse de référence (PANI-SDS (S1)) présente un seul pic large à [4,51 Å]. Ce qui confirme que le polymère obtenu est amorphe.

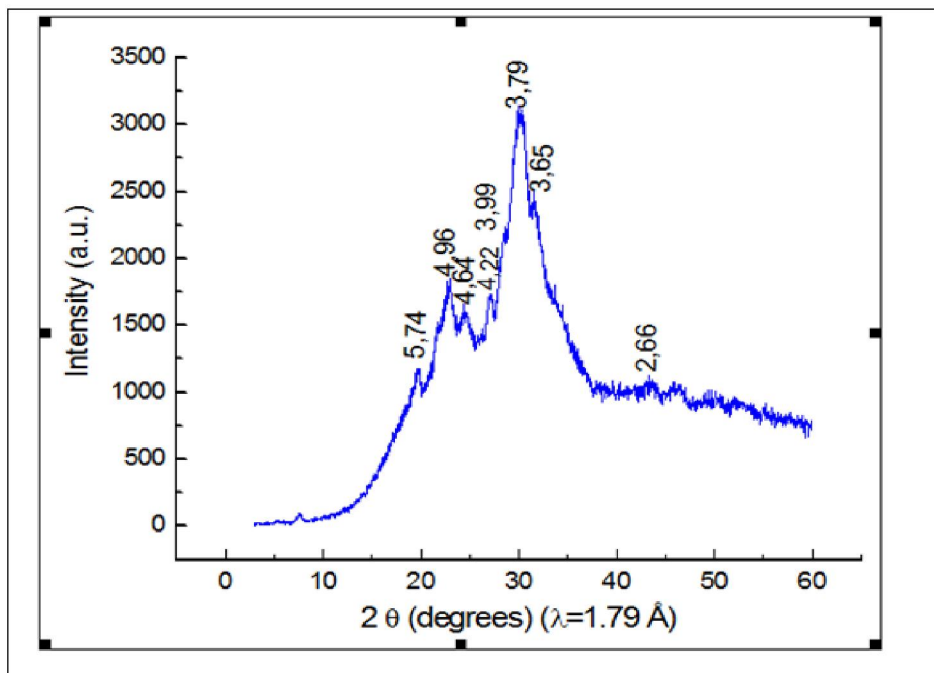


**Figure36.** *Diffractogramme PANI-SDS(S1)*

Le diffractogramme PANI-SDS(S2) représente quelques pics intenses [3,27- 4,21], ce qui confirme un taux de cristallinité faible.



**Figure37.** *Diffractogramme de la PANI-SDS(S2)*



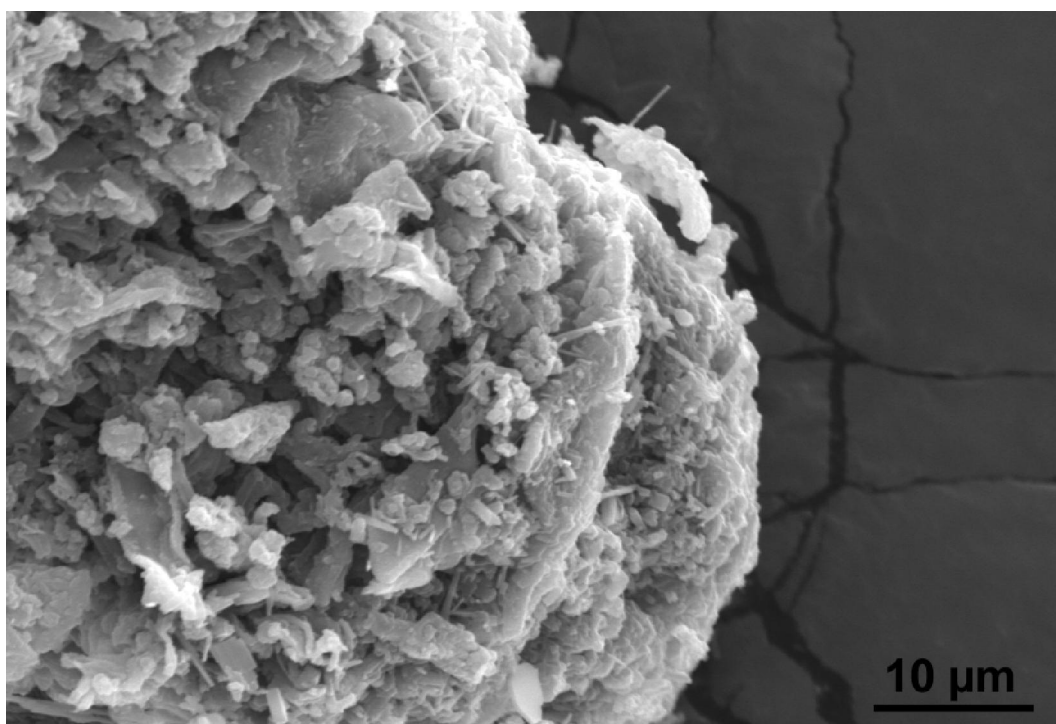
**Figure38.** *Diffractogramme PANI-SDS(S3)*

D'après le diffractogramme ci-dessus (cf. Figure.38), il ya plusieurs pics intense [5,72-4,96-4,64-4,22-3,99-3,79-3,65-2,66] se qui confirme la PANI-SDS(S3) obtenue par centrifugation présente un caractère semi cristallin important.

#### **IV.6.Caractérisation morphologique**

Les différentes échantillons de PANI-dopée sont caractérisés sous forme une poudre déposée sur un scotch de carbone. Les échantillons ont été métallisés par la méthode de sputtering avec un dépôt d'or palladium (Au/Pd) d'une épaisseur de 7nm environ

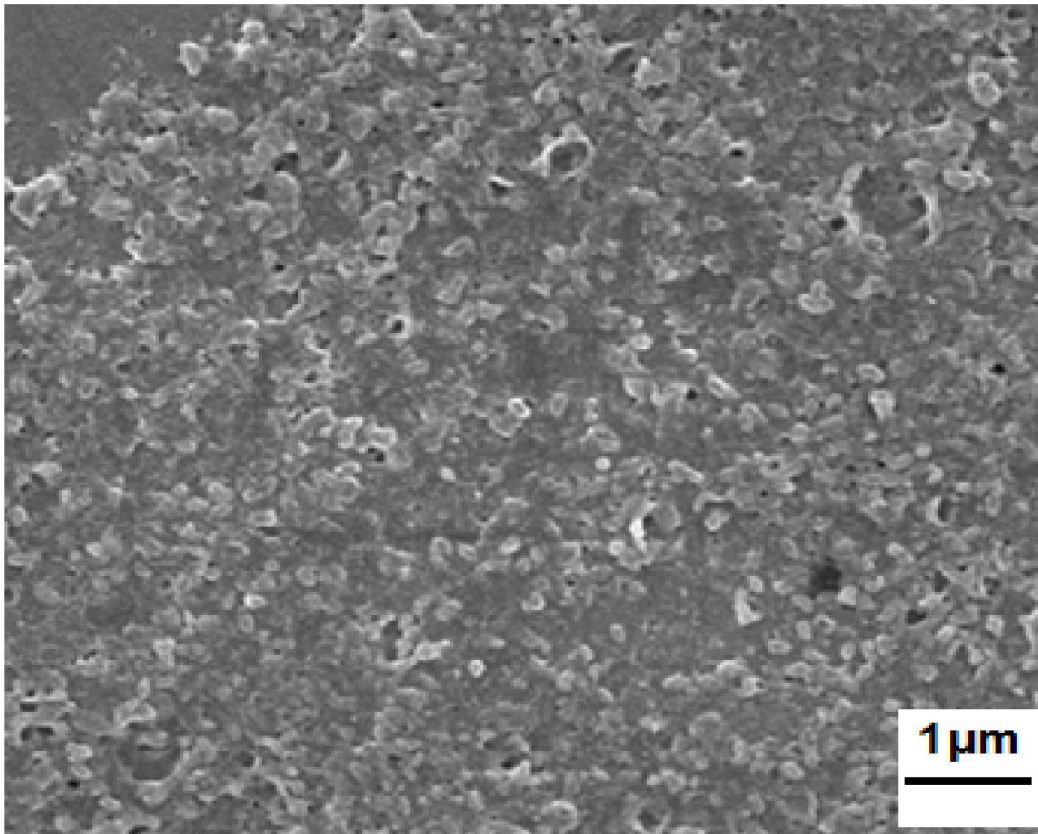
Les figures ci-dessous montrent l'aspect morphologique de la poudre de PANI-SDS (S2) (cf. figure 39). la morphologie concernant l'échantillon PANI-SDS (S2) présentent des formes à blocs tenant des formes micellaires de très grandes tailles avec la présence de quelques motifs du dopants (SDS) maintenus par le polymère à cause de son caractère hydrophilie.



***Figure39.*** Micrographie MEB de la poudre de PANI-SDS(S2).



L'image de l'échantillon PANI-SDS (S3) montre des petites formes micellaires pseudo-homogène.



**Figure40.** *Micrographie MEB de la poudre de PANI-SDS(S3) à 1µm.*

## **Référence bibliographie**

- [1] Y. Cao, S.Li, Z. Xue, D. Guo, Synthetic Metals, 16,305 (1986).
- [2] S. Kuwabata, C.R. Martin, Journal of Membrane Science, 91,1 (1994).
- [3] J. Huang, R.B. Kaner, Journal of American Chemical Society, 126,851 (2004).
- [4] P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, Synthetic Metals, 76,157 (1996) .
- [5] P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, Indian Journal of Chemistry, 43,1377 (2004).
- [6] Y.S. Kang, H.J. Lee, J. Namgoong, B. Jung, H. Lee, Polymer, 40,2209 (1999).
- [7] C. Laslau, Z.D. Zujovic, L. Zhang, G.A. Bowmaker, J. Travas-Sejdic, Chemistry of Materials, 21,954 (2009).
- [8] M. Trchova, J. Stejskal, Pure and Applied Chemistry, 83,1803 (2011).
- [9] V.I. Krinichnyi, H-K. Roth, G. Hinrichsen, F. Lux, K. Luders, 65,1 (2002).
- [10] S. Palaniappan, S.B. Sydulu, T.L. Prasanna, P. Srinivas, Journal of Applied Polymer Science, 120,780 (2011).
- [11] J. Prokes, J. Stejskal, Polymer Degradation and Stability, 86,187 (2004).
- [12] B.young-jin kim, Seong-geunoh, Moon-Gynhan,Seung-Soon Im, synthetic metals 122,297-304 (2001).
- [13] S. Quillard, G. Louam, S. Lefrant and A.G. MacDiarmid, Physical Review, 50, 12496 (1994).
- [14] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M.I. Boyer, J.P. Buisson, S. Lefrant, Journal of Raman Spectroscopy, 31,1029 (2001) .

- [15] E.Erdem,M.karakisla,M.saka, European polymer journal 40,785 **(2004)**.
- [16] L.Ding,X.Wang ,R.V.Gregory, Synth.Met, 104,73 **(1999)**.
- [17] N.Naar,S.Lamouri, I.jeo-comuie,A.pron,M.Rinoudo,journal of macromolecular ,Sciencepart A,49,897,**(2012)**.
- [18] **(a)** D. Djurado, J. E. Fischer, P. A. Heiney, J. Ma, Structural models for alkali-metal complexes of polyacétylène, *Phys. Rev. B* 41,2971, **(1990)**.
- (b)** D. Djurado, J. E. Fischer, P. A. Heiney, J. Ma, N. Coustel, P. Bernier, Staging in potassium-doped polyacetylene: In situ X-ray diffraction, *Synth. Met.* ,34, 683, **(1990)**.
- [19] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J. P. Travers, A. Pron, Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline, *Chem. Mater.*, 13, 4032, **(2001)**.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de synthétiser un polymère conducteur organique dans certaine forme morphologique pour viser des applications bien définies dans le domaine électronique.

Dans la première partie, ce manuscrit présente un rappel bibliographique riche sur les polymères conducteurs spécialement la polyaniline et la définition des tensio-actifs, en citant les différents types de tensioactif et leurs domaines d'applications dans l'industrie.

La deuxième partie concerne la partie expérimentale ou un protocole référence est essayé pour comparé le dernier travail publié dans ce domaine de la recherche scientifique et par la suite, un autre Protocole est proposé après une bonne étude du milieu réactionnel pour atteindre des formes régulières de la PANI dopée par un tensio-actif SDS comme agent dopant en présence et un solvant organique (DMSO).

Les produits obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques.

- La caractérisation par FTIR La caractérisation par RMN nous a confirmé les différentes fonctions principales du dopant sur la structure de la PANI.
- les polarons localisés sont certifiés par la méthode UV-PIR. L'ATG nous a mentionné les différentes pertes observées et leurs zones.
- l'aspect structural est avéré très important pour le cas d'une poudre colloïdale nanométrique (PANI-SDS (S3)).
- la caractérisation morphologique a assuré le résultat souhaité avec la confirmation de la présence des petites formes régulières micellaires (PANI-SDS (S3)).



## **RESUME**

Les polymères conducteurs ont connu un grand essor d'actualité cette dernière décennie, où leurs propriétés électriques et mécaniques sont étudiées depuis la fin des années 70.

La PANI-SDS a été synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium  $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$  comme oxydant et l'acide Sodium DodécylSulfate (SDS) comme agent dopant en présence d'un solvant organique (DMSO). Une étude détaillée s'est faite sur les différentes modifications engendrées par le dopage. Les polymères élaborés ont subi des caractérisations par : FTIR, RMN, ATG, UV-VIS-PIR, RX, MEB, les résultats obtenus sont intéressantes.

## **ABSTRACT**

The conductors polymers take a big soared this last decade, their electric and Mechanical properties were investigated at the end of the seventies.

Firstly, the synthesis of PANI-SDS is produced through the chemical oxidation of aniline using  $(NH_4)_2S_2O_8$  as an oxide and SDS as DOPANT agent in the presence of dimethyl sulfoxide (DMSO) .

The elaborated Polymers are characterized by: FTIR, RMN, ATG, and UV-PIR, RX, MEB

The obtained results are interesent

## **ملخص**

عرفت المتماترات الناقلة تطورا كبيرا في العشرية الأخيرة . حيث تمت دراسة خصائصها الكهربائية والميكانيكية منذ السبعينات

تم تحضير المتعدد الانيلين الحمضي ( الملحي) عن طريق أكسدة الانيلين بواسطة حمض SDS كمنشط و  $(NH_4)_2S_2O_8$  كموكسد. أما الانيلين الأساسي فقد حصل عليه عن طريق إزالة التنشيط بواسطة  $(NH_4)$

تمت دراسة مفصلة على مختلف التغيرات الناتجة عن تنشيط المتماترات المعدة تم معرفة خصائصها عن طريق UV -PIR.

.RMN ATG.FTIR.RX.MEB