

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. Moulay Tahar Saida
Faculté des Sciences et Technologie
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme Master
Option : Matériaux Organique

THEME:

**Polymérisation de la Polyaniline par le
phénomène « Self curling » en Présence d'un
dopant chiral**

Présenté par :

➤ **M^r Laribi Ahmed**

Le jury composé de :

Président : M. M. Boutaleb

M.A à l'U.D.M.T de Saida

Examinatrice : Mme. O. Korat

M.A à l'U.D.M.T de Saida

Examineur : M. Y. AIMER

M.A à l'U.D.M.T de Saida

Encadreur : Mme. N. Naar

M.C à l'U.D.M.T de Saida

2012 / 2013

Remerciement

J'ai remercié avant tout Dieu Tout-puissant qui m'a donné la force, le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

*Mon profond remerciement au Monsieur
« Boutaleb Miloud ».*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur «Y. AIMER»
et Madame «O. KORAT» enseignants à l'Univ de Saida, pour avoir
accepté et bien voulu participer au jury.*

*Un grand merci à notre encadreur Madame «N.NAAR» enseignant à
l'Univ de Saida pour ses conseils méthodologiques et ses suggestions
scientifiques précieuses ainsi que ses encouragements tout au long de ce
travail.*

*A tous les enseignants et étudiants du département de chimie de
l'université de Saida.*

Laribi Ahmed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents,

Pour leur présence, Leur préoccupation et

Le souci qu'ils se sont fait pour moi,

Et au grand amour que je leur porte.

À mes très Chers frères et sœurs.

À toute la famille "Laribi"

À mes amis (es)

À mes enseignants.

Laribi Ahmed

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Liste Abréviations.....	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	iv
Références Bibliographique.....	iv
 Chapitre I : Rappels Bibliographiques	
I- Introduction.....	1
II - Les Polymères conducteurs.....	1
II-1. Historique.....	1
II-2. Applications des polymères conducteurs.....	
.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2.1. Protection des métaux contre la corrosion.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	Erreur ! Signet non défini.
II-2.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs	4
III- La polyaniline	5
III-1. Synthèse de la polyaniline	7
III-2. Dopage de la polyaniline	7
III-2.1. Dopage protonique par les acides protoniques	9
III-3. La polyaniline chirale.....	10
III-4. Polymérisation de polyaniline par phénomène self-curling.....	10
III-5. Les applications de la polyaniline	12
Références Bibliographique	13

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de la PANI-DBTA

I- Introduction.....	18
II- Présentation des réactifs utilisés.....	18
III- Préparation de la PANI-DBTA.....	19
III-1. Préparation de l'éméraldine sel (PANI-DBTA).....	19
III-2. Description de l'expérience.....	19
IV- Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	20
V- Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-PIR.....	23
V-1. Interprétation des résultats.....	24
VI- Caractérisation thermique.....	25
VI-1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	25
.....	2Erreur ! Signet non défini.
VI-2. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	26
VII- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	28
VII-1. Caractérisation morphologique.....	28
VIII- Mesure de la conductivité électrique à température ambiante.....	30
VIII-1. Résultats et interprétations.....	31
Références Bibliographique.....	33
CONCLUSION GENERALE.....	v

LISTE DES TABLEUX

Tableau	Titre	Page
1	Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs	2
2	Valeur de la conductivité électrique de PANI-dopée mesurée à la température ambiante.	32

LI STES DES FIGURES

Figure	Titre	Page
1	Structure du polyéthylène (A), du polyacetylene (B) et de la polyaniline (C).	2
2	Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.	3
3	Schéma d'une cellule typique de l'OLED.	4
4	Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.	4
5	Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO).	5
6	Schéma de la polyaniline.	6
7	Formulation générique des différentes formes de polyaniline : $y=1$ leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ Emeraldine (PANI-EB), $y=0$ pernigraniline (PANI- PNGB).	6
8	Dopage de type acide de la PANI-EB.	8
9	Schéma explicatif de la formation des agrégats et les tubes	11
10	Schéma présentant les différentes formes du phénomène self-curling	11
11	Ecran polychrome tout polymère à base d'OLED.	12
12	Les transistors	12
13	Structure moléculaire de l'acide 2,3, dibenzoyl-L- Tartarique.	18
14	Préparation de la PANI-DBTA.	19
15	Spectre infrarouge de DBTA.	21
16	Spectres infrarouges de la PANI-DBTA.	22
17	Structure de bande de PANI-CSA dans les cas (1) polarons localisés et (2) délocalisés.	23

18	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-DBTA.	24
19	Thermogramme d'ATG de la PANI-DBTA à 2°C/ min.	25
20	Thermogramme DSC de DBTA à 2°C/ min.	27
21	Thermogramme DSC de la PANI-DBTA à 2°C/ min.	28
22	Micrographie MEB de la poudre de PANI-DBTA.	29
23	Micrographies MEB de la poudre de PANI-DBTA à 1µm et 500nm (agrandissement de la structure tubulaire).	29
24	Résistivimètre CMT-SR 2000N.	30
25	Représentation schématique de la méthode des pointes en carré.	31

LISTE DES ABREVIATIONS

PANI : poly (aniline) ;

CSA : acide camphre sulfonique ;

DBTA : acide dibenzoyl tartarique ;

FTIR : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;

MEB : microscopie à balayage électronique ;

ATG : analyse thermogravimétrique ;

DSC : analyse calorimétrique différentielle à balayage ;

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

PVC : poly (chlorure de vinyle) ;

Pac: poly (acetylene);

Ppy: poly (pyrrole);

OLED : diodes électroluminescentes organiques ;

HOMO : (Highest Occupied Molecular Orbital), haute orbitale moléculaire occupée ;

LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), basse orbitale moléculaire inoccupée ;

PANI-EB : émeraaldine base ;

PANI-LEB : leucoémeraaldine base ;

PANI-PNB : Pernigraniline ;

PANI-ES : émeraaldine sel ;

DBSA : acide dodecylbenzene sulfonique ;

NSA: acide naphthalène sulfonique ;

AMPSA: acide acrylamido propanesulfonique ;

DCA : l'acide dichloroacétique ;

PCI : polymères conducteurs intrinsèques ;

APS : persulfate d'ammonium ;

PANI-CSA : polyaniline / acide camphre sulfonique ;

PANI-DBTA : polyaniline / acide dibenzoyl tartarique ;

DMSO : diméthylsulfoxyde ;

HClO₄ : acide perchlorique ;

T_g : température de transition vitreuse ;

C_p : chaleur spécifique ;

S/cm : semence/centimètre ;

ΔV : différence de potentiel ;

I : intensité du courant ;

e : épaisseur de l'échantillon ;

d : distance entre les pointes ;

σ : conductivité électrique.

Introduction générale

Introduction générale

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont des isolants, De ce fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou en ajoutant (par réduction). Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité [1].

La principale caractéristique de ces métaux synthétiques est la présence d'un système π -conjugué sur leur chaîne principale. La présence des liaisons doubles et des liaisons simples alternées, en plus des nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux, rendant leur caractérisation difficile. En effet, la plupart des polymères conducteurs sont insolubles et infusibles. Cette difficulté, nuisible à la mise en œuvre des polymères conducteurs, fut résolue en partie par l'incorporation de substituants flexibles sur la chaîne principale des polymères, favorisant ainsi les interactions entre le polymère et le solvant et en diminuant les interactions inter-chaînes [2, 3].

De cette façon, les polymères conducteurs purent faire leur place dans le domaine de l'électro-optique. Plusieurs d'entre eux sont actuellement utilisés dans des dispositifs particuliers tels que des batteries ultra-légères[4], des transistors organiques [5], des écrans électrochromes [6], des diodes électroluminescentes[7], des guides d'ondes[8], des revêtements antistatiques [9].

Au niveau des ces polymères, se trouvent les polymères conducteurs optiquement actives qui ont attirés une attention considérable en raison de leurs applications potentielles dans des secteurs divers, tels que la synthèse électrochimique asymétrique [10,11], phase stationnaire chirale pour la haute performance énanti sélective de la séparation chromatographique liquide (Chromatographie Liquide sous haute pression) [12-14],

électrodes pour l'exécution de la bio-électro-synthèse [15,16], l'absorbance des micro-ondes, [17], les nano-dispositifs [18-21], la séparation des composés optiquement actifs [22-25] et la technologie de séparation de membrane [26,27].

A série des polymères conducteurs chiraux, tels que la polyaniline (PANI) [28-38], polyacetylene [39,40], polypyrrole [41-44], polythiophene [45-48], polytoluidine [49], polydiacetylene [50], le polyisocyanide [51], et le polyazulene [52], sont rapportés dans la littérature. Parmi les polymères conducteurs utilisés, la PANI est l'un des polymères prometteurs ; qui a été étudié intensivement en raison de son bas coût, sa conductivité élevée, sa stabilité thermique, son procès d'habitabilité d'avoir des états oxydés et réduit avec différentes couleurs, possibilité à change les caractéristiques physico-chimiques avec la température, le pH, et le potentiel électrique. La Polyaniline n'a aucun carbone asymétrique, sa chiralité peut commencer seulement par la conformation hélicoïdale de l'épine dorsale du polymère induit par le dopant chiral, généralement par les énantiomères de l'acide camphorsulfonique (CSA). Actuellement la Polyaniline chirale est étudiée dans la littérature par cinq méthodes différentes.

- L'énantiosélectivité d'électropolymérisation d'aniline en présence de (1*S*)-(+)-10 ou *R* (1)-10-CSA [53] ;
- Le dopage de l'emeraldine base par un acide avec des isomères optiques de CSA [54] ;
- La polymérisation oxydante d'aniline en présence de (1*S*)-(+)-10 ou *R* (1) - -10-CSA [55,56] ;
- La polymérisation oxydative directe de l'unité chirale de répétition du monomère d'aniline [57] ;
- La synthèse de calibre de la polyaniline en présence des composés optiquement actifs [58,59].

La polyaniline chirale est déjà produite [60] par la méthode de la polymérisation oxydative directe de l'unité chirale de répétition de monomère d'aniline. Cette partie a été consacrée à la réalisation du dopage de l'aniline en utilisant dans la synthèse l'éthanol. Dans cette étude, le dopant chiral proposée ; est l'acide di-benzoyl -L- tartrique (DBTA). Plusieurs

méthodes de caractérisation sont proposées pour étudier les performances spectroscopiques (FTIR), morphologiques (MEB), thermiques (ATG et DSC) et la conductivité électrique.

Références bibliographiques

- [1] A. J. ATTIAS, Techniques de l'ingénieur, 3 (2002) 1.
- [2] M. Sato, S. Tanaka, IL.Kaeriyama, Sph. Met., 18 (1987) 229.
- [3] J.Y. Bergeron, L Dao, Macromolécules, 25 (1992) 3332.
- [4] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, Chem. Rev., 2 (1997) 97.
- [5] G. Horowitz, Adv. Mater, 10 (1998) 365.
- [6] E. Duek, M. A. A. R De Paoli, M.Mastragostino, Adv. Mater, 4 (1992) 28.
- [7] J. H.Burroughes, D. D. C.Bradley, A R.Brown, R N.Marks, Mackay, K.Friend, P. R H, L.Bum, A B.Holmes, Nature, 347 (1990) 539.
- [8] T.Sugiyama, T.Wada, H.Sasabe, Met.Synth., 28 (1989) 323.
- [9] H. S.Naiwa, Handbook of Organic Conductive Molecules *Polymers*, and Wiley Inc, New York, 2 (1997) 559.
- [10] M. Schwientek, S. Pleus, C.H. Hamann, J. Electroanal. Chem., 461 (1999) 94.
- [11] S. Pleus, M. Schwientek, Met. Synth., 95 (1998) 233.
- [12] H.S. Lee, J. Hong, J. Chromatogr, 868 (2000) 189.
- [13] H. Guo, C.M. Knobler, R.B. Kaner, Synth. Met., 101 (1999) 44.
- [14] P. Hoffman, H. Wagner, G. Weber, M. Lanz, J. Caslavská, W.Thormann, Anal. Chem., 71 (1999) 1840.
- [15] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Gay, J. Roncal, J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1988) 658.
- [16] Z. Chen, Y. Takei, B.A. Deoye, T. Nagaoka, Analyst, 125 (2000) 2249.
- [17] G. Sun, K. Yao, H. Liao, Z. Niu, Z. Liu, Int. J. Electron, 87 (2000) 735.

- [18] J. Huang, M. Wan, J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., 37 (1999) 151.
- [19] C. Wang, Z. Wang, M. Li, H. Li, Chem. Phys. Lett., 341 (2001) 431.
- [20] J.J. Langer, I. Czajkowski, Adv. Mater. Opt. Electron, 7 (1997) 149.
- [21] J.J. Langer, Adv. Mater. Opt. Electron, 9 (1999) 1.
- [22] J. Anand, S. Palaniappan, D.N. Sathyanazayana, Prog. Polym. Sci., 23 (1998) 993.
- [23] S.A. Achraf, L.A.P. Kane-Maguire, M.R. Majidi, S.G. Pyne, G.G. Wallace, Polymer, 38 (1997) 2627.
- [24] S. Timur, N. Pazarlıođlu, R. Pilloton, A. Telefoncu, Sens. Actuators B, 97 (2004) 132.
- [25] J. Huang, V.M. Egan, H. Guo, J.-Y. Yoon, A.L. Briseno, I.E. Randa, R.L. Garrell, G.H. Knobler, F. Zhou, R.B. Kaner, Adv. Mater, 15 (2003) 1158.
- [26] L.A.P. Kane-Maguire, I.D. Norris, G.G. Wallace, Synth. Met., 101(1999) 817.
- [27] L. Pu, Acta Polym, 48 (1997) 116.
- [28] V. Aboutanos, J.N. Barisci, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, Synth. Met., 106 (1999) 89.
- [29] M.R. Majidi, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, Polymer, 35 (1994) 3113.
- [30] P.C. Innis, I.D. Norris, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, Macromolecules, 31 (1998) 6521.
- [31] S.A. Asharf, L.A.P. Kane-Maguire, M.R. Majidi, S.G. Pyne, G.G. Wallace, polymer, 38 (1997) 2627.
- [32] V. Egan, R. Bernstein, L. Hohmann, T. Tran, R.B. Kaner, Chem. Commun, (2001) 801.
- [33] S. Su, N. Kuramoto, Macromolecules, 34 (2001) 7249.
- [34] M.R. Majidi, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, Polymer, 36 (1995) 3597.

- [35] E. Strounina, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Synth. Met.*, 106 **(1999)** 129.
- [36] E.V. Strounina, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Aust. J. Chem.*, 51 **(1998)** 23.
- [37] I.D. Norris, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, L.H.C. Mattoso, *Aust. J. Chem.*, 153 **(2000)** 89.
- [38] J.V. Barris, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Maguire, I.D. Norris, G.G. Wallace, *Synth. Met.*, 84 **(1997)** 181.
- [39] J.S. Moore, C.B. Gorman, R.H. Grubbs, *Chem. Soc.*, 113 **(1991)** 1704.
- [40] E. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1994)** 811.
- [41] J.C. Moutet, E. Saint-Aman, F. Tran-Van, P. Angibeand, J.P. Utille, *Adv. Mater.*, 4 **(1992)** 511.
- [42] F. Chen, P. Akhtar, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Aust. J. Chem.*, 50 **(1997)** 939.
- [43] D. Delabouglise, F. Garnier, *Synth. Met.*, 39 **(1990)** 117.
- [44] T. Kato, M. Gondaira, T. Amemiya, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 30 **(1991)** 713.
- [45] M.M. Bouman, E.W. Meijer, *Adv. Mater.*, 7 **(1995)** 385.
- [46] B.M.W. Langeveld-Voss, R.A.J. Janssen, M.P.T. Christiaans, S.C.J. Meskers, P.J.M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 **(1996)** 4908.
- [47] D. Kotkar, V. Joshi, P.K. Ghosh, J. Amer, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1998)** 917.
- [48] M. Andersson, P.O. Ekeblad, T. Hjertberg, O. Wennerström, O. Inganäs, *Polym. Commun.*, 32 **(1991)** 546.
- [49] M.R. Majidi, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Polymer*, 37 **(1996)** 359.
- [50] A.F. Drake, P. Udvarhelyi, D.J. Ando, D. Bloor, T.S. Obhi, S. Mann, *Polymer*, 30 **(1989)** 1063.

- [51] E. Ramos, J. Bosch, J.L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 **(1996)** 4703.
- [52] P.A. Bross, U. Schfberl, J. Daub, *Adv. Mater.*, 3 **(1991)** 198.
- [53] M.R. Majidi, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace, *Polymer*, 35 **(1994)** 3113.
- [54] H. Guo, Ch.M. Knobler, R.B. Kaner, *Synth. Met.*, 101 **(1999)** 44.
- [55] L.A.P. Kane-Maguire, A.G. MacDiarmid, I.D. Norris, G.G. Wallace, W.Zheng, *Synth. Met.*, 106 **(1999)** 171.
- [56] W. Li, H.-L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 **(2004)** 2278.
- [57] H. Goto, *Macromol. Chem. Phys.*, 207 **(2006)** 1087.
- [58] P.A. McCarthy, J. Huang, S.Ch. Yang, H.-L. Wang, *Langmuir*, 18 **(2002)** 259.
- [59] M. Thiyagarajan, L.A. Samuelson, J. Kumar, A.L. Cholli, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 **(2003)** 11502.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I-Introduction

Dans la famille des polymères conducteurs électroniques, la polyaniline tient une place importante et a fait l'objet de beaucoup de travaux.

En réalité, il ne s'agit pas d'un nouveau matériau. En effet elle est connue depuis plus d'un siècle et demi. Elle a déjà été évoquée par **Runge** en 1834. Plus tard, **Fritzche** [1] entreprit les premières tentatives d'analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ».

Les propriétés de conduction de ce polymère étaient signalées pour la première fois dans les années 60. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur la PANI a véritablement pris son essor [2].

La polyaniline obtenue par oxydation de l'aniline en milieu acide, était connue à la fin du 19^{ème} siècle. Toutes les études menées (durant un siècle et demi) sur les produits d'oxydations chimiques ou électrochimiques d'aniline étaient sujettes à des controverses, car les résultats et leurs interprétations manquaient encore d'assurance. Avec les travaux d'**Adams** et **Jozefowicz** [1], les connaissances sur la polyaniline se précisèrent.

II -Les Polymères conducteurs

II-1.Historique

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène (**Cf. Fig.1-A**)] aux châssis en polychlorure de vinyle (**PVC**) en passant par le nylon. A côté de ces polymères "usuels", il existe une catégorie de polymères moins connus mais tout aussi prometteurs : les polymères conjugués.

Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons [par exemple le polyacetylene (**Cf. Fig.1-B**)] et en noyaux aromatiques [la polyaniline (**Cf. Fig.1-C**)]. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

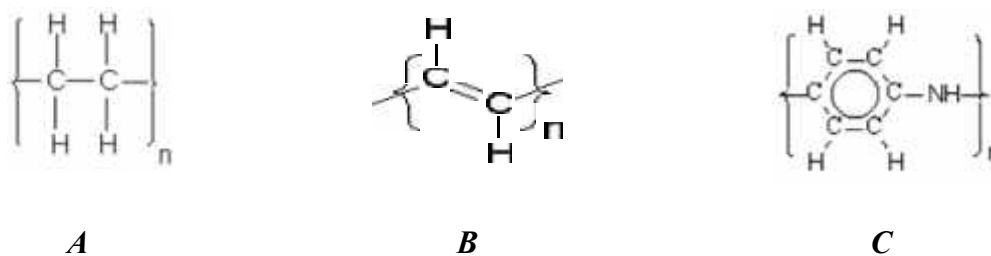


Figure.1. Structure du polyéthylène (A), du polyacétylène (B) et de la polyaniline (C).

Consensus portant sur le fait que des chaînes macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées devraient permettre d'obtenir des matériaux possédant des conductivités électroniques relativement élevées. L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre $[(-S=N-)x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) [3]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui allait rapidement étudier d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs MacDiarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (*Cf. Tableau.1*) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptuses d'électrons.

Les hétérocycles ont alors attiré l'attention des chercheurs puisqu'ils présentent un système d'électrons-conjugués. Parmi les hétérocycles les plus étudiés en électro polymérisation, on retrouve le thiophène, le pyrrole et le furane. Les polymères obtenus sont plus stables que le Polyacétylène. Mais sur la base de leur conductivité, ceux qui présentent un grand intérêt sont le polythiophène, le polypyrrole et le poly (3-méthylthiophène) [4].

Tableau.1. Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs [4].

Polymère	Conductivité (S.cm^{-1})
Polyacétylène	1000
Poly thiophène	1000
Polypyrrole	500-7500
Poly (3-méthylthiophène)	1000-10000
Polyfurane	100
Polyaniline	100

II-2. Applications des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAc (poly (acétylène)) restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

II-2.1. Protection des métaux contre la corrosion [5, 6]

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure ci-dessous.

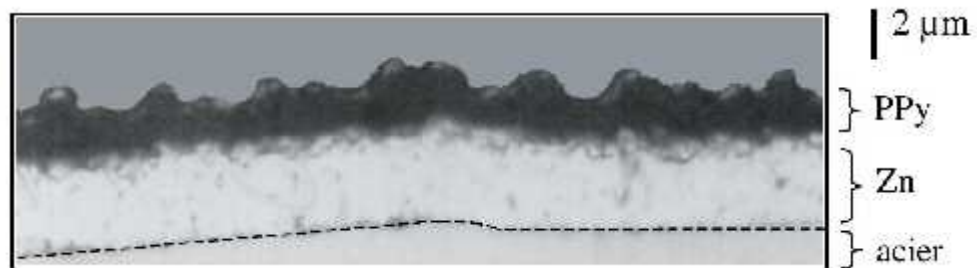


Figure.2. Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [18].

II-2.2. Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [7, 8]

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la figure ci-dessous. Elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent

dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

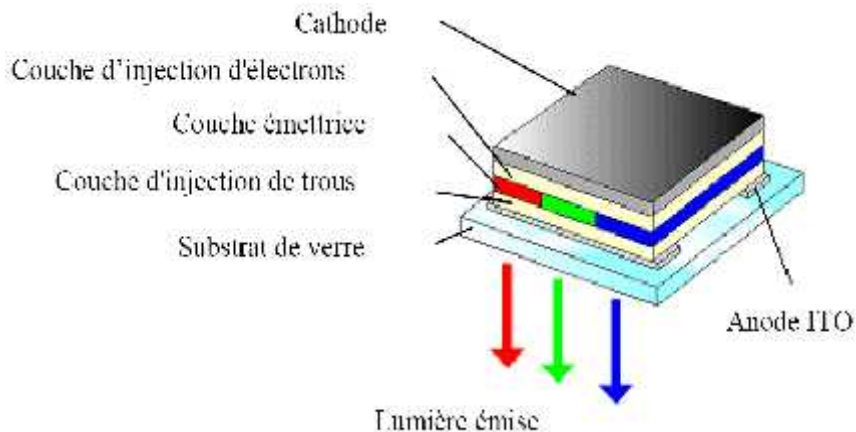


Figure.3. Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [9, 10]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Cf. Fig. 6).



Figure.4. Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [9].

II-2.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [11, 12]

A l'inverse de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-

conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée (en anglais : HOMO Highest Occupied Molecular Orbital) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (en anglais : LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

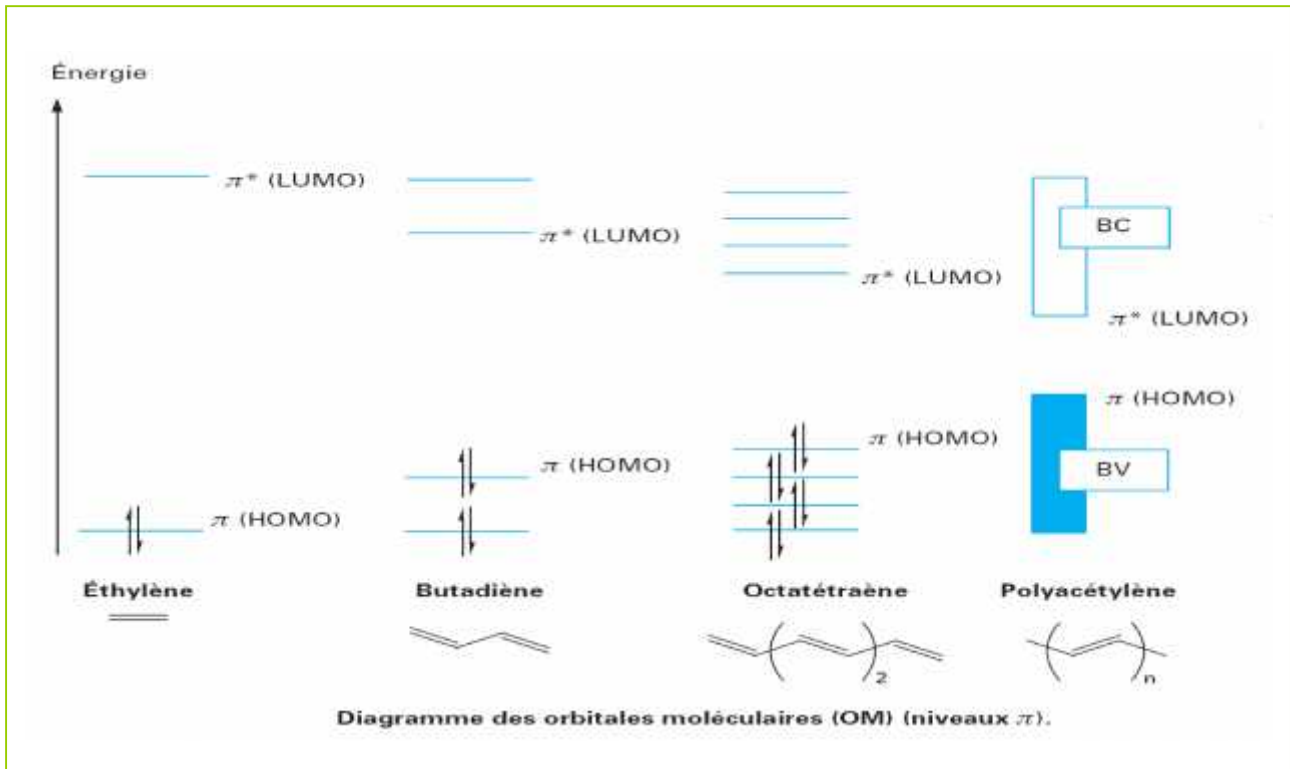


Figure.5. Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) [12].

III- La Polyaniline

Dans ce travail, nous allons nous intéressés à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la Polyaniline.

La Polyaniline (PANI) est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote (Cf. Fig.6).

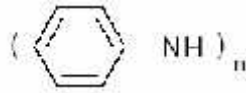


Figure.6. Schéma de la Polyaniline.

La Polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation dénombrés par Green et Woodhead [13]. Ces états vont de la leucoéméraldine uniquement constituée d'unités benzoïde totalement réduite via la proto-éméraldine (forme dopée), l'éméraldine-base (forme dédopée) et la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la Polyaniline possédant uniquement des unités quinoïde (Cf. fig.7).

Les différents états d'oxydation de la Polyaniline neutre sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la Polyaniline. La Polyaniline leucoéméraldine (PANI-LEB) et la Polyaniline pernigraniline (PANI-PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent tous les deux vers la forme éméraldine base (PANI-EB), qui est très stable chimiquement et thermiquement [14].

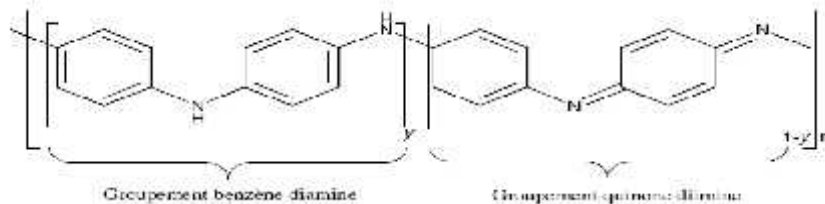


Figure.7. Formulation générique des différentes formes de Polyaniline : $y=1$ leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ éméraldine base (PANI-EB), $y=0$ pernigraniline (PANI-PNB).

Pratiquement, la Polyaniline éméraldine base (PANI-EB) est la plus intéressante. Elle possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinoïde diimine", elle correspond à l'état d'oxydation $y = 0.5$ [15]. La PANI-EB, son gap est estimé de l'ordre de 1.4 eV [16]. Contrairement aux nombreux polyaromatiques, la polyaniline totalement oxydée n'est pas conductrice d'électrons. Elle le devient lorsqu'elle est modérément oxydée.

III-1. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute ($C_6H_5NH_2$), dans un milieu aqueux [17]. On peut aussi avoir recours à la polymérisation enzymatique [18, 19], la polymérisation en émulsion [20, 21] ou bien la polymérisation homogène [22].

Elle peut aussi être synthétisée par voie solide. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée par un procédé mécano-chimique exempt de solvant en broyant le sel d'aniline avec l'oxydant [23].

Une troisième méthode de synthèse concerne le recours à la voie électrochimique [24]. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par Letheby [25]. La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère.

III-2. Dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base [26].

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. Une fois dopée, la polyaniline est appelée éméraldine sel (PANI-ES) (Cf. Fig.8).

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [26], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [27].

Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline : pK_a égaux à 2,5 et 5,5 attribués respectivement aux fonctions benzène

amines et quinone imines [28, 29] de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [30] ($-N=$) de la structure.

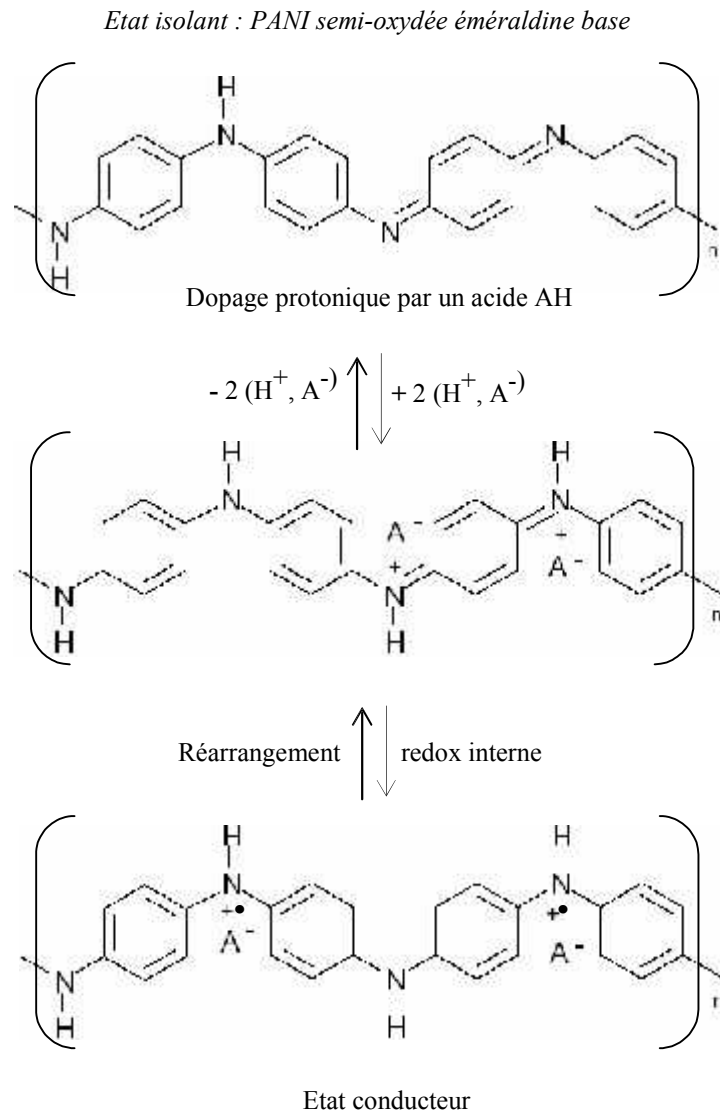


Figure.8. Dopage de type acide de la PANI-EB.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [30, 31]. D'autres composés ont aussi été utilisés:

- Les acides minéraux: l'acide sulfurique (H_2SO_4) [32], l'acide hydrofluorique (HF) [33], l'acide perchlorique ($HClO_4$) [34], etc.;

- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [35];
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [36-38], acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA) [39] etc.;
- Les acides phtaliques [40] etc.;
- Les esters des acides phosphoriques [41, 42].

III-2.1. Dopage protonique par les acides protoniques

La polyaniline a été dopée par des acides inorganiques comme le H_2SO_4 ou HCl. Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans des solvants usuels. L'utilisation d'acides organiques fut introduit en 1992 par Cao et al [43] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Ainsi l'acide n-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) a permis de solubiliser la polyaniline directement à l'état dopé [44]. Par là même, la PANI dopée par l'acide D L-camphre -10-sulfonique (CSA) a pu également être mise en forme à partir de solution dans le m-crésol. Les films obtenus permettant de plus d'atteindre de fortes conductivités pour un matériau polymère et ce système est devenu le système de référence et a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les différentes propriétés de ce matériau [45-48]. Dès lors, de nombreux dopants sulfoniques ont été synthétisés [48-58], comme l'acide α -naphtalène sulfonique (α -NSA), l'acide β -naphtalène sulfonique (β -NSA) et le 1, 5-naphtalène disulfonique. Ces agents de dopage rendent la chimie de Polyaniline plus intéressante, en contrôlant, les diverses propriétés telles que la solubilité, le dopage thermique et la structure. Sur le principe du dopant-surfactant s'est ainsi développé le concept de dopants bi-fonctionnels, voir multifonctionnels, constitués d'une fonction acide pour le dopage et d'une autre fonction spécifique conférant certaines propriétés à la PANI dopée. Ainsi l'utilisation de l'acide 2-acrylamido-2-propane sulfonique (AMPSA) permet ainsi de doper et mettre en œuvre la PANI à partir de la solution dans l'acide 2,2'-dichloroacétique (DCA), avec une conductivité électronique supérieure à $200 S.cm^{-1}$ [59,60].

III-3. La polyaniline chirale

La polyaniline n'a aucun carbone asymétrique, sa chiralité est due à la conformation hélicoïdale de l'épine dorsale du polymère induit par le dopant chiral, généralement par les énantiomères de l'acide camphre sulfonique (CSA). Actuellement, la polyaniline chirale est étudiée dans la littérature par différentes méthodes comme l'énantiosélectivité d'électro polymérisation d'aniline en présence de (1*S*)-(+)-10 ou *R*(1)-10-CSA [61] ; le dopage de l'éméraldine base par un acide avec des isomères optiques de CSA [62] ; la polymérisation oxydante d'aniline en présence de (1*S*)-(+)-10 ou *R*(1)-10-CSA [63]; la polymérisation oxydante directe de l'unité chirale de répétition du monomère d'aniline [64] et la synthèse de calibre de la polyaniline en présence des composés optiquement actifs [65,66].

III-4. Polymérisation de polyaniline par phénomène self-curling

Généralement, les polymères conducteurs forment des agglomérats essentiellement irréguliers lorsque la synthèse est basé sur l'utilisation des monomères et de l'oxydant en absence du méthanol ou bien l'éthanol dans le milieu réactionnel. Le phénomène autant bouclant « self-curling » rapporte la synthèse de la polyaniline (PANI) sous formes des nanotubes ou bien des nano sphères avec l'ajout du méthanol dans les solutions aqueuses. La figures ci-dessous (Cf. Fig.9 et 10) expliquent les différentes morphologies quand peut les avoir dans le case de la polyaniline.

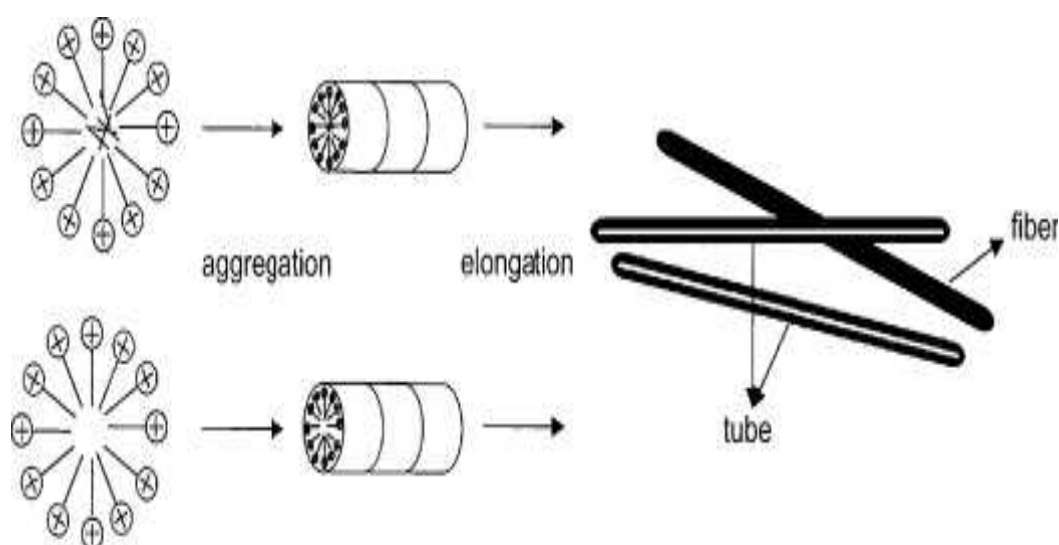


Figure.9. Schéma explicatif de la formation des agrégats et les tubes.

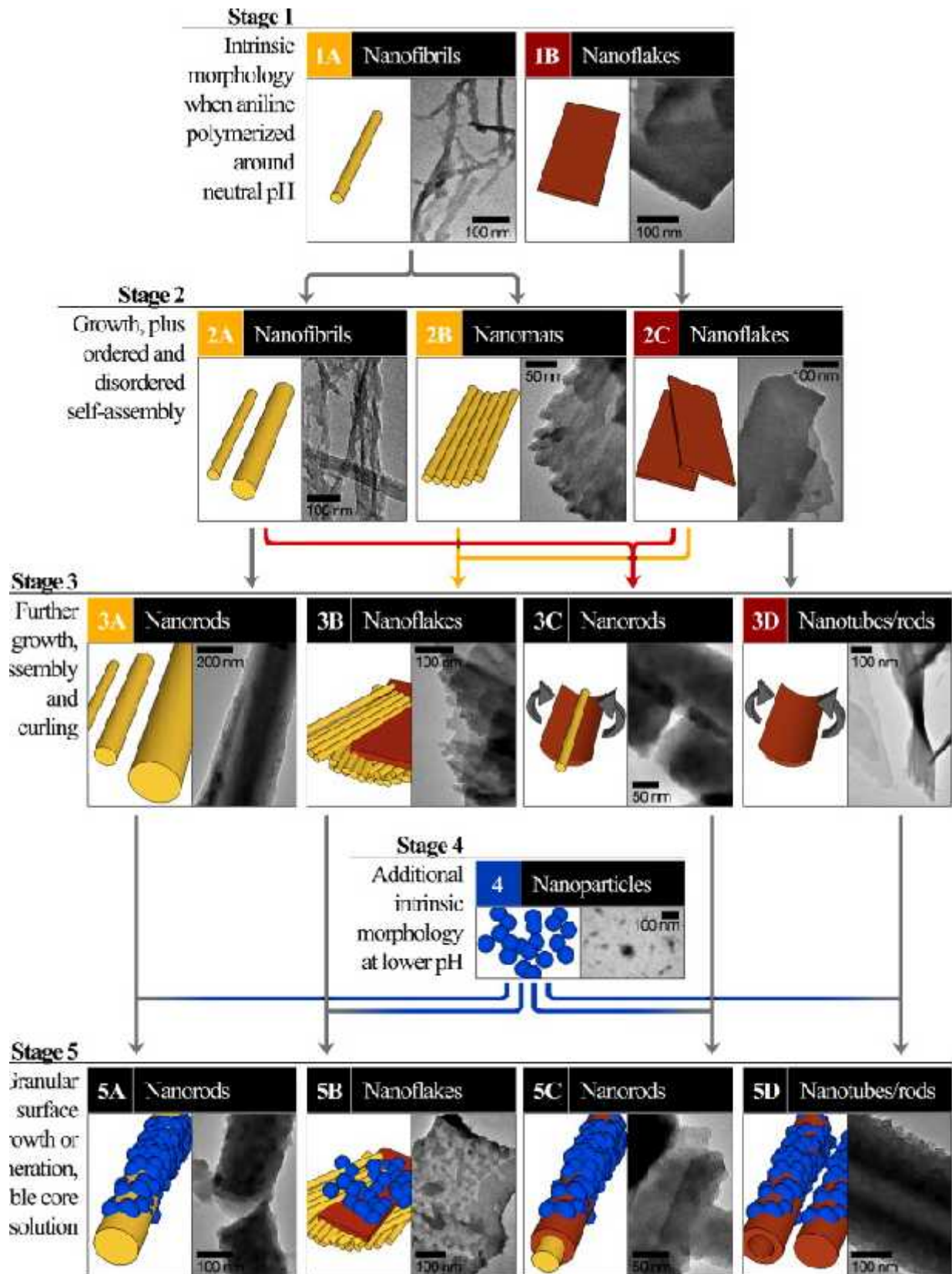


Figure.10. Schéma présentant les différentes formes du phénomène self-curling.

III-5. Les applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [67]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) (Cf. Fig.11) ou les transistors [68-70] (Cf. Fig.12).



Figure.11. Ecran polychrome tout polymère à base d'OLED.



Figure.12. Les transistors

Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI (polymères conducteurs intrinsèques) sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [71,72]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [73] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [74]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [74].

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [75].

Références bibliographiques

- [1] M. Nazef, Mémoire de magister, Université de Boumerdès, (2005) 70.
- [2] S. Carayon, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005) 198.
- [3] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 12 (1974) 11.
- [4] M.G. Kanatzidis, C&En, 36 (1990).
- [5] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Synthetic Metals, 159 (2009) 1247.
- [6] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P.C.Lacaze, Journal of Electroanalytical Chemistry, 581 (2005) 111.
- [7] K. Kurokawa, Power Waves and Scattering Matrix, IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, 13 (1965) 2.
- [8] J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, Applied Science, 255 (2009) 4329.
- [9] <http://www.ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-proto-101.php>.
- [10] <http://www.lemondenumerique.com/?p=8311>.
- [11] B. Fan, X. Mei, K. Sun, J. Ouyang, Phys. Lett., 93 (2008) 143103.
- [12] S. Martins, Tétra- et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques : Structures et Propriétés Electroniques, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2007).
- [13] A. G. Green, A. E. Woodhead, Part I, J. Chem. Soc., (1910) 2388.
- [14] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Progress in Polymer Science, 23 (1998) 277.
- [15] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang and A. F. Richter, Synthetic Metals, 18 (1987) 285.
- [16] J. L. Brédas Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure, Editions. W. R. Salaneck, I. Lundströ, (1993).
- [17] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, Synthetic Metals, 24 (1988) 193.

- [18] R. Cruz-Silva, C. Ruiz-Flores, L. Arizmendi, J. Romero-García, E. Arias-Marín, I. Moggio, F.F. Castillon, M.H. Farias, *Polymer*, 47 (2006) 1563.
- [19] R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J. L. Angulo-Sánchez, E. Flores-Loyola, M. H. Farías, F. F. Castellón, J. A. Díaz, *Polymer*, 45 (2004) 4711.
- [20] J-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, *Polymer*, 35 (1994) 2902.
- [21] S. Palaniappan, A. John, *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 732.
- [22] F. L. Klavetter, Y. Cao, *Synthetic Metals*, 55 (1993) 989.
- [23] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, *Materials Chemistry and Physics*, 90 (2005) 367.
- [24] H. Okamoto, M. Okamoto, T. Kotaka, *Polymer*, 39 (1998) 4359.
- [25] H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161.
- [26] A. Pron, P. Rannou, *Progress in polymer science*, 27 (2002) 135.
- [27] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Progress in Polymer Science*, 23 (1998) 277.
- [28] F. Arnaud, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyanilines / polyméthacrylate de méthyle*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2003).
- [29] J. Planes, *Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques : Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques*, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (2000).
- [30] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005) 815.
- [31] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 857.
- [32] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synthetic Metals*, 26 (1988) 383.
- [33] M. Lapkowski, *Synthetic Metals*, 35 (1990) 169.

- [34] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synthetic Metals*, 101 (1999) 752.
- [35] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (2005) 1.
- [36] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*, 68 (1995) 207.
- [37] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, *Synthetic Metals*, 84 (1997) 777.
- [38] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, *Synthetic Metals*, 84 (1997) 585.
- [39] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 52 (1992) 193.
- [40] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*, 114 (2000) 125.
- [41] A. Pron, J. E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska, *Synthetic Metals*, 57 (1993) 3520.
- [42] A. Proń, W. Łuzny, J. Laska, *Synthetic Metals*, 80 (1996) 191.
- [43] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 48 (1992) 91.
- [44] O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi, *Chem. Phys*, 103 (1995) 9855.
- [45] O. T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm, *Synth. Met.*, 84 (1997) 55.
- [46] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., *Metallic transport in polyaniline*, *Nature*, 441 (2006) 65.
- [47] R. S. Biscaro, M. C. Rezende, R. Faez, *Polym. Adv. Technol.*, 20 (2009) 28.
- [48] P. Vacca, M. G. Maglione, C. Minarini, G. Salzillo, E. Amendola, D. D. Sala, *Macromol. Symp.*, 228 (2005) 263.

- [49] P.N. Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abell, A.P. Monkman, *Condens. Matter.*, 10 (1998) 8293.
- [50] S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1351.
- [51] M. Wan, J. Huang, Y. Shen, *Microtubes of conducting polymers*, *Synth. Met.*, 101 (1999) 708.
- [52] J. Huang, M. Wan, *Polymer Chemistry*, 37 (1999) 1277.
- [53] B.J. Kim, S.G. Oh, M.G. Han, S.S. Im, *Synth. Met.*, 122 (2001) 297.
- [54] M. Wan, J. Li, *Polymer Chemistry*, 38 (2000) 2359.
- [55] Z. Wei, Z. Zhang, M. Wan, *Formation Mechanism of Self-Assembled Polyaniline Micro/Nanotubes* *Langmuir*, 18 (2002) 917.
- [56] T. Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla, *Applied Polym. Science*, 105 (2007) 576.
- [57] J. Yang, Y. Ding, J. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 322.
- [58] M. Wan, *Adv. Mater*, 20 (2008) 2926.
- [59] D. Poussin, H. Morgan, P. JS Foot, *Polymer International*, 52 (2003) 433.
- [60] P. Saini, V. Choudhary, S. K. Dhawan, *Polymer Adv. Technol.*, 20 (2009) 355.
- [61] M. R. Majidi, L. A. P. Kane- Maguire, G. G. Wallace, *Polym.*, 35 (1994) 3113.
- [62] M. R. Majidi, L. A. P. Kane- Maguire, G. G. Wallace, *Polym.* 36 (1995) 3597.
- [63] I. S. Vasil'eva, O. V. Morozova, G. P. Shumakovich, S. V. Shleev, I. Yu. Sakharov, A. I. Yaropolov, *Synth. Met.*, 157 (2007) 684.
- [64] M. Thiyagarajan, L. A. Samuelson, J. Kumar, A. L. Cholli, *Chem. Soc.*, 125 (2003) 11502.
- [65] L. Zhang, M. Wan, *Thin Solid Films*, 477 (2005) 24.

- [66] S. A. Ashraf, L. A. P. Kane-Maguire, M. R. Majidi, S. G. Pyne, G. G. Wallace, *Polymer*, 38 (1997) 2627.
- [67] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 783.
- [68] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced materials*, 15 (2003) 917.
- [69] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Physical Chemistry*, 107 (2003) 1749.
- [70] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, *Research and Developpement*, 45 (2001) 11.
- [71] J. Joo, A. J. Epstein, *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 2278.
- [72] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, *Synth. Met.*, 156 (2006) 1249.
- [73] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, *Synth. Met.*, 156 (2006) 721.
- [74] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28 (1989) 629.
- [75] B. Wessling, *Synth. Met.*, 93 (1998) 143.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de la PANI-DBTA

I-Introduction

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

Parmi ces méthodes nous intéressons à synthétisé la PANI par voix chimique en présence d'un dopant chiral et un solvant organique.

La polymérisation s'effectue entre deux phases liquides non miscibles. Une substance est dispersée dans la seconde substance sous forme de petites gouttelettes. La réaction est amorcée par un oxydant le persulfate d'ammonium « $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ » [1-11].

II- Présentation des réactifs utilisés

➤ *L'acide dibenzoyl tartarique (DBTA)*

C'est un acide faible ($\text{pK}_a=1,88$). Il est utilisé comme agent de dopage à la synthèse de la polyaniline (PANI) par polymérisation oxydative directe d'une unité de répétition d'aniline monomère chiral.

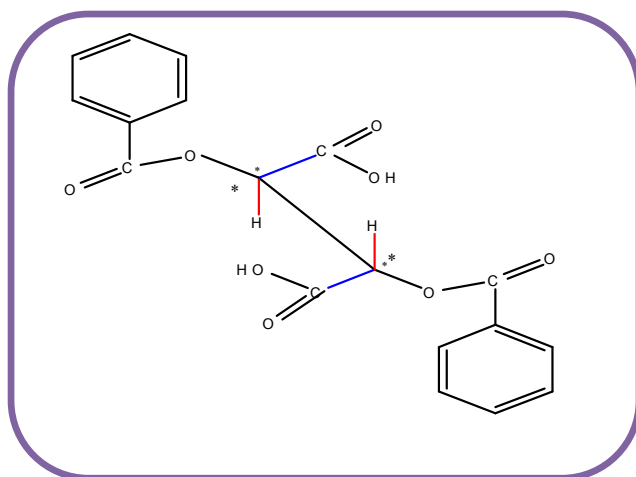


Figure.13. Structure moléculaire de l'acide 2,3, dibenzoyl-L- Tartarique.

➤ *L'aniline*

C'est un composé organique aromatique de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 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

plainte 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. 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 .

III- Préparation de la PANI-DBTA

La PANI-DBTA est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\}$ comme oxydant et l'acide (2,3) di-benzoyl-L-tartarique (DBTA) comme agent dopant selon le Protocole signalé dans la figure ci-dessous.

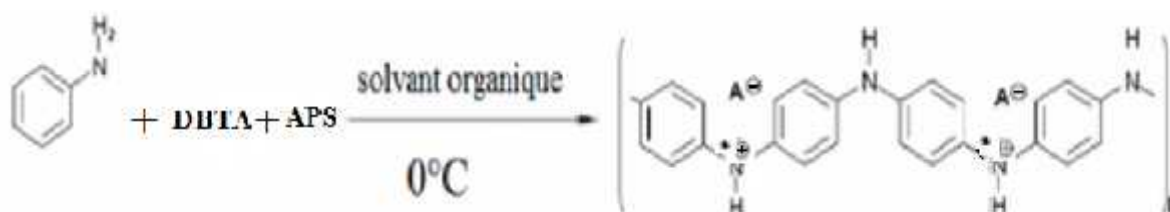


Figure.14. Préparation de la PANI-DBTA.

III-1. Préparation de l'éméraldine sel (PANI-DBTA)

Le protocole agit de synthétiser la polyaniline dans un rapport molaire dopant/aniline=0,6. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 0,5. Comme c'est connue la réaction de dégradation de l'oxydant dans la solution aboutie à la formation de l'acide H_2SO_4 . Le dopant utilisé est l'acide dibenzoyl tartarique (DBTA).

III-2. Description de l'expérience

Dans un ballon tricol on introduit 1 ml d'aniline avec 10 ml d'eau, on laisse la solution sous agitation pendant 5 min, après on ajoute 2,36 g de DBTA dissoute dans 10 ml

d'éthanol. La solution prend un aspect hétérogène avec formation d'une crème blanche, cette dernière implique la formation de sel. Après une heure d'agitation, on abaisse la température de la solution jusqu'à 0 °C et on ajoute la solution oxydante de persulfate d'ammonium (2,5 g d'APS dissoute dans 10 ml d'eau) gouttes à gouttes. Après 10 min d'agitation, on constate l'apparition d'une couleur bleu 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. La poudre est obtenue par simple filtration, avec 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).

Le produit obtenu, est caractérisé par des méthodes spectroscopiques (FTIR et UV-PIR), thermales (DSC et ATG), morphologique (MEB) et électrique (la conductivité électrique à température ambiante).

IV- Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les spectres d'absorption ont été faits dans la région du moyen infrarouge 4000-400 cm^{-1} . Les analyses sont effectuées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type « Thermo- Nicolet équipé d'un détecteur DTGM KBr [12, 13].

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'échantillon obtenu ; est effectuée sur une pastille de polyaniline (1mg/ 200 mg de KBr) avec un nombre de scans égal a soixante et une résolution de 0,5.

Les spectres infrarouges de la PANI-DBTA et DBTA sont illustrés aux (*Cf. Fig.15*) et (*Cf. Fig.16*).

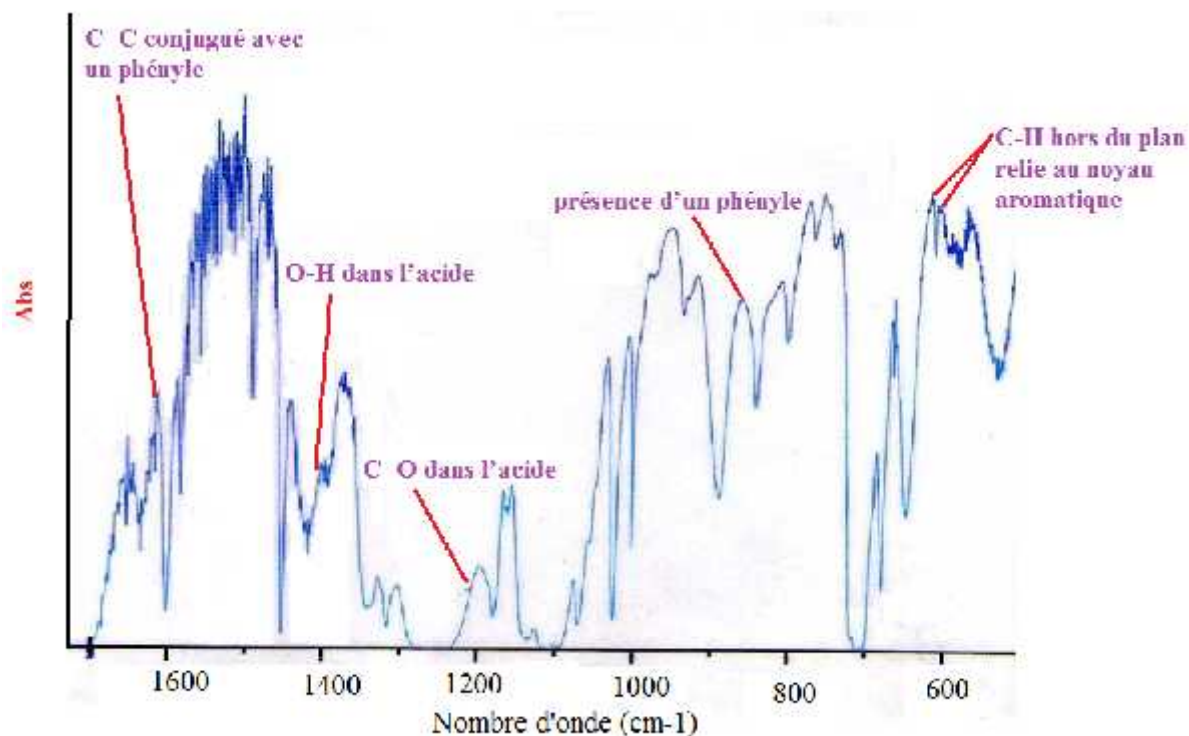


Figure.15. Spectre infrarouge de DBTA (pris de la base des données de FTIR).

Le spectre IR de DBTA confirme la présence de :

- Un large pic entre 700 et 750 cm⁻¹ montre la déformation C-H hors du plan relie au noyau aromatique ;
- Un pic moyen situé à 900 cm⁻¹ correspond à la présence d'un phényle ;
- Un large pic situé à 1250 cm⁻¹ correspond à la présence d'un C=O dans l'acide ;
- Une bande moyenne située à 1410 cm⁻¹ correspond à la présence de la liaison O-H dans l'acide ;
- Enfin, Un moyen pic situé à 1600 cm⁻¹ concorde à la vibration de la liaison C=C conjugué avec un phényle.

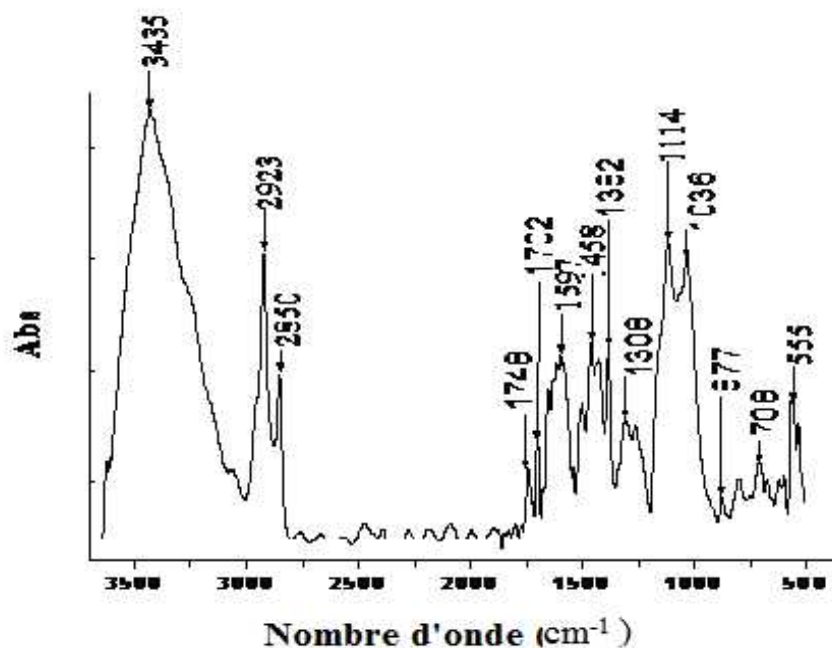


Figure.16. Spectres infrarouges de la PANI-DBTA.

Le spectre FTIR (Cf. Fig.16) représente les bandes caractéristiques de la PANI éméraldine sel.

- Le pic 877 cm^{-1} correspond a la présence d'un phényle [14] ;
- Les deux bandes intenses à 1458 cm^{-1} et 1114 cm^{-1} sont 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 [15] ;
- Les vibrations d'élongations C=C a l'intérieure du cycle absorbent à 1485 cm^{-1} attribuées au groupement quinoïde [16] ;
- Les bandes situées entre 1700 et 1900 cm^{-1} montrent a la présence du C-H dans le cycle aromatique substitué (phényle) ;
- Une bande large à 3435 cm^{-1} montre a la présence du N-H stretching.

V- Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-PIR

Les propriétés électroniques de la polyaniline sont régies par sa structure de bande. Dans le polymère à l'état non dopé, les transitions électroniques découlant de cette structure, se trouvent dans la gamme Ultraviolet-Visible (UV-Vis) du spectre alors que, à l'état dopé, elles sont caractérisées par une bande additionnelle d'absorption dans le Proche Infrarouge (PIR). La position et la forme des bandes découlant du dopage constituent un bon diagnostic de la conductivité.

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

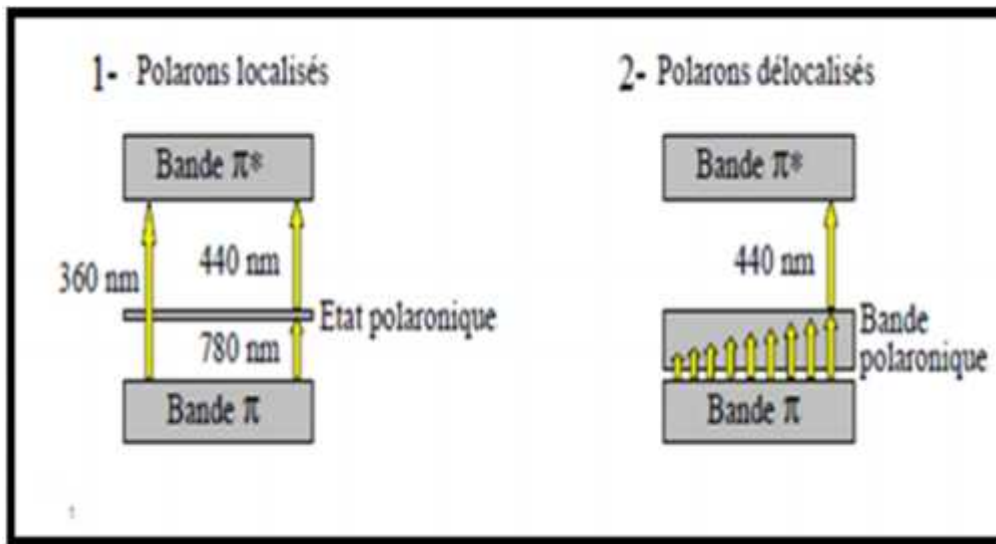


Figure.17. Structure de bande de PANI-CSA dans les cas (1) polarons localisés et (2) délocalisés.

Les spectres d'absorption ont été réalisés sur un spectromètre $\lambda 900$ de Perkin-Elmer entre 300 et 2500nm. Les composés en solution ont été étudiés dans une cellule en quartz QX de 1mm de trajet optique. La concentration des solutions a été optimisée pour avoir une transmission correcte du faisceau.

La caractérisation par UV-Visible-PIR est effectuée sur des solutions de PANI/acide nitrique (H_2NO_3) à faible concentration (0.5g/L). Après filtration sur un filtre Phenex PTE

(0.45 μm), la fraction soluble de l'échantillon PANI-dopée est placée dans une cuvette de 1cm en quartz.

V-1. Interprétation des résultats

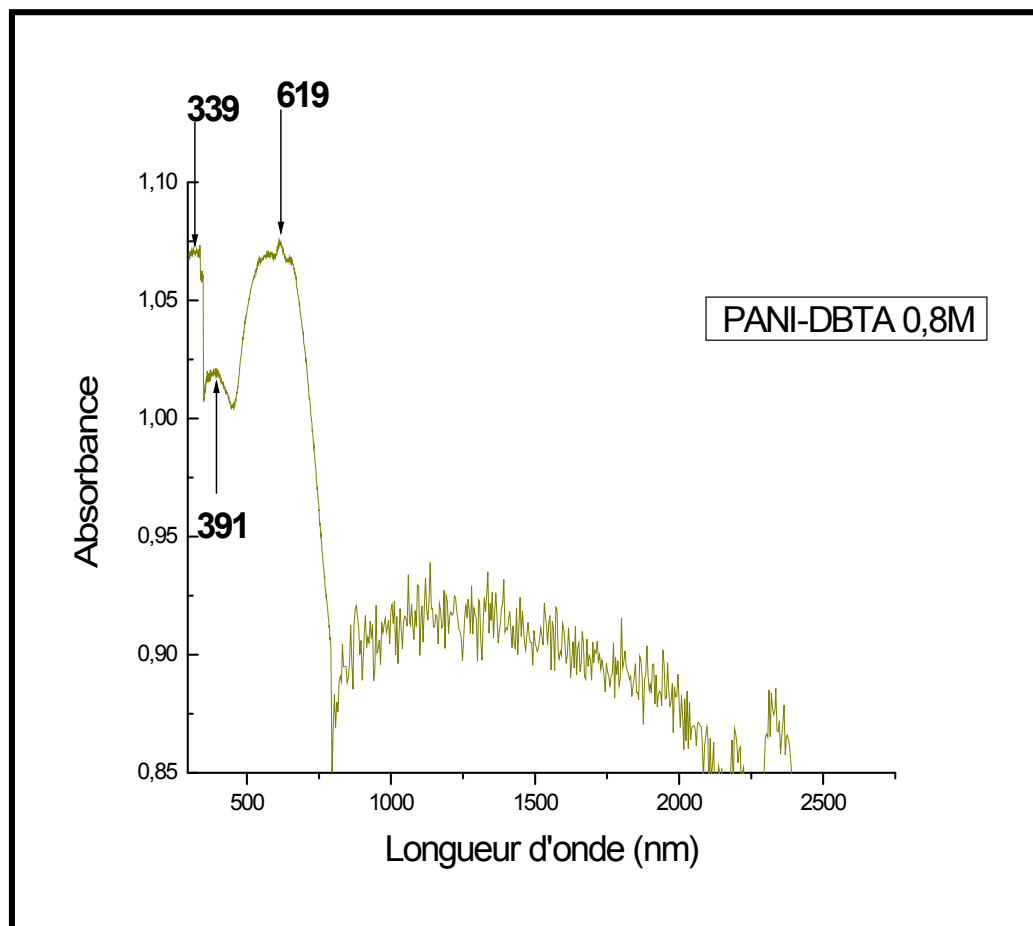


Figure.18. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-DBTA.

Le spectre UV-PIR montre clairement l'apparition des bandes vers à 339- 391 nm et 619 nm. Donc le dopage se traduit par l'apparition d'une bande de 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. Elles correspondent aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ (bande à 339 nm), π -polarons (bande à 391 nm) et polarons- π^* (bande large à 619 nm).

VI- Caractérisation thermique

VI-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-92.

Le thermogramme (*Cf. Fig.19*), donne la variation de perte de masse de la PANI-DBTA en fonction de la température.

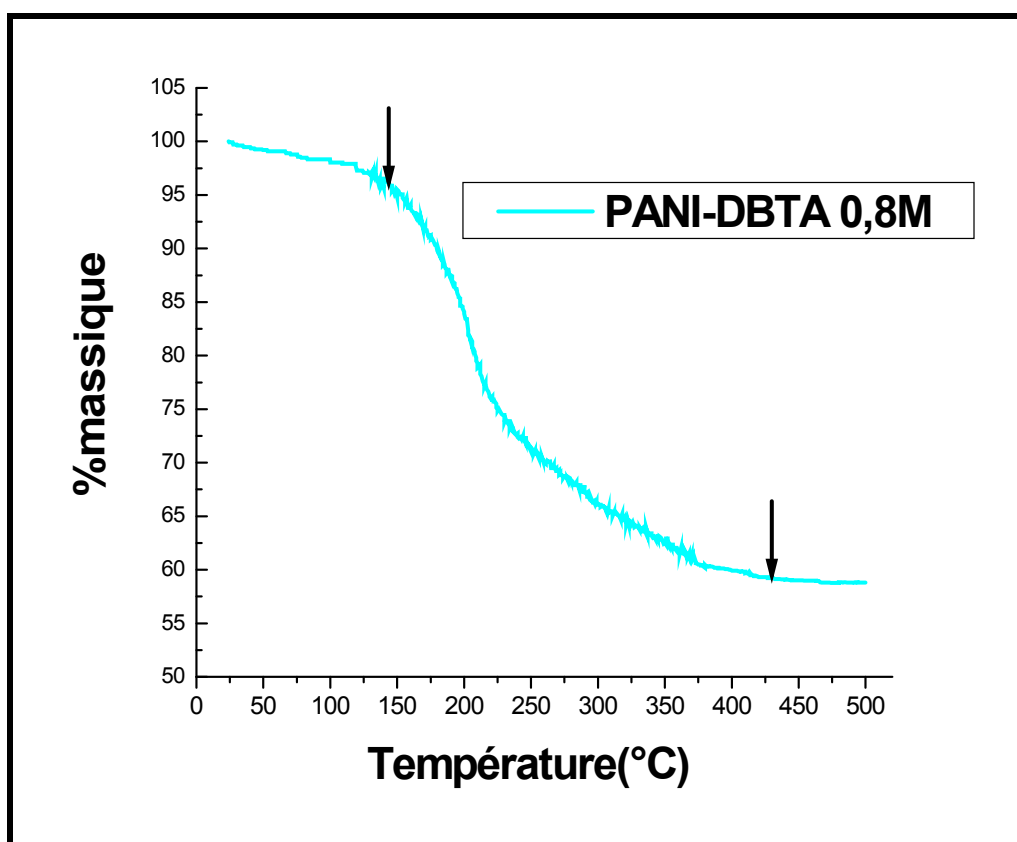


Figure.19. Thermogramme d'ATG de la PANI-DBTA à 2°C/min.

L'étude de la dégradation thermique a montré que la PANI a une perte de poids en trois zones :

- La première perte de poids est de 4,9% dans une plage température [25-148°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;

- La deuxième perte observée entre 148-427°C estimée à 37,5% est liée au départ des molécules du dopant liée à une perte de l'eau de constitution et des oligomères ;
- De 427°C la polyaniline s'est montrée stable.

Le thermogramme montre clairement que l'échantillon de PANI dopée par DBTA perd approximativement 45% de son poids total, à 500°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 500°C.

VI-2. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer ; dans le cas des polymères amorphes, la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la variation de chaleur spécifique qui lui est associée (C_p) [12, 13].

Les analyses sont effectués sur un calorimètre à balayage différentielle (DSC) Q200 (TA instruments), les masses utilisées environ 10 mg de chaque échantillon à une vitesse de 2 °C/min.

Le thermogramme obtenu par DSC de DBTA est présenté sur la figure ci-dessous :

- Un pic intense situe a 92,80°C correspond a l'existence de l'eau sur notre dopant qui confirme que le dopant est très hygroscopique. Donc le dopant par la présence des groupent hydrophiles qui sont les fonctions acides dans sa structure a la tendance d'être entouré par des molécules d'eau sur la surface et dans la structure interne ;
- Un autre petit pic intense situe à 164,16°C qui peut correspondre qu'à la

température de fusion de DBTA.

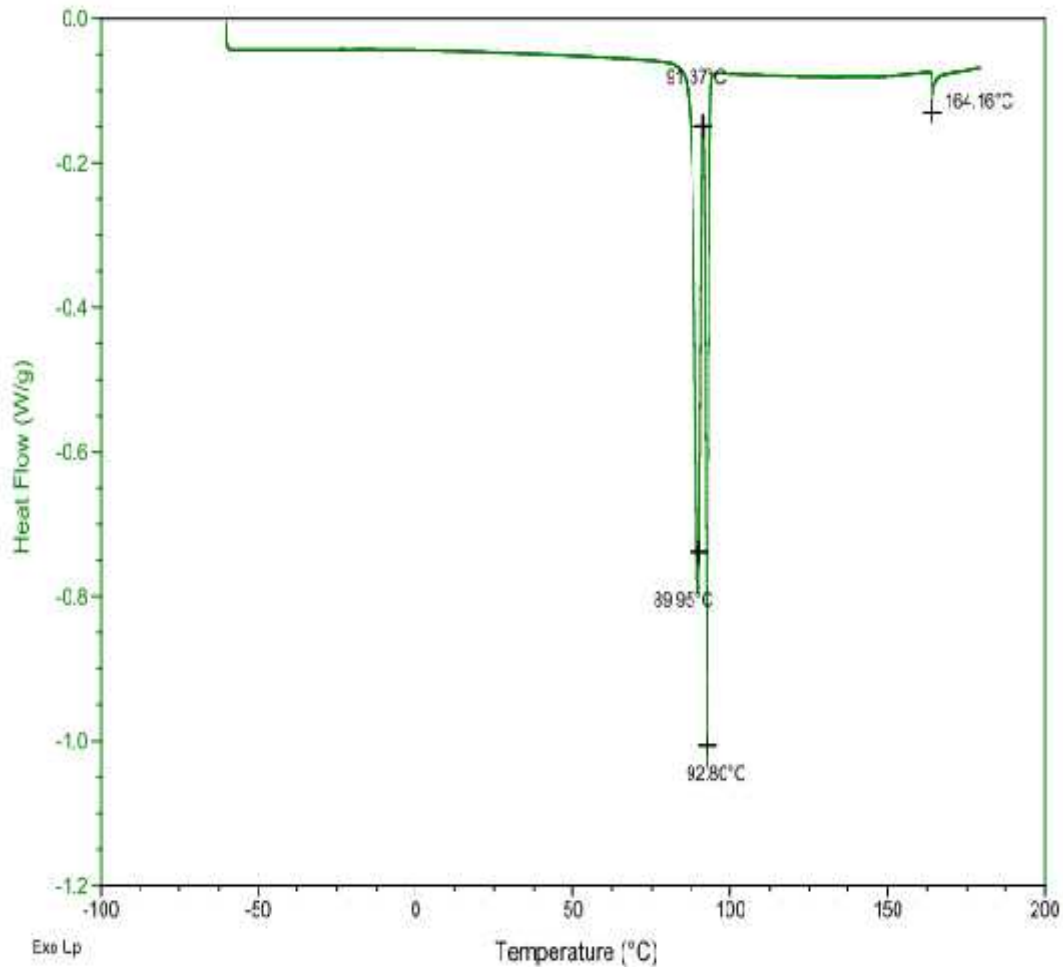


Figure.20. Thermogramme DSC de DBTA à 2°C/min.

Le thermogramme DSC de la PANI-DBTA (Cf. Fig.21) se déroule selon deux étapes.

- Un petit pic intense vers 125°C qui correspond au départ de l'eau de constitution (l'eau physique) absorbée par le polymère [17-19];
- Un autre pic intense situé à 155°C qui montre le dégagement total du dopant utilisé ;
- A partir de 225 à 275°C on remarque un épaulement correspond à un réarrangement inter et intramoléculaire après le départ des molécules du dopant [20,21]. Le reste affirme une stabilité jusqu'au 400 °C ;
- Le refroidissement du polymère montre que le polymère est stable.

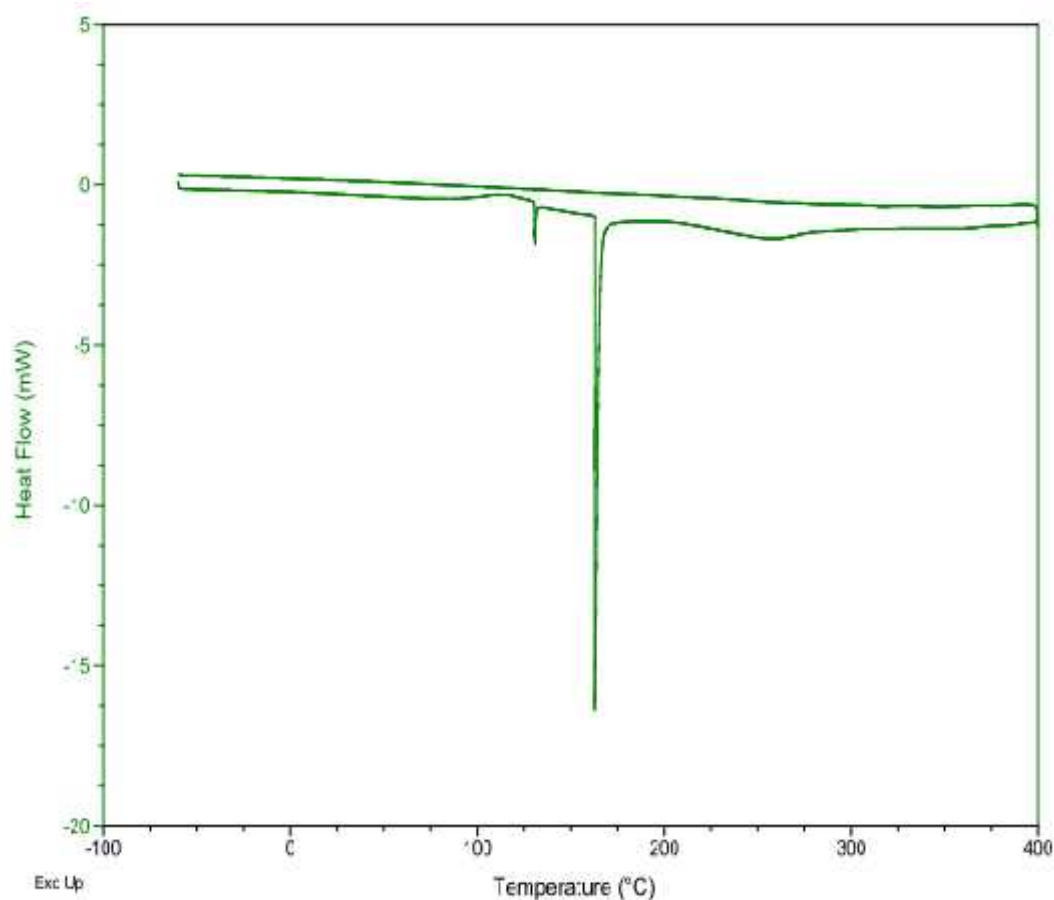


Figure.21. *Thermogramme DSC de la PANI-DBTA à 2°C/min.*

VII- Caractérisation morphologique (MEB)

L'image morphologique est prise sur un **Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6100**, constitué d'un Canon à filament de tungstène et un détecteur d'électrons secondaires (Résolution 15nm). L'acquisition d'image numérique (Logiciel Scandium) [11, 12].

VII-1. Microscopie électronique à balayage

L'échantillon est caractérisé sous forme de poudre déposée sur un scotch de carbone. L'échantillon est métallisé par la méthode de sputtering avec un dépôt d'or palladium (Au/Pd) d'une épaisseur de 6 nm environ.

L'analyse morphologique de la PANI-DBTA (*Cf. Fig. 22*) montre une structure tubulaire ce qui confirme que la précipitation du produit s'est fait par le système autant-bouclant, la présence de l'éthanol dans le milieu réaction a crée une régularité dans la morphologie (*Cf. Fig. 23*).

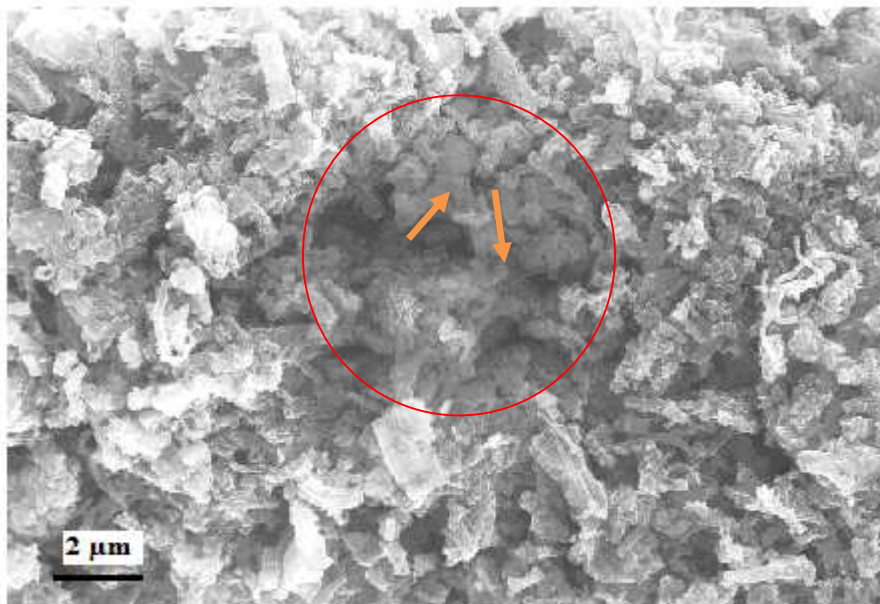


Figure.22. Micrographie MEB de la poudre de PANI-DBTA.

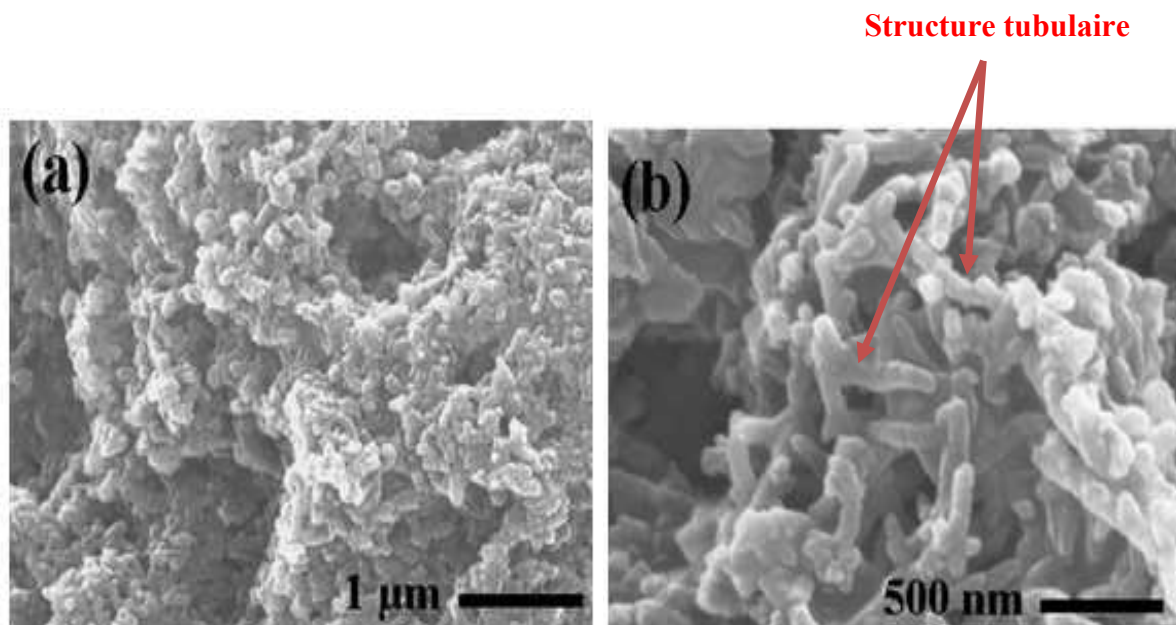


Figure.23. Micrographies MEB de la poudre de PANI-DBTA à 1µm et 500nm (agrandissement de la structure tubulaire).

VII- Mesure de la conductivité électrique à température ambiante

La mesure est effectuée sur un résistivimètre CMT-SR 2000N (*Cf. Fig. 24*), La mesure est faite en associant le mouvement de rotation du porte échantillon suivant le plan XY avec le mouvement de translation du robot selon l'axe Z. Le système peut ainsi réaliser des mesures sur des plaquettes de taille diverse (8 pouces max). Les plaquettes sont maintenues fixes sur le porte -échantillon grâce à un système de vide. Le CMT-SR 2000N est doté d'une source de courant (de 10nA à 100mA) est d'un DVM (de 0 à 20 mV) permettant de calculer les résistances et la résistivité si l'épaisseur de l'échantillon est connue) entre 10 $\mu\Omega$.cm et 200 k Ω .cm. La mesure dure approximativement 4s par point.



Figure.24. Résistivimètre CMT-SR 2000N.

La mesure de la conductivité électrique des différents échantillons de PANI-dopée est réalisée par la méthode des quatre pointes selon la géométrie de Van der Pauw. En effet, cette méthode permet d'évaluer la conductivité d'un matériau [22].

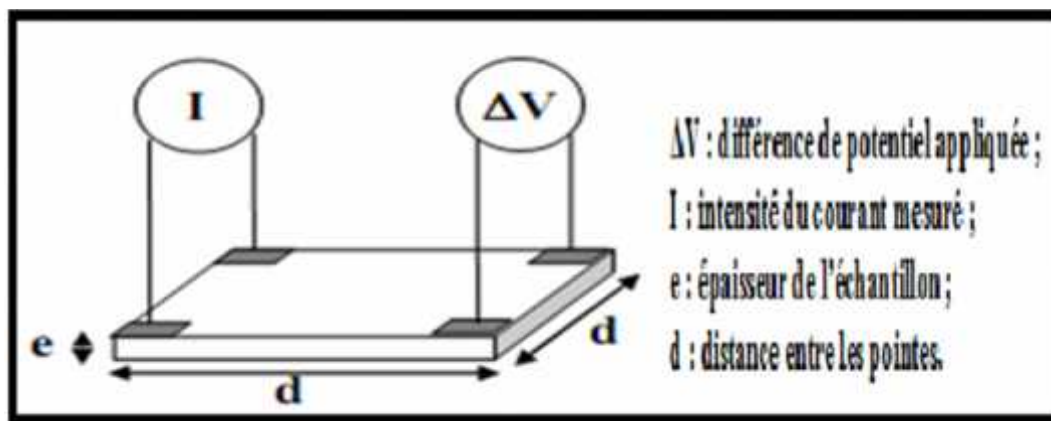


Figure.25. Représentation schématique de la méthode des pointes en carré.

L'échantillon est caractérisé sous forme poudre pressée, la masse utilisée pour l'échantillon est de l'ordre de 80 mg. Les épaisseurs des films obtenues sont autour de 1,6 mm.

VIII -1. Résultat et interprétation

La conductivité électrique de la PANI-DBTA est calculée à partir des mesures de différence de potentiel (V) associées à l'application d'un courant (I) aux bornes du film, et le calcul des valeurs de conductivité s'effectue d'après l'application de la formule suivante:

$$\sigma \equiv \frac{I \cdot \ln 2}{V \cdot e \cdot \pi}$$

σ : Conductivité électrique (S/cm) ;
 I : Courant (A) ;
 V : Potentiel (V) ;
 e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

Le tableau ci-dessous résume la valeur de la résistance moyenne, l'épaisseur et la conductivité électrique des échantillons de la PANI dopée.

Tableau.2. Valeur de la conductivité électrique de PANI-dopée mesurée à la température ambiante.

L'échantillon	V/I carrée moyenne (Ω)	Epaisseur (mm)	Conductivité (S/cm)
PANI-DBTA	3573	1,54	$2,47 \cdot 10^{-2}$

La polyaniline agit en tant que matériel électriquement conducteur seulement sous sa forme protonée (éméraldine sel). La conductivité électrique de la PANI dopée dans nos conditions a aboutit à un semi-conducteur organique ($\sim 10^{-2}$ S/cm).

Références bibliographiques

- [1] Y. Cao, S.Li, Z. Xue, D. Guo, *Synthetic Metals*, 16 (1986) 305.
- [2] S. Kuwabata, C.R. Martin, *Journal of Membrane Science*, 91 (1994) 1.
- [3] J. Huang, R.B. Kaner, *Journal of American Chemical Society*, 126 (2004) 851.
- [4] P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, *Synthetic Metals*, 76 (1996) 157.
- [5] P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, *Indian Journal of Chemistry*, 43 (2004) 1377.
- [6] Y.S. Kang, H.J. Lee, J. Namgoong, B. Jung, H. Lee, *Polymer*, 40 (1999) 2209.
- [7] C. Laslau, Z.D. Zujovic, L. Zhang, G.A. Bowmaker, J. Travas-Sejdic, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 954.
- [8] M. Trchova, J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry*, 83 (2011) 1803.
- [9] V.I. Krinichnyi, H-K. Roth, G. Hinrichsen, F. Lux, K. Luders, 65 (2002) 1.
- [10] S. Palaniappan, S.B. Sydulu, T.L. Prasanna, P. Srinivas, *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (2011) 780.
- [11] J. Prokes, J. Stejskal, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 187.
- [12] S. Chikhi, mémoire de Magister, EMP, 86 (2007) 42.
- [13] Z. Zhang, Z. Wei, L. Zhang, M. Wan, *Acta Materialia*, 53 (2005) 1373.
- [14] I. Sedenkova, M. Trchova, J. Stejskal, *Phys chem.*, 93 (2008) 2147.
- [15] S. Quillard, G. Louam, S. Lefrant and A.G. MacDiarmid, *Physical Review*, 50 (1994) 12496.

- [16] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, M.I. Boyer, J.P. Buisson, S. Lefrant, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31 (2001) 1029.
- [17] E. Erdem, M. Karakısla, M. Sacak, *European Polymer Journal*, 40 (2004) 785.
- [18] C. Hso, et al. *Synth Met.*, 31 (1989) 95.
- [19] J. Yue, A. J. Epstein, Z. Zhong, P.K. Gallagher, A.G. MacDiarmid, *Synth Met.*, 765 (1991) 41.
- [20] R. Gangopadhyay, A. De, G. Ghosh, *Synthetic Metals*, 123 (2001) 21.
- [21] L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory, *Synth. Met.*, 104 (1999) 73.
- [22] M. Sandrine, thèse de doctorat, Tétrapolymère (aniline) dopées par des acides *n*-alcanesulfoniques structures et propriétés électroniques, Université Joseph Fourier-Grenoble, 143 (2007).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre étude est de synthétiser un polymère conducteur organique (la polyaniline) afin d'améliorer les propriétés électriques et morphologiques en présence d'un dopant protonique avec un caractère chiral, par un procédé d'émulsification en présence d'un solvant protique d'une structure aliphatique.

Dans la première partie de ce travail, on a présenté un rappel bibliographique regroupant des notions de base concernant les polymères conducteurs et spécialement la polyaniline.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale incluse la réalisation de la synthèse de la polyaniline en présence d'un solvant organique polaire miscible avec l'eau et le produit obtenu est caractérisé par les méthodes spectroscopiques (FTIR et UV-PIR), thermales (DSC et ATG) et morphologique MEB et la confirmation de la propriété électrique par la mesure de la conductivité électrique à température ambiante.

En fin l'interprétation des résultats par FTIR nous a confirmé la présence des bandes caractéristiques attribuées à la forme émeraaldine sel (PANI-DBTA). En plus les propriétés thermiques nous a assuré une stabilité des échantillons synthétisés jusqu'à 427°C.

D'un autre coté le rôle du dopant (DBTA) utilisé dans la synthèse a certifié une structure tubulaire obtenue par microscopie à balayage électronique (MEB). Le caractère semi-conducteur est identifié par la mesure de la conductivité électrique (10^{-2} S/Cm) et la localisation de la charge est certifiée par la longueur d'onde trouvée par UV-PIR.

En fin, la synthèse est se fait en presence de l'éthanol qui joue le role d'un tensio-actif

RESUME

Les polymères conducteurs ont connu un grand essor d'actualité cette dernière décennie, où leurs propriétés électriques et structurales sont étudiées depuis la fin des années 70. Ce travail concerne la synthèse de La PANI-DBTA par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant et une solution d'acide dibenzoyl tartarique (DBTA) comme agent de dopage. Le polymère élaboré en présence de l'éthanol qui a joué le rôle d'un tensio-actif et il a servi à une précipitation par phénomène auto-bouclant. La caractérisation est effectuée par : FTIR, DSC, ATG, UV-PIR et la mesure de conductivité électrique a confirmé l'obtention d'un semi-conducteur organique de morphologie régulière de type tubulaire.

ABSTRACT

The polymers conductors take a big soared this last decade, their electric and structural properties were investigated at the seventies end. In this work we have synthesized the PANI-DBTA through the chemical oxidation of aniline using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ as an oxide and the DBTA as a chiral-dopant. The polymer prepared in the presence of ethanol, which has played the surfactant role served the phenomena self-curling as precipitation. The elaborated polymer is characterized by: FTIR, DSC, ATG, and UV-PIR the electric measurement. The obtained polymer presents a regular tubular form.

المخلص

عرفت الممتاثرات الناقلة تطورا كبيرا في العشرية الأخيرة. حيث تمت دراسة خصائصها التركيبية منذ السبعينات. في هذا العمل تم تحضير متعدد الانيلين الحمضي عن طريق أكسدة الانيلين بواسطة حمض الديبانزويل تارتريك (DBTA) و كذا ثاني أكسيد الامونيوم « $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ » كمؤكسد. وكذلك في وجود الايثانول الذي يلعب دور سطحي عن طريق ظاهرة الحلقات التلقائية.

تمت دراسة مفصلة على مختلف التغيرات الناتجة عن تنشيط الممتاثرات المعدة تم معرفة خصائصها عن طريق

.UV-PIR, DSC, ATG, FTIR