

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



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

**THEME:**

**Polymérisation Interfaciale de la Polyaniline en  
Présence d'un Plast-dopant**

**Présenté par :**

- M<sup>elle</sup> **Rebia Fatima**
- M<sup>elle</sup> **Benaïssa Nouria**

**Le jury composé de :**

**Mr T. Benaïssa M. C. A à l'Université de Saida**  
**Président**

**Mr M. Makhloufia M. A à l'Université de Saida**

**Examineur**

**M<sup>me</sup> N. El-Aziouti M. A à l'Université de Saida**  
**Examinatrice**

**M<sup>elle</sup> N. Naar M. C. B à l'université Saida**  
**Encadreur**

**2011 / 2012**

# Remerciement

*Nous tient à remercier vivement et chaleureusement tous ceux qui nous aidé dans notre tache, ceux qui nous apporter aide et assistance de près ou de loin et particulièrement*

❖ *nos encadreur M.C.B " M<sup>elle</sup> Naar Nacera" qui nous orientés et guidés durant toute la période de la Préparation de cette étude.*

❖ *Nous tenons à remercier tout le corps enseignant du Département de Chimie.*

❖ *Et finalement nous remercions les membres de jury devant qui*

*Nous allons soutenir ce mémoire.*

# Dédicace

*Tout d'abord on prie dieu de m'avoir donné la force et le courage de terminer  
mes études*

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents, dont je ne saurai comment leur exprimer mes  
remerciements pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.*

*Mes soeurs et frères, surtout à ma soeur AMINA, qui m'a toujours soutenue et  
était à mes côtés aux moments difficiles.*

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

*À mon binôme NOURIA*

*À mes amis SAADIA, AICHA, RYALA, FATIHA, KARIMA, AHMED.*

*À la promotion MASTER II MATERIAUX ORGANIQUE*

2011-2012 **FATIMA**

# Dédicace

*Tout d'abord on prie dieu de m'avoir donné la force et le courage  
de terminer mon étude.*

*Je dédie ce modeste travail aux personnes qui me sont les plus  
chères, ma très chère mère et mon père, je ne serais jamais  
comment exprimer mes sentiments pour leur sacrifice, tendresse  
et affection qu'ils ont toujours accomplis avec devancement pour  
me permettre de réussir ma vie, je suis très reconnaissant à toutes  
les peines qu'ils se sont données pour mon éducation, qu'ils  
trouvent ici, l'expression de mon profond respect.*

⊕ *A mes très chers frères (Noureedine; Rachid ; Abdelelkader)*

⊕ *A mes très chères soeurs (Halima ; Fatiha ; Khadidja)*

⊕ *A mon binôme « Fatima » et sa respectueuse famille.*

⊕ *A mes très chères amies de promotion 2011-2012.*

NOURIA

## LISTE DES TABLEUX

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Structure chimique, le gap et la conductivité de certaines familles de Polymères conducteurs.	<b>5</b>
<b>2</b>	Principales applications des polymères conducteurs.	<b>9</b>
<b>3</b>	Les plastifiants les plus utilisés dans l'industrie.	<b>20</b>
<b>4</b>	Variation de perte de masse de la PANI-NDSA en fonction de la température.	<b>34</b>
<b>5</b>	Les valeurs de la conductivité électrique de PANI-dopée mesurées à la température ambiante.	<b>42</b>

## LISTES DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>1</b>	Structure chimique de principales familles des polymères conducteurs.	<b>2</b>
<b>2</b>	Structure de bandes des polymères conducteurs.	<b>3</b>
<b>3</b>	Schéma des bandes de conceptions des matériaux ; isolants, semi conducteurs, conducteur.	<b>4</b>
<b>4</b>	Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères.	<b>6</b>
<b>5</b>	Dopage des semi-conducteurs inorganiques.	<b>6</b>
<b>6</b>	Présentation de dopage p.	<b>7</b>
<b>7</b>	Présentation de dopage n.	<b>7</b>
<b>8</b>	Dopage des polymères conducteurs.	<b>8</b>
<b>9</b>	Cellules photovoltaïques souples.	<b>9</b>
<b>10</b>	Ecran polychrome tout polymère à base de OLED.	<b>9</b>
<b>11</b>	Structure de l'indamine.	<b>10</b>
<b>12</b>	Etats d'oxydation de la poly aniline caractérisé par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites : (a) leucoéméraldine base, (b) éméraldine base, (c) pernigraniline bas.	<b>11</b>
<b>13</b>	Dopage protonique de la poly aniline éméraldine base.	<b>13</b>
<b>14</b>	Formation d'un radical cation de l'aniline.	<b>13</b>
<b>15</b>	Couplage des deux radicaux cations (forme1).	<b>14</b>
<b>16</b>	Couplage d'un radical cation avec une molécule neutre (forme2).	<b>14</b>
<b>17</b>	Propagation de la chaîne de la polyaniline.	<b>14</b>

<b>18</b>	Oxydation de la forme leucoéméraldine base à la forme pernigraniline.	<b>15</b>
<b>19</b>	Propagation de la chaîne de polyaniline.	<b>15</b>
<b>20</b>	Protonation de la forme éméraldine base.	<b>15</b>
<b>21</b>	Mécanisme de la polyaniline par polymérisation oxydative chimique.	<b>16</b>
<b>22</b>	Synthèse chimique par voie oxydante de la polyaniline: oxydation du monomère.	<b>17</b>
<b>23</b>	Plastification d'un polymère.	<b>19</b>
<b>24</b>	La structure moléculaire de l'acide naphthalène-1,5-disulfonique.	<b>25</b>
<b>25</b>	Préparation de la PANI-NDSA.	<b>26</b>
<b>26</b>	Spectre infrarouge de NDSA.	<b>28</b>
<b>27</b>	Spectres infrarouges de la PANI-NDSA(t). et la PANI-NDSA(d).	<b>29</b>
<b>28</b>	superposition des spectres infrarouges de la PANI-NDSA(t) et PANI-NDSA(d).	<b>29</b>
<b>29</b>	Structure de bande de PANI-CSA dans les CAS dans les cas (1) polarons localisés et (2) délocalisés.	<b>31</b>
<b>30</b>	Le spectre UV-VIS-Proche IR de la PANI-NDSA(t) PANI-NDSA(d).	<b>31</b>
<b>31</b>	Thermogramme ATG de l' NDSA.	<b>32</b>
<b>32</b>	Thermogramme ATG de la PANI-NDSA (t).	<b>33</b>
<b>33</b>	Thermogramme ATG de la PANI-NDSA(d).	<b>33</b>
<b>34</b>	Thermogramme DSC de NDSA.	<b>36</b>
<b>35</b>	Thermogramme DSC de la PANI-NDSA (t).	<b>37</b>
<b>36</b>	Thermogramme DSC de la PANI-NDSA(d).	<b>37</b>
<b>37</b>	Micrographe MEB de la poudre de PANI-NDSA (toluène).	<b>38</b>
<b>38</b>	Micrographe MEB de la poudre de PANI-ANDS (t) à 1µm (agrandissement de la structure lamellaire).	<b>39</b>
<b>39</b>	Micrographe MEB de la poudre de PANI-NDSA (diéthyl éther).	<b>39</b>

<b>40</b>	Micrographe MEB de la poudre de PANI-ANDS (d) à 1µm (agrandissement de la structure lamellaire et granulaire).	<b>40</b>
<b>41</b>	Résistivimètre CMT-SR 2000n.	<b>41</b>
<b>42</b>	Représentation schématique de la méthode des pointes en carré.	<b>41</b>



## LISTE ABREVIATIONS

- APS persulfate d'ammonium ;
- ATG analyse thermogravimétrique ;
- CSA acide camphre sulfonique ;
- d distance entre les pointes ;
- DBSA acide dodecylbenzenesulfonique sulfonique ;
- DMSO diméthylsulfoxyde ;
- DSC analyse calorimétrique différentielle à balayage ;
- e épaisseur de l'échantillon ;
- FTIR spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrie ;
- HClO<sub>4</sub> acide perchlorique ;
- HF acide hydrofluorique ;
- HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), haute orbitale moléculaire occupée ;
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l'acide sulfurique ;
- I intensité du courant ;
- IEM interférences électromagnétiques ;
- LEB leucoéméraldine base ;
- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), basse orbitale moléculaire inoccupée ;
- MEB microscopie à balayage électronique ;
- MeSA acide méthane sulfonique ;
- NDSA l'acide naphtalène disulfonique ;
- OFET transistors à effet de champ ;
- OLED diodes électroluminescentes organiques ;
- PAC poly (acetylene);
- PANI poly (aniline);

PANI-CSA polyaniline / acide camphre sulfonique  
PANI-EB émeraaldine base ;  
PANI-NDSA polyaniline / acide naphtalène disulfonique ;  
PANI/NDSA(d) polyaniline /acide naphtalene disulfonique (diethylethyl) ;  
PANI/NDSA(t) polyaniline /acide naphtalene disulfonique (toluène) ;  
PCI polymères conducteurs intrinsèques ;  
PMMA poly (methacrylate de méthyle) ;  
PNB pernigraniline base ;  
PPP poly (para-phénylène) ;  
PPS poly (para-phénylène sulfide) ;  
PPV poly (para-phénylènevinylène) ;  
  
PPy poly (pyrrole) ;  
  
PS poly (styrène) ;  
  
PT poly (thiophène) ;  
PTSA acide p-toluène sulfonique ;  
PTV poly (para-thiénylènevinylène) ;  
  
PVC poly (chlorure de vinyle) ;  
  
S/cm semence/centimètre ;  
  
Tg température de transition vitreuse ;  
  
 $\Delta V$  différence de potentiel ;  
  
UV Proche IR spectroscopie ultraviolet-visible -proche infra rouge ;  
  
 $\sigma$  conductivité électrique.

## 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. D'après ça nous avons synthétisé La PANI-NDSA 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 naphthalène disulfonique comme agent plast-dopant à l'interface de deux solvants nom miscibles, l'un est l'eau et l'autre est un solvant organique apolaire (toluène et le diéthyl éther). Une étude détaillée s'est faite sur les différentes modifications engendrées par le dopage. Les polymères élaborés ont subit des caractérisations par : FTIR, DSC, ATG, UV-PIR et des mesures électriques effectuées pour le complexe PANI-NDSA.

## ABSTRACT

The polymers conductors take a big soared this last decade, their electric and structural properties were investigated at the end of the seventies. We are synthesized the PANI-NDSA through the chemical oxidation of aniline using  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as an oxide and the NDSA as a plast-dopant, by interfacial polymerization in the presence of apolar solvents (toluene and diéthyl ether). This study has been done on a several modification generated by the doping. The elaborated polymers are characterized by: FTIR, DSC, ATG, and UV-PIR the electric measurement is only used for the complex PANI-NDSA.

## المخلص

عرفت المواد المبلمرة الناقله تطورا كبيرا في العشريه الأخيرة . حيث تمت دراسة خصائصها التركيبية منذ السبعينات . في هذا العمل تم تحضير متعدد الانيلين الحمضي عن طريق أكسدة الانيلين بواسطة حمض النافطالان ثنائي السلفون (NDSA) و كذا ثاني أكسيد الامونيوم  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  كمؤكسد بين وسطين غير متجانسين, أحدهما الماء و الآخر مذيب عضوي غير قطبي.

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

.UV-PIR, DSC, ATG, FTIR

# INTRODUCTION GENERALE

## *Introduction générale*

Les polymères organiques étaient connus par leurs caractères isolant. Or depuis les années 80, on sait notamment grâce aux travaux de MacDiarmid et ses collaborateurs [1] que de simples modifications sur des plastiques connus jusque là d'être les meilleurs isolants permettent d'avoir des plastiques conducteurs à un taux de conduction qui dépasse certains métaux tel que le cuivre.

Cette découverte a donné lieu en 2000 à l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan J Heeger G. MacDiarmid et Hi. Shirakawa car elle a ouvert la voie aux «Métaux Synthétiques».

Le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les poly-cycles aromatiques. Ces matériaux sont, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Face à la rareté et au coût élevé des matières premières composants les semi-conducteurs inorganiques, les polymères conducteurs électriques sont devenus de plus en plus attrayants. Leur facilité de mise en œuvre, leur légèreté et leur faible coût font d'eux de bons candidats pour des applications technologiques qui étaient réservés uniquement aux matériaux semi-conducteurs inorganiques.

Néanmoins, l'ascension fulgurante de ces polymères conducteurs et leur conquête de la part du marché des matériaux semi-conducteurs inorganiques est freinée par certains problèmes liés essentiellement à la maîtrise de leur mise en œuvre à l'échelle industrielle.

C'est sur ce type de problème que se sont focalisés les efforts de recherche au cours de ses deux dernières décennies. Cet axe de recherche s'intéresse à l'optimisation des méthodes de synthèse et de mise en œuvre de ces polymères afin d'assurer une conductivité intéressante ainsi que de bonnes propriétés structurales électriques et thermique.

Parmi les différents types de polymères conducteurs intrinsèques, la polyaniline est fortement étudiée du fait de sa stabilité thermique, de ces propriétés intéressantes, de sa facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère et de ses propriétés de conduction électronique élevées [2, 3]. Elle possède un énorme potentiel d'applications [4, 5] son procès d'habilité d'avoir des états, oxydé et réduit avec différentes couleurs et possibilité

à changer les caractéristiques physico-chimiques avec la température, la nature de dopant utilisé. 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 protonique chimique, la polymérisation interfaciale, la conductivité électrique, mécanisme de la polymérisation de et les applications potentielles de ce polymère conducteur.

Une Partie expérimentale : consiste la polymérisation chimique oxydative de l'aniline par la méthode interfaciale en présence de l'acide naphthalène disulfonique (NDSA) comme dopant de caractère plastifiant et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Cette synthèse est réalisée par l'utilisation de deux solvants aromatique (toluène) et aliphatique, (diéthylèther).

Les deux polymères synthétisés sont caractérisés par méthode spectroscopiques pour confirmer la structure (FTIR et UV-Proche-IR), les propriétés morphologiques thermiques (ATG et DSC), les propriétés morphologiques (MEB) et la conductivité électrique.

Enfin ce manuscrit termine par une conclusion générale.

---

[1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 16, 578, (1977).

[2] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Lett. 4, 491, (2004).

[3] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, Sens. Actuators B. Chem. 28, 173, (1995).

[4] M.S. Cho, S.Y. Park, J.Y. Hwang, H.J. Choi, Sci. Eng C, 24, 15, (2004).

[5] W. Graupner.; S. Roth.; Indistial Sci. Forum. 122, 229, (1993).

# Chapitre I

## Rappels bibliographiques

**I. Introduction :** les matières plastiques ou les polymères destinés à notre usage quotidien (PVC, PMMA, PS, ...) sont de bons isolants.

Ce caractère a limité certaines de leurs applications surtout lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques. Ainsi, il arrive très fréquemment que les composants électroniques, transportés dans des emballages plastiques, soient soumis à des décharges électrostatiques et se trouvent de ce fait altérés. [1].

Il est alors nécessaire de rendre ces plastiques conducteurs à une certaine limite, grâce à une propriété intrinsèque : on parle alors de polymères conducteurs intrinsèques (**PCI**). Ces formulations permettent d'obtenir un matériau de conductibilité électrique.

**II. Polymères conducteurs électroniques intrinsèques :** l'histoire de ces polymères commence au début des années 1970 en découvrant que le poly (nitrure de soufre) présentait à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal [2]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudia rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977 les chercheurs Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hi. Shirakawa [3] (lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000) découvrent qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du poly (acétylène) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteurs d'électrons.

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des polymères organiques alliant les propriétés électriques, magnétiques et optiques d'un métal aux propriétés mécaniques et de mise en œuvre des polymères conventionnels (PP, PMMA etc....) [1].

Leur principales familles sont regroupées dans la (**voir figure 1**) on y distingue :

- ✚ Les polymères polyéniques : comme le poly (acétylène) cis ou trans (PAC).
- ✚ Les polymères aromatiques : comme le poly (para-phénylène) (PPP).
- ✚ Les polymères aromatiques hétérocycliques comme le poly (thiophène) (PT) ou le poly (pyrrole) (PPy).
- ✚ Les polymères aromatiques contenant des hétéroatomes dans leur structure comme la poly (aniline) (PANI) ou le poly (para-phénylène sulfide) (PPS).



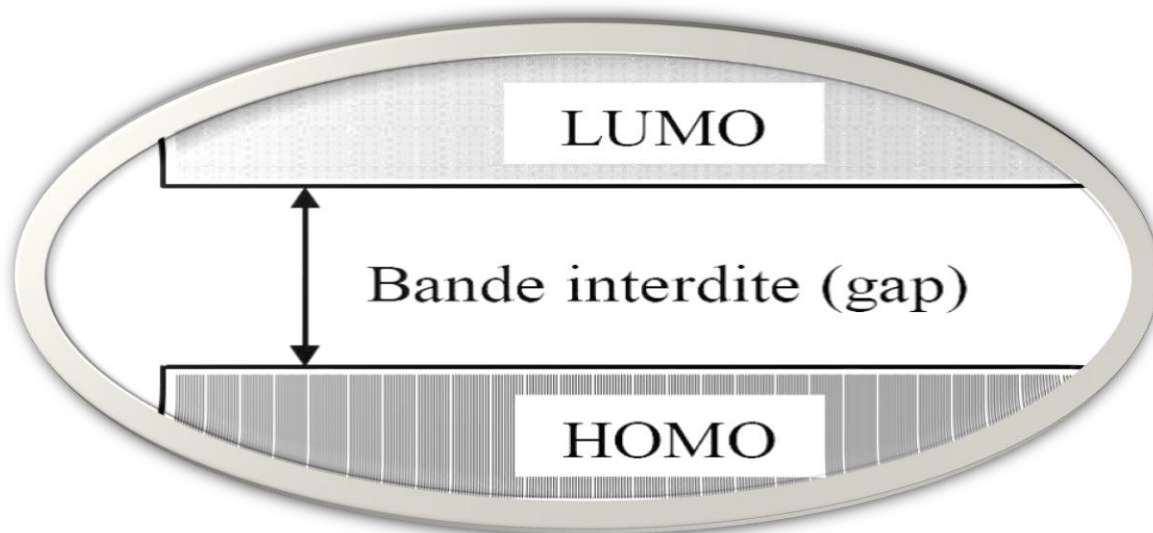


Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels ( $10^5 \text{ S. cm}^{-1}$  pour les meilleurs polymères conducteurs). [5, 6]

Les polymères peuvent être décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie :

- 1- La bande de valence, ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).
- 2- la bande de conduction, ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

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



**Figure 2 :** Structure de bandes des polymères conducteurs [7].

Le gap d'un polymère semi-conducteur est typiquement compris entre 1,5 et 3 eV. Ceci implique qu'un polymère conjugué absorbe (ou émet) la lumière dans le domaine du visible proche de IR.

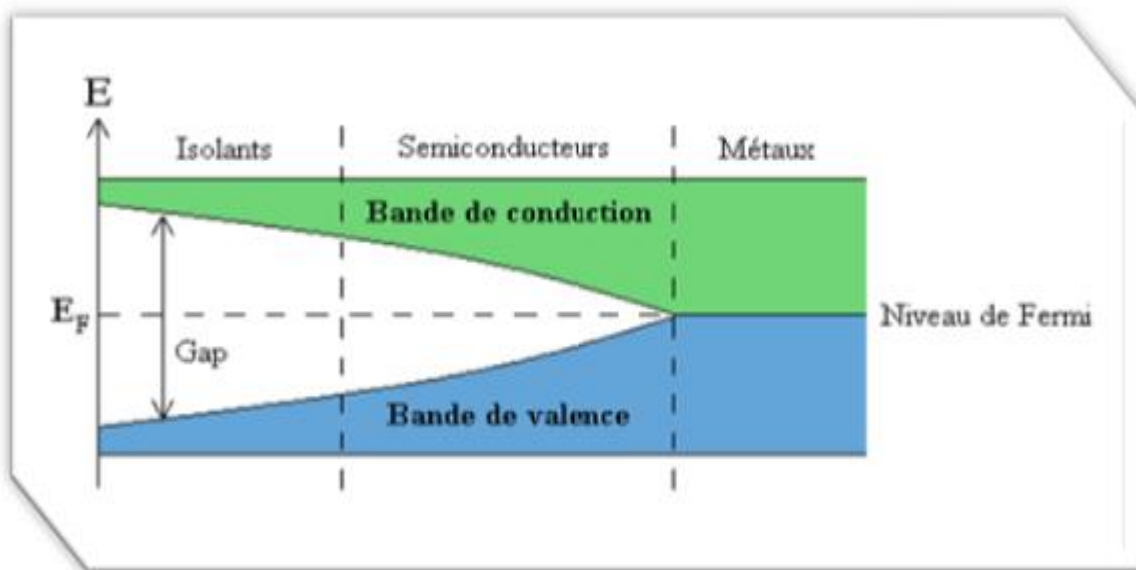
**II.1.2. Théorie des bandes :** afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique (figure 3), il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes.

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.

D'après la théorie des bandes [8], seuls les électrons excités dans la bande de conduction peuvent participer à la conduction électrique; pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction, il doit nécessairement franchir cette bande interdite. Or, à la température ambiante, peu d'électrons possèdent assez d'énergie pour subir cette transition. Il y aura donc une très faible conduction électrique.

Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situe à une énergie supérieure à 1 eV à la température ambiante. Dans ce cas, le passage de plusieurs électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est autorisé. Ce nombre important d'électrons libres sera responsable de la conduction observée dans les semi-conducteurs.



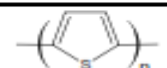
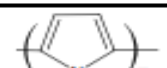
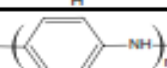
Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle.



**Figure 3:** Schéma des bandes de conduction des matériaux ; isolants, semi-conducteurs, conducteurs.

Dans cette classification, la plupart des polymères conjugués non dopés se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs.

Les valeurs gaps conductivités électrique des polymères conjugués les plus étudiés sont indiqués sur le **tableau 1** et la **figure 4**.

<i>Polymères</i>	<i>Famille de polymère</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Gap (eV)</i>	<i>Conductivité (S/cm)</i>
<i>Polyacétylène (PA)</i>	Polyènique		Trans-PA 1,4 - 1,5	$10^2 - 10^5$
<i>Polyparaphénylène (PPP)</i>	Aromatique		2,7	$10^2 - 10^4$
<i>Polythiophène (PT)</i>	Aromatique hétérocyclique		2,0 - 2,1	$10^1 - 10^3$
<i>Polypyrrole (PPy)</i>			3,2	$10^1 - 10^3$
<i>Polyaniline (PANI)</i>	<i>Aromatique hétéroatome</i>		<i>PANI-EB</i> 1,4	$1 - 10^2$

**Tableau 1 :** Structure chimique, le gap et la conductivité de certaines familles de Polymères conducteurs.

**II.2. Dopage des polymères  $\pi$ -conjugués :** on parle de « dopage » des polymères, par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques (classiques), même si, le processus chimique et le phénomène physique engendré sont très différents.

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou acceptuses (dopage de type p) dans le matériau par substitution des atomes d'origine.

Du fait la rigidité du réseau cristallin, le diagramme de bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé (**voir figure 5**).

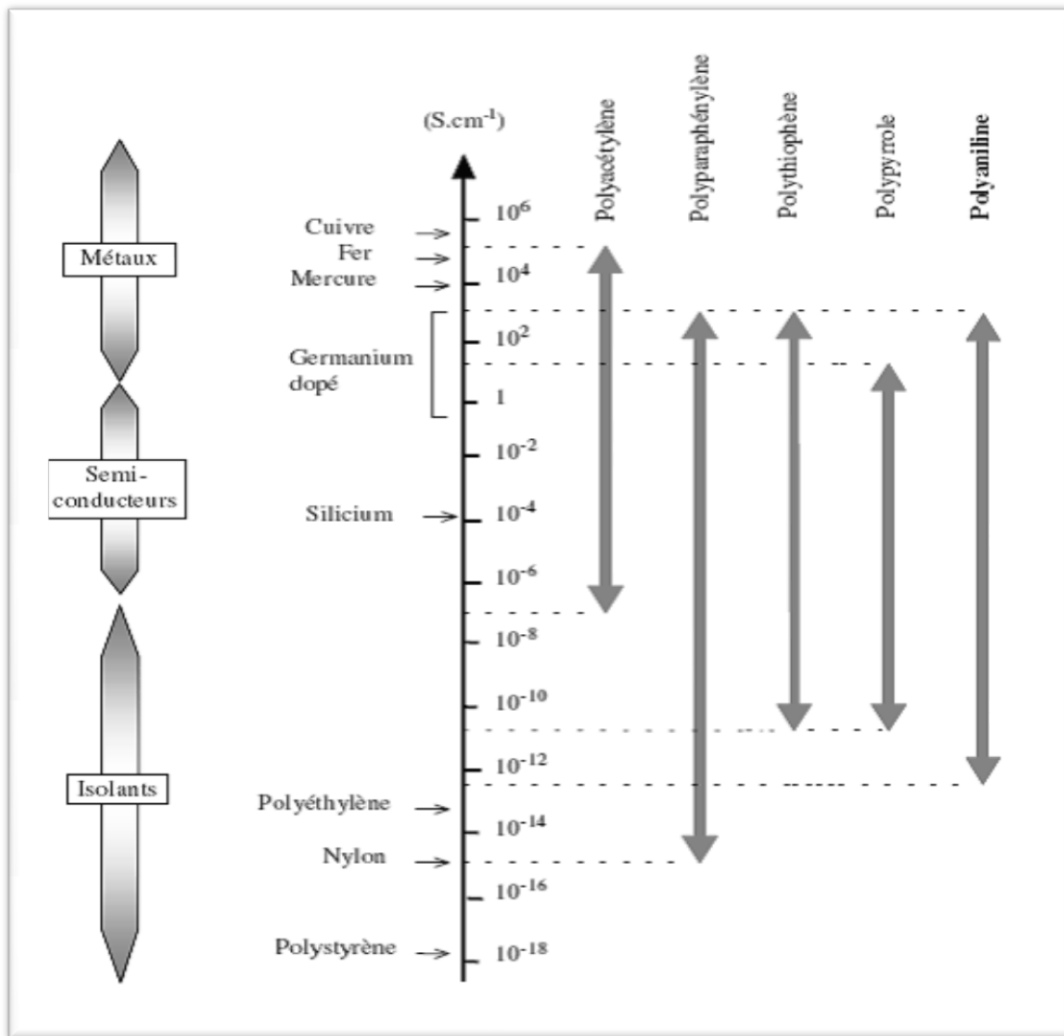


Figure 4 : Conductivités électriques des polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères [9].

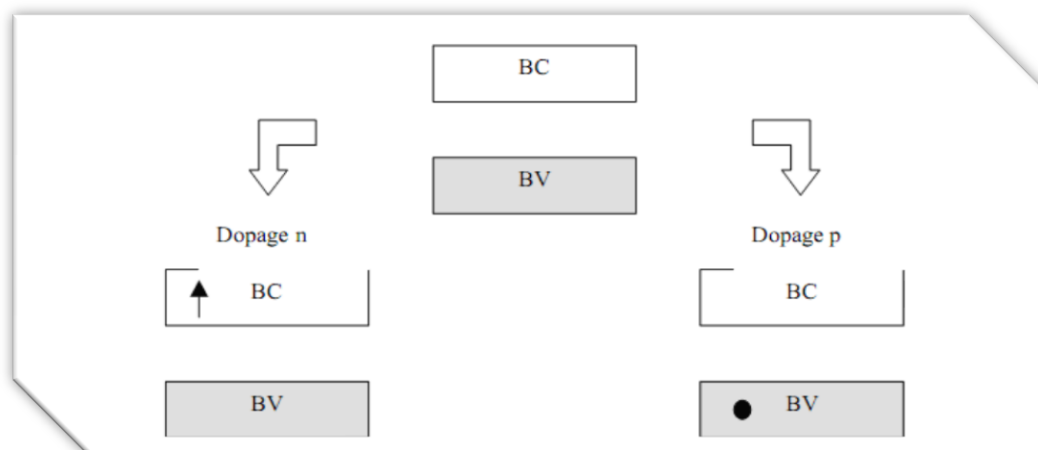


Figure 5 : dopage des semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères conducteurs est une réaction d'oxydoréduction du polymère qui peut être effectué soit par voie électrochimique, soit par exposition à des gaz, soit en solution contenant des espèces oxydantes (type p) ou réductrices (type n), (voir les figures 6 et 7).

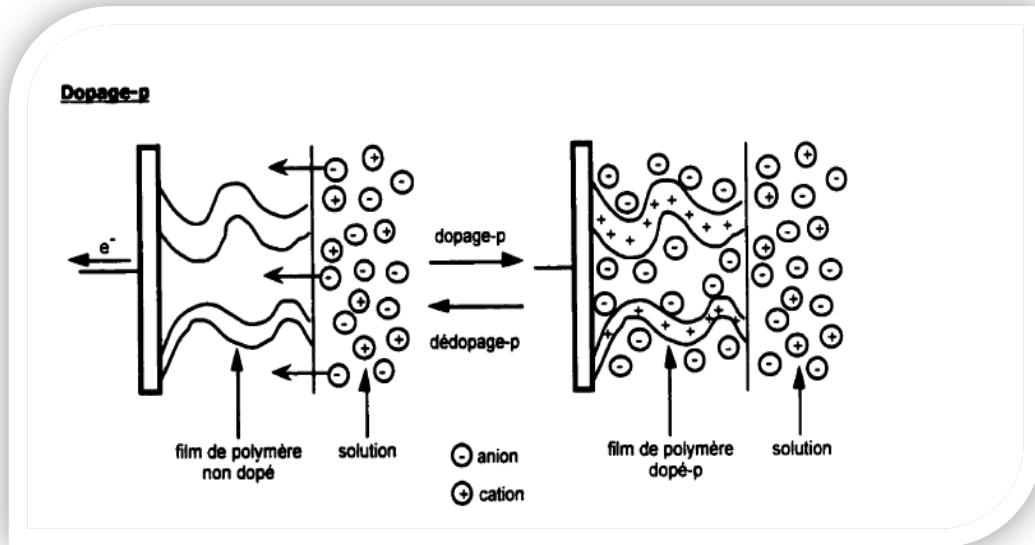


Figure 6 : présentation de dopage p.

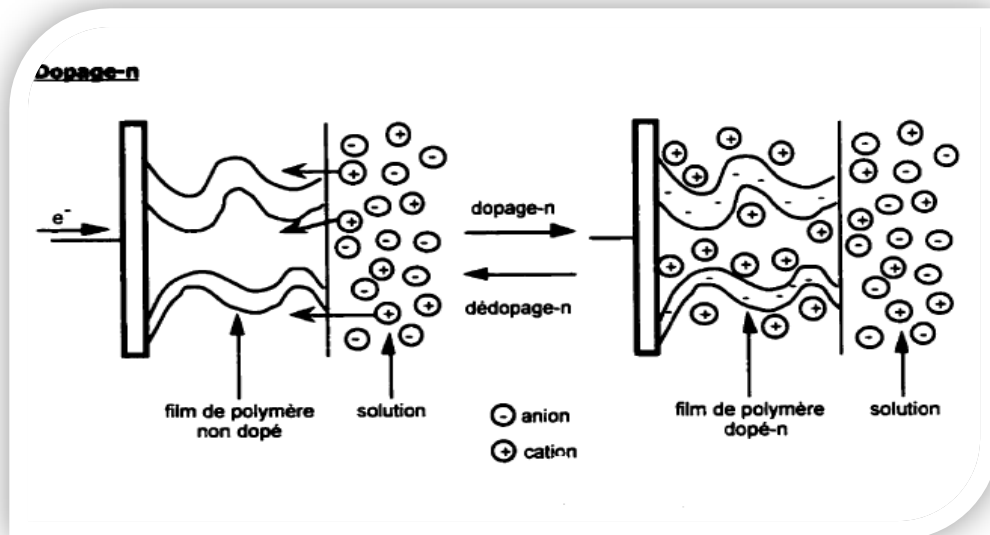
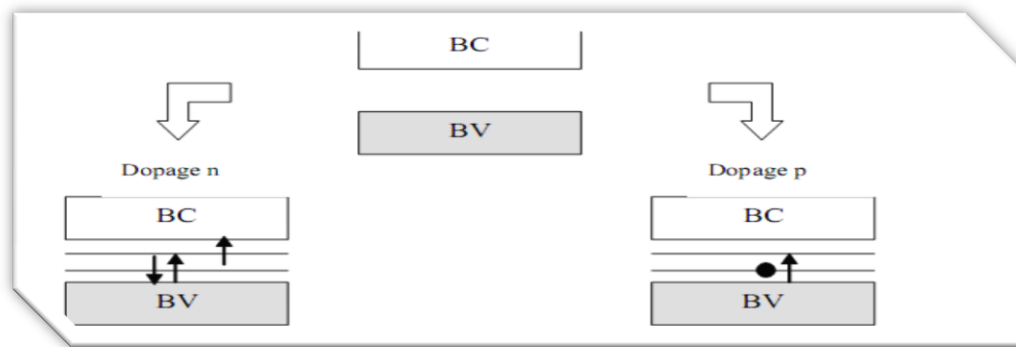


Figure 7: présentation de dopage n.

Lorsqu'une charge est introduite dans la chaîne du polymère, elle engendre une déformation de la chaîne due au fort couplage électron-phonon.

Du fait, la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Ils sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (**voir figure 8**).

Parallèlement le nombre d'état qui reste donne la bande de valence et la bande de conduction diminue pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué, la neutralité du système est assurée par l'insertion d'un contre ion au voisinage de la chaîne. Contrairement au dopage des semi-conducteurs classiques, celui-ci est réversible et facilement contrôlable.

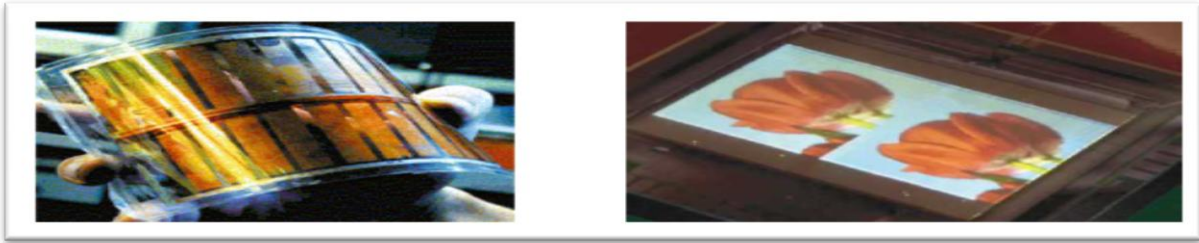


**Figure 8:** dopage des polymères conducteurs.

**II.3. Applications des polymères conducteurs :** les polymères conjugués dopés ou non se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes.

Ces dernières années, les applications des polymères  $\pi$ -conjugués notamment en électronique plastique sont de plus en plus nombreuses [10, 11] dans leurs états non dopé ou dopés (**voir tableau 2**).

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 (**voir figure9**) [12, 13], les transistors à effet de champ (OFET) [14, 15], les diodes électroluminescentes organiques (OLED), (**voir figure 10**) [16] notamment pour réaliser des écrans souples [17], ou comme matrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères [18, 19].



**Figure 9 :** cellules photovoltaïques souples. **Figure 10 :** écran polychrome tout polymère à base de OLED.

A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction électronique :

- ✚ En électronique plastique, ils constituent des circuits [20] et électrodes diverses (anodes transparentes dans les OLED [21], cathode dans les condensateurs électrolytiques) [22].
- ✚ 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 [23].

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, interrupteurs, détecteurs ne sont plus assurées par un dispositif mais par des molécules uniques [24, 25].

Applications à l'état conducteurs (dopé)	Applications utilisant le dopage/dédopage	Applications à l'état semi-conducteur (non dopé)
<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>

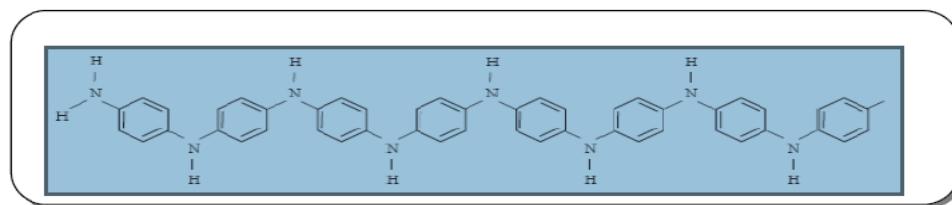
**Tableau 2:** Principales applications des polymères conducteurs.



### III. Cas particulier la polyaniline (PANI)

**III.1. Historique :** la polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, en effet son existence remonte à 176 ans ; depuis 1834, ou elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable [26]. En 1862, H.Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique [27], dans des conditions aqueuses acides, baptisé sous le nom de noir d'aniline. On peut citer de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillon en 1875 et Nietski en 1878 qui ont ajoutés d'autres travaux concernant la polyaniline.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 Willstatter et *al.* [28], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine (**voir figure 11**).

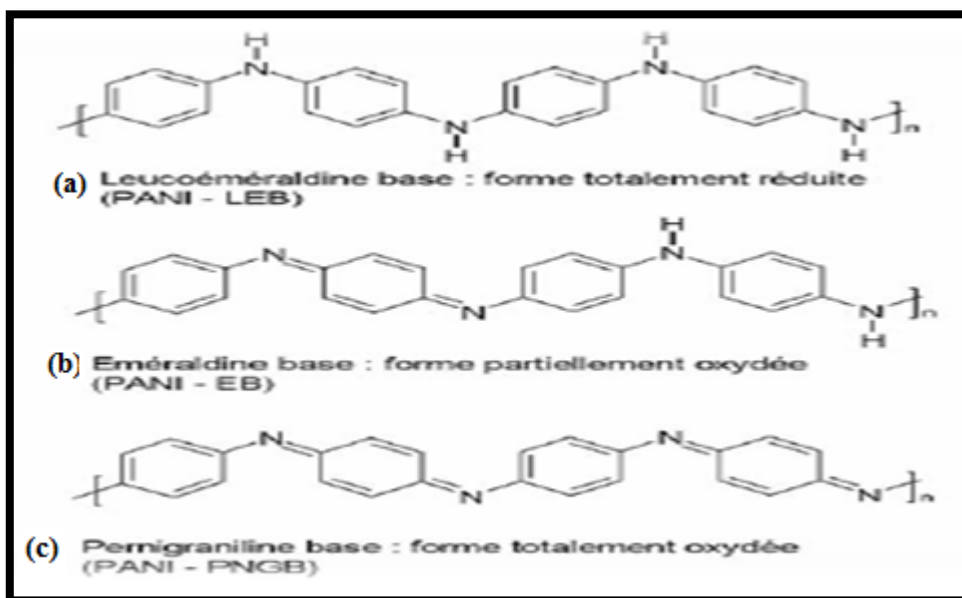


**Figure 11 :** structure de l'indamine.

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 [29].

**III.2. Généralités :** la PANI présente l'avantage d'avoir le monomère le plus peu coûteux, qui est essentiel pour la praticabilité commerciale, et des couleurs vives attirantes qui peuvent être changées à volonté. C'est dû à la présence des groupements -NH- chimiquement flexibles dans la chaîne du polymère, qui participe non seulement à la protonation/déprotonation mais contribuent également à la formation des bandes  $\pi$ .

En plus de la propriété d'être dopée classiquement, la polyaniline possède celle de pouvoir être «dopée» par un acide protonique (dopage acido-basique). Il en résulte une richesse de comportement et des propriétés tout à fait uniques qui font l'intérêt de ce polymère. Les trois principales formes de la PANI sont présentées sur la **figure 12** ci-dessous.



**Figure 12** : états d'oxydation de la polyaniline caractérisé par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) leucoéméraldine base, (b) éméraldine base, (c) pernigraniline base.

De ces trois formes, la PANI-EB (éméraldine base) est la forme la plus stable et largement la plus étudiée dans cette famille. La PANI-EB diffère sensiblement de leucoéméraldine base (LEB) et de la pernigraniline base (PNB) dans le sens où sa conductivité peut passer d'une valeur de  $10^{-10}$  S/cm jusqu'à 100 S/cm et plus, en opérant un dopage.

La chimie de la polyaniline tient compte de plusieurs itinéraires de la synthèse et du traitement. La synthèse de ce polymère peut largement être classée en tant que polymérisation oxydante électrochimique ou chimique. Ce dernier processus est d'une grande importance pour produire la polyaniline à une grande échelle. Plusieurs oxydants ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $KBrO_3/KBr$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  ...Etc.) ont été recommandés pour la synthèse de la polyaniline. Car les premiers acides les plus utilisés pour le dopage de la PANI étaient les acides minéraux comme l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [30], l'acide hydrofluorique (HF) [31], l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) [32]. 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 [33, 34].

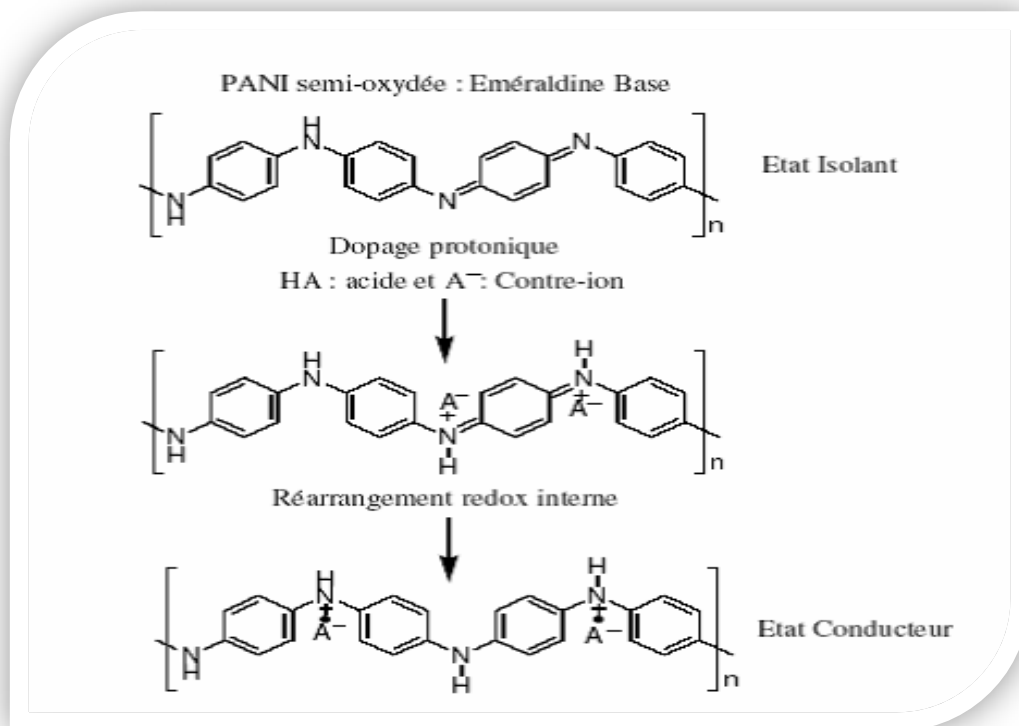
D'autres composés tels que :

- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique,) [35].
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [36, 37], acide méthane sulfonique (MeSA) [38], acide p-Toluène sulfonique (PTSA) [39], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [40].
- Les acides phtaliques [41].
- Les esters des acides phosphoriques [42, 43].

**III.3. Dopage de la polyaniline :** comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la polyaniline subit un dopage de type p. Mais le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ , grâce au dopage protonique du polymère où, seul le nombre des électrons des orbitales  $\pi$  impliqués dans la conjugaison, diminue.

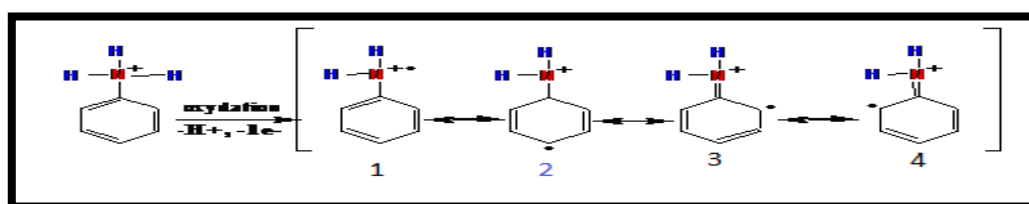
Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre l'éméraldine base conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'éméraldine sans modification de l'état d'oxydoréduction de la polyaniline. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI. Le schéma de dopage protonique de la PANI-EB est montré sur la **figure 13** [44].

Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzéniques. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères et s'accompagne également de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électro neutralité.



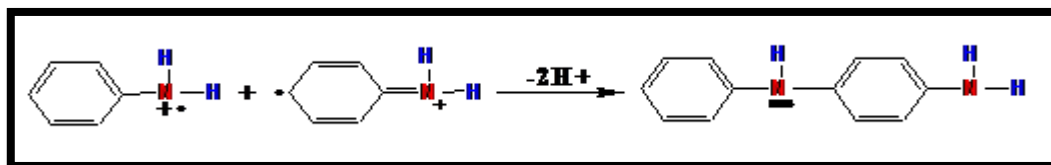
**Figure 13:** dopage protonique de la polyaniline (éméraldine base) [44].

**III.3.1. Mécanisme de polymérisation oxydante de la polyaniline:** le mécanisme de la réaction de polymérisation oxydante de la PANI était étudié par plusieurs auteurs [45,46]. La polymérisation de l'aniline est amorcée par oxydation de l'aniline protonée à un radical cation. Ce radical cation peut exister sous plusieurs formes de résonances (**figure 14**)



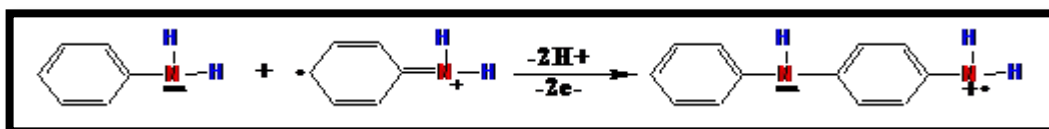
**Figure 14 :** formation d'un radical cation de l'aniline.

Dans l'étape de propagation deux mécanismes d'accouplement sont proposés. D'après la littérature; le mécanisme qui base sur un accouplement d'un radical cation (**figure 15 forme 1**) avec une autre forme de résonance d'aniline (**figure 16 forme 2**) et ce dernier est le plus probable. Ce mécanisme amène à la formation d'un dimère stable (**figure 15**) qui va être oxydé par la suite.



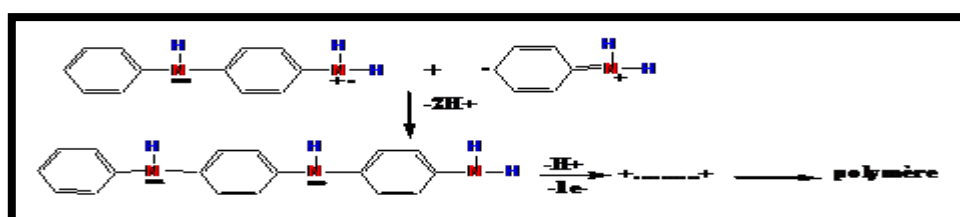
**Figure 15 :** couplage des deux radicaux cations (forme1).

Le deuxième mécanisme base sur la substitution électrophile d'accouplement d'une forme mésomère d'un radical cation avec une molécule d'aniline neutre (**figure 16**).



**Figure 16 :** couplage d'un radical cation avec une molécule neutre (forme2).

Dans la discussion de la propagation suivante, c'est le couplage d'un dimère à l'état de radical cation avec un motif radical cation ou avec un autre dimère à l'état radical cation (**figure 17**). A la fin de la réaction de propagation, on se retrouve avec une chaîne de polyaniline à l'état oxydé (leucoéméraldine).



**Figure 17 :** propagation de la chaîne de la polyaniline.

La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire de l'accouplement est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la réaction subit une oxydation allant jusqu'à la forme pernigraniline, comme schématiquement représenté (**figure 18**). L'excès d'aniline peut réduire la forme pernigraniline à la forme éméraldine en créant au même temps des radicaux cations d'aniline qui peuvent amorcer la croissance des nouvelles chaînes [47] (**figure 19**).

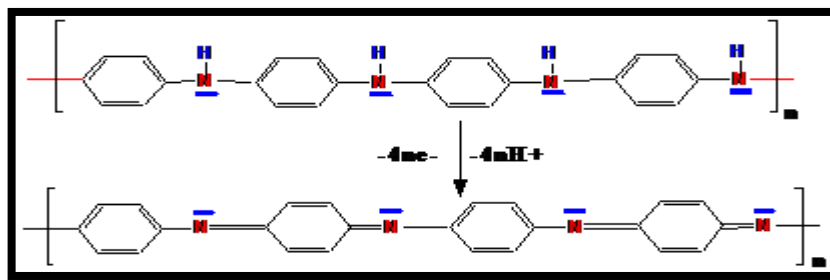


Figure 18 : oxydation de la forme leucoéméraldine base à la forme pernigraniline.

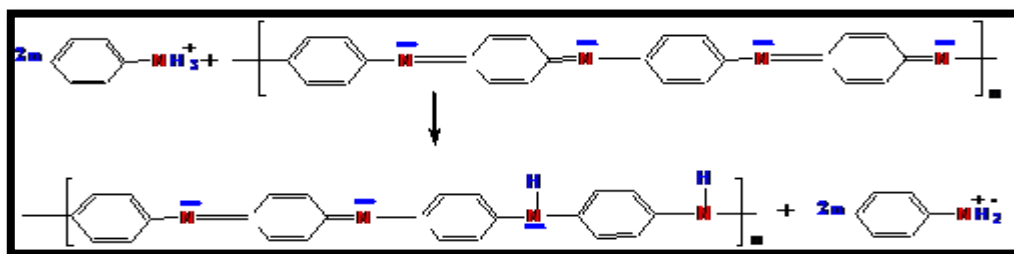


Figure 19 : propagation de la chaîne de polyaniline.

Le polymère est sous forme d'éméraldine base. En réalité, dans le milieu de réaction fortement acide, c'est la protonation de l'azote de l'imine qui aura lieu (**figure 20**).

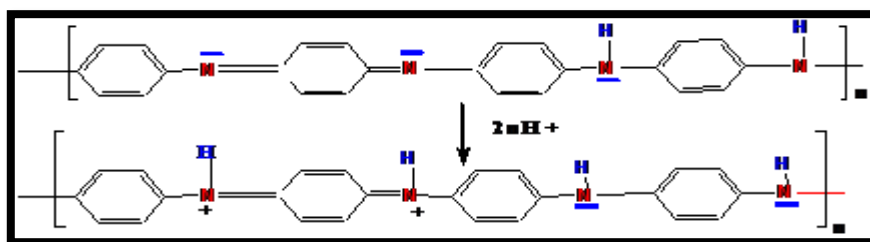
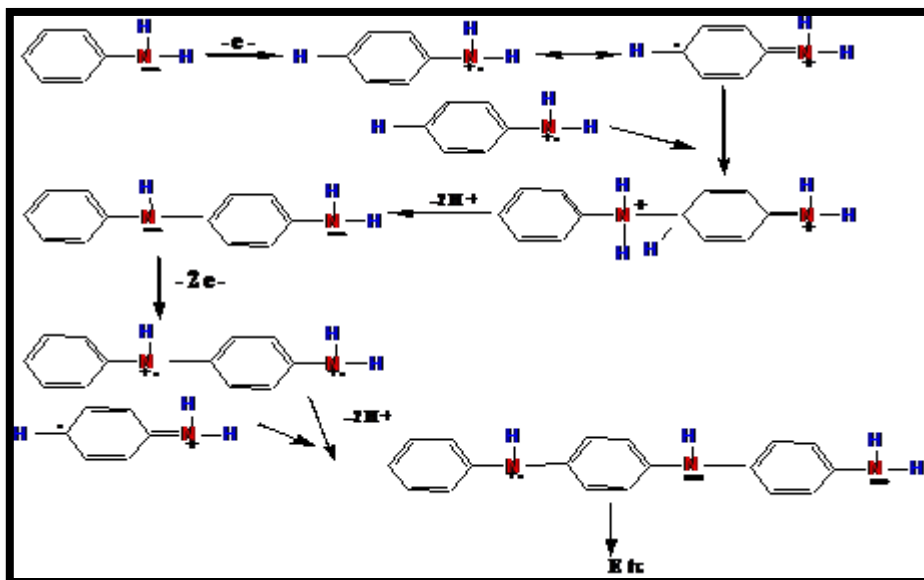


Figure 20 : protonation de la forme éméraldine base.

Un autre mécanisme engendre toute les étapes de réaction et confirme que le dopage s'effectue après formation de la forme éméraldine base (**figure 21**).



**Figure 21** : mécanisme de la polyaniline par polymérisation oxydative chimique.

Zou et Gregory [48] ont par ailleurs montré que la synthèse de l'éméraldine n'empêche pas l'apparition de défauts d'enchaînement menant à la formation de produits secondaires: (i) couplages tête- tête ou queue, menant respectivement à des séquences diphenylhydrazine ou benzidine; (ii) ; substitution non pas en para, mais en ortho ou en méta, menant à des ramifications ou à des réticulations.

Le nombre de ces défauts structuraux, de même que le degré de polymérisation et donc les tailles des chaînes, dépendent considérablement des conditions de synthèse. Ces caractéristiques influencent directement la longueur de conjugaison et effectuent bien entendu les propriétés ultérieures de conduction de l'éméraldine sel (**figure 22**).

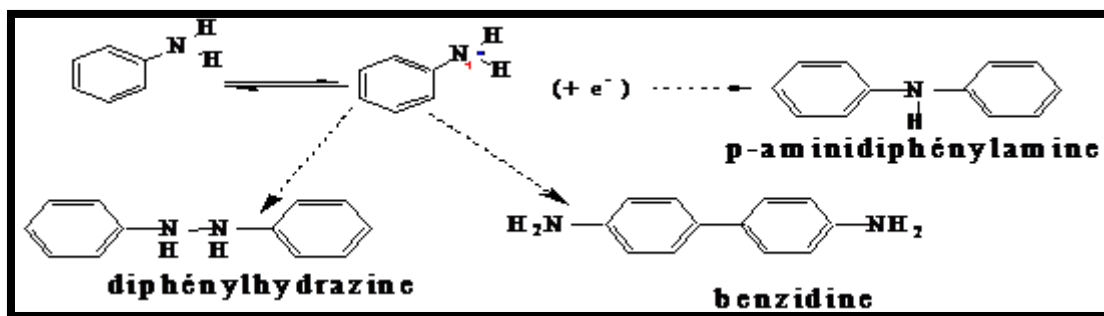


Figure 22 : synthèse chimique par voie oxydante de la polyaniline : oxydation du monomère.

**III.4. Quelques applications de la polyaniline :** la polyaniline est unique dans la famille des polymères conjugués [49] et la plus intensivement étudiée des polymères conducteurs en raison de ses applications commerciales potentielles.

Parmi ces applications on peut citer : [50]

- ✓ **Déclencheurs électromécaniques :** l'application d'un potentiel positif à l'électrode de polyaniline a comme conséquence l'intercalation des anions dans le réseau du polymère. Une telle intercalation est suivie de changements de volume qui peut être exploité pour la conception d'un capteur.
- ✓ **Miroirs et fenêtres électrochromiques :** l'application du potentiel électrochimique à une couche mince d'un polymère conducteur résulte en un changement significatif de la couleur. Un miroir électrochromique basé sur l'électrode de poly aniline d'une taille de  $1 \text{ cm}^2$  peut être changé de l'état transparent à l'état coloré, en 100 ms.
- ✓ **Boucliers électromagnétiques :** des polymères conducteurs peuvent également être appliqués pour l'armature électromagnétique dans la gamme des fréquences micro-ondes. Cette application exige des substances de conductivité élevée. La polyaniline et ses composites sont efficaces pour la protection des interférences électromagnétiques (IEM) dans la gamme des fréquences micro-ondes (200-2000 MHz) et les rayons-X (8-12 GHz).



- ✓ **Revêtements anticorrosion** : la polyaniline comme composant actif fournit la passivation de la surface de l'acier par la formation d'une couche d'oxyde du métal. L'efficacité de la polyaniline est beaucoup plus élevée en comparaison avec le zinc traditionnellement utilisé dans ces buts.
  
- ✓ **Diodes électroluminescentes** : L'OLED est un sandwich constitué par une anode transparente (constituée d'un film de polyaniline) et une cathode en métal des deux côtés de la couche d'émission active, basée sur le matériel luminescent organique ou le polymère conjugué. Quand la tension est appliquée au dispositif, des trous sont injectés dans l'anode et les charges électriques de la cathode se réunissent pour exciter l'électroluminescence.
  
- ✓ **Ultra capacitors** : ou supercapacitors sont les dispositifs électrochimiques basés sur deux électrodes idéalement polarisées et séparées par une membrane et un électrolyte. La polyaniline peut être efficacement employée comme électrode pour les supercapacitors dans 38 % d'acide sulfurique. Le mécanisme de l'accumulation de charge dans la poly aniline est un peu différent du carbone, en raison de la combinaison de la polarisation électrostatique avec les transformations redox de l'électrode de polyaniline.
  
- ✓ **Détecteurs et dispositifs intelligents** : ces utilisations se basent sur la forte influence de l'environnement (pH, température, différence de potentiel, humidité, molécules en interaction) sur les propriétés de la PANI.

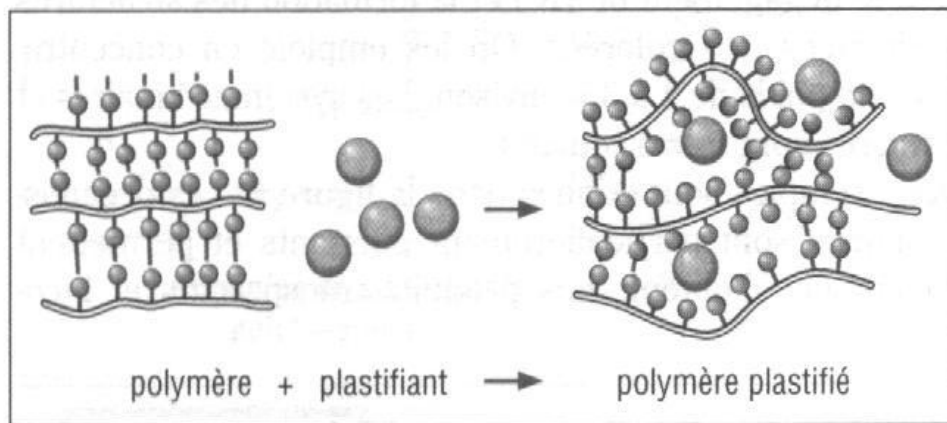
#### IV. Les adjuvants :

**IV.1. définition** : les adjuvants sont des produits en général organiques, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple plastifiants) ou chimiques (par exemple stabilisants) Quelque soit le type d'adjuvant, on est amené à prendre en considération les critères suivants :

- performances propres;
- compatibilité avec la mise en œuvre (thermo-stabilité);
- compatible avec l'usage (ex : non-toxicité) ;
- tenue à long terme Exemple : le PVC

- PVC rigide non plastifié : température de fragilité : 0°C
- PVC plastifié : température de fragilité : - 5 à - 60°C selon la nature et la concentration du plastifiant.

**IV.1.1. Les plastifiants** : un plastifiant est une molécule, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler.



**Figure 23** : *plastification d'un polymère.*

Un plastifiant idéal est :

- compatible avec la matrice polymère, pour éviter le phénomène de migration ;
- peu volatil (il présente une faible tension de vapeur pour être peu sensible à l'évaporation) pour être permanent ;
- difficilement extractible par les liquides (eau, solvants...) qui seront en contact avec le matériau plastifié ;
- performant vis-à-vis de certaines propriétés [souplesse (au détriment de la rigidité), tenue chimique (éviter l'oxydation), aux chocs, au froid, à la chaleur, résistivité électrique, etc.] ;

Voici, dans ce tableau, la désignation des plastifiants les plus couramment (industrialisés) rencontrés :

plastifiants	abréviation	effet plastifiant	perte par évaporation
phtalate dibutyle	DBP	++++	++++
phtalate dioctyle	DIOP	+++	+++
phtalate didécyle	DIDP	++	+
adipate dioctyle	DIOA	++++	+++
sebaçate dioctyle	DOS	+++	++
phosphate trioctyle	TCP	+	+
polyesters aliphatiques	*	+	0
paraffines chlorées	*	- (1)	0

(1) Les paraffines chlorées sont des plastifiants secondaires toujours utilisées en combinaison avec un plastifiant primaire, par exemple DIOP.

**Tableau 3 :** les plastifiants les plus utilisés dans l'industrie

**IV.1.2. Utilisation des acides sulfoniques comme dopant de la polyaniline :** les acides sulfoniques commercialisés sont une classe d'acides organiques de formule chimique  $RSO_3H$  où R est une chaîne organique.

Les propriétés chimiques des acides sulfoniques sont similaires à celles des acides carboxyliques et des carboxylates correspondants, mais ils sont généralement plus fort que les acides carboxyliques correspondants ;

- Ils ont la propriété originale de se lier par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène) aux structures. Pour cette raison, la plupart des teintures lavables sont des acides sulfoniques (ou contiennent un groupement fonctionnel hydrophile sulfonyle –  $HSO_3^-$ ).
- Ils sont également utilisés comme catalyseurs ou intermédiaires réactionnels dans la fabrication d'un grand nombre de composés organiques .
- Leurs sels (sulfonates) sont très utilisés comme détergents .
- Ils entrent dans la composition de biocides (antibactériens...) [51].

L'utilisation des acides organiques dans le dopage in situ de la polyaniline par acide naphthalène sulfonique ( $\alpha$ -NSA et  $\beta$ -NSA) et le 1-5, acide naphthalène de disulfonique a prouvé des bonnes propriétés thermiques structurales et électriques [52].

**References Bibliographiques :**

- [1] J-C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, E 1860, 1, (2002).
- [2] Walatka, M.M. Labes, Phys. Rev. Lett, 31, 1139, (1973).
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 16, 578, (1977).
- [4] S. Roth. One-Dimensional Metals. VCH, 1995.
- [5] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, et al., Journal of Chemical Physics 69, 5098 (1978).
- [6] H. Shirakawa, Yu-Xi-Zhang, T. Okuda, et al., Synthetic Metals 65, 93, (1994).
- [7] S. Panozzo. Etude des propriétés électroniques de nouveaux composants organiques électroluminescents. Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2003).
- [8] Payerne Renaud, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I Sciences & Géographie, (2004).
- [9] F. Arnaud, Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (2003).
- [10] S. R. Forrest, Nature, 428, 911, (2004).
- [11] M. Angelopoulos, IBM J. Res. & Dev., 45, 57, (2001).
- [12] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, P. Bell Labs Tech. J., 10, 87, (2005).
- [13] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. ProFunct. Mat., 15, 1547, (2005).
- [14] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, Adv. Materials Today, 7, 20, (2004).
- [15] H. Sirringhaus, Adv. Mater, 17, 2411, (2005).
- [16] P. Destruel, P. Jolinat, Diodes électroluminescentes organiques (OLED), Techniques de l'ingénieur, IN25, (2005).
- [17] J. Cornil, D. Beljonne, R. Lazzaroni, Écrans d'affichage enroulables, Techniques de l'ingénieur, IN22, (2005).
- [18] M. D. McGehee, A. J. Heeger, Adv. Mater, 12, 1655, (2000).
- [19] I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, Recent advances, Materials Today, 7, 28, (2004).
- [20] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Sirringhaus, MRS Bull, 28, (2003).

- [21] L. Akcelrud, Electroluminescent polymères, Prog. Polym. Sci, 28, 875, (2003).
- [22] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, Synth. Met, 102, 973, (1999).
- [23] En Europe deux comagnies développent et commercialisent des produits à base de PANI: PANIPLAST ([www.paniplast.com](http://www.paniplast.com)) et PANIPOL ([www.panipol.com](http://www.panipol.com)).
- [24] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, Nature, 408, 541, (2000).
- [25] G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, J. Mater. Chem, 14, 542, (2004).
- [26] A.G.Macdiamid, J.C, Chiang, A.F.Richter, In Conducting Polymers: Special Application, Ed L.Alcacer, Portugal, 105, (1984).
- [27] H.Letheby, J. Soc.Chem, 15, 161, (1862).
- [28] Willstatter, Moore, Ber, J.Chem, Educ, 40, 2665, (1907).
- [29] S. Carayon, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 198, (2005).
- [30] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J Heeger, P. Smith, Synthetic Metals, 26, 383, (1988).
- [31] M. Łapkowski, Synthetic Metals, 35, 169, (1990).
- [32] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, Synthetic Metals, 101,752, (1999).
- [33] J. Stejskal, I. Spurina, Polyaniline: Pure Appl.Chem, 77, 815, (2005).
- [34] J. Stejskal, R. G. Gilbert, polyaniline: Pure Appl.Chem, 74, 857, (2002).
- [35] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, Materials Chemistry and Physics, 89, 1, (2005).
- [36] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, Synthetic Metals, 68, 207, (1995).
- [37] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, Synthetic Metals, 84, 585, (1997).
- [38] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals, 69,171, (1995).
- [39] V. I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, Synthetic Metals, 156, 1368,(2006).
- [40] Y. Cao, A. J. Heeger, Synthetic Metals, 52,193, (1992).
- [41] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, Synthetic Metals, 114, 125 (2000).
- [42] A. Pron, J-E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska, 57, 3520, (1993).
- [43] A. Proń, W. Łuzny, J. Laska, Synthetic Metals, 80, 191, (1996).

- [44] F. Arnaud, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1 Sciences & Géographie 131, (2003).
- [45] M. Breitenbach, K.H. Heckner, J. Electroanal. Chem, 43, 267, (1973).
- [46] (a) G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, J. Electroanal. Chem, 239, 387, (1988).
- (b) M. Takakubo, Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline, Synth. Met., 33, 19, (1989).
- [47] S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Synth. Met, 711, 41, (1991).
- [48] K. Tzou, R. V. Gregory, Synth. Met, 47, 267, (1992).
- [49] J. Huang, R. B. Kaner, J. Am. Chem. Soc. 126, 851,(2004).
- [50] www.techinf.com, Future Technology Information Centre Inc (2006).
- [51] Senning, Alexander, Dictionnaire Elsevier de chemoetymology, Elsevier, 30, ISBN 978-0-444-52239-9 , ( 2007).
- [52] Z. Zhang, Z. Wei, L. Zhang, M. Wan, Acta Materialia 53 ,1373, (2005).

# Chapitre II

## synthèse et caractérisation de la PAN-INDSA



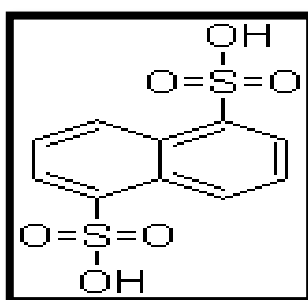
**I. Introduction :** des différentes façons de produire la PANI on été démontrées, y compris la synthèse de polymérisation par voix chimique, électrochimique, par plasma, et le modèle enzymatique et un certain nombre d'autres méthodes spéciales. La polymérisation chimique est de nouveau subdivisée dans l'hétéro-phase, la solution, la sélection interfaciale... etc.

Parmi ces méthodes nous intéressons à synthétisé la PANI par voix interfacial en présence d'un plast-dopant.

La polymérisation interfaciale s'effectue dans les interfaces de deux solvants non-miscibles, la polyaniline a été synthétisée par cette technique, en utilisant un mélange de deux solvants comme l'eau et le chloroforme en présence de plusieurs dopants protonique. La réaction est amorcée par un oxydant comme l'APS,  $H_2O_2$ . Le produit final est isolé par centrifugation [1,2] (dans notre cas le produit final est semis à une simple décantation).

## II. Présentation des réactifs utilisés

- ✚ **L'acide Armstrong** (naphtalène-1,5-disulfonique NDSA, voir figure 24) est un acide fort ( $pK_a = -0,6$ ). Il a été nommé par le chimiste britannique Henry Armstrong Edward . le NDSA est parfois utilisé comme un divalent contre-ion pour former des sels de base composés de médicaments, un tel sel est appelé sel naphtalène disulfonate [3].



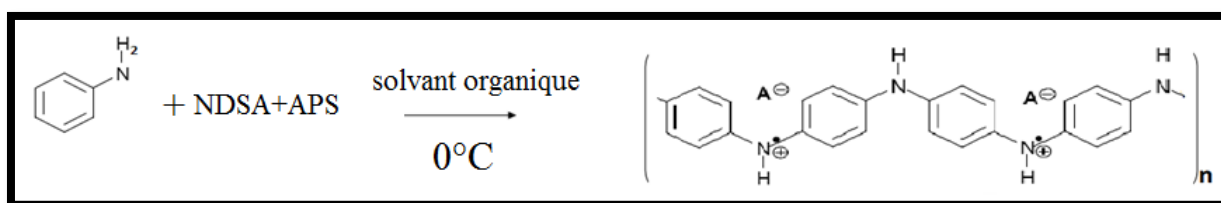
**Figure 24:** la structure moléculaire de l'acide naphtalène-1,5-disulfonique.

- ✚ **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  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . C'est un oxydant très puissant et un initiateur de radicaux dans la polymérisation radicalaire. Ce produit étant dissous dans l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , il est utilisé pour nettoyer les verreries de laboratoire comme alternative sans métal aux bains d'acide chromique.

### III. Préparation de la PANI-NDSA

La PANI-NDSA a été synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ), comme oxydant et une solution diluée d'NDSA comme agent dopant (**figure 25**).



**Figure 25:** Préparation de la PANI-NDSA.

#### III.1. Préparation de l'émeraude sel (PANI-NDSA)

Le protocole agit de synthétiser la polyaniline interfaciale (les solvants organiques utilisées sont des solvants apolaires) pour 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Le dopant utilisé est l'acide naphthalène disulfonique hygroscopique ( $\text{NDSA}(\text{H}_2\text{O})_4$ ). C'est un dopant alliant des propriétés dopantes et plastifiantes, leur utilisation confère à notre polymère obtenu des meilleures propriétés morphologique (flexibilité) et électrique.

#### III.2. Description de l'expérience

Dans un ballon tricol on introduit 1ml d'aniline avec 10 ml de solvant organique (toluène à la première expérience et le diéthyl éther à la deuxième), on laisse la solution sous agitation pendant 5min, après on ajoute 2,37g de NDSA dissoute dans 10 ml d'eau.

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 ces solutions 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).

Après 10 min on constate l'apparition d'une couleur bleu qui se transforme petit à petit à une couleur verte.

A la fin, on laisse les solutions dans des béchers pendant 2 jours pour assurer un dopage maximal en pleine solution acidifiée. Les poudres sont obtenues par simple filtration, avec lavage par l'eau distillé jusqu'à un pH neutre. A la fin, on sèche les produits dans l'étuve pendant 4 jours à (T= 85°C).

Les produits obtenus, sont caractérisés 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  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses sont effectuées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type « Thermo- Nicolet équipé d'un détecteur DTGM KBr [4, 5].

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-NDSA et de l'NDSA sont illustrés aux (**figures 26 et 27**).

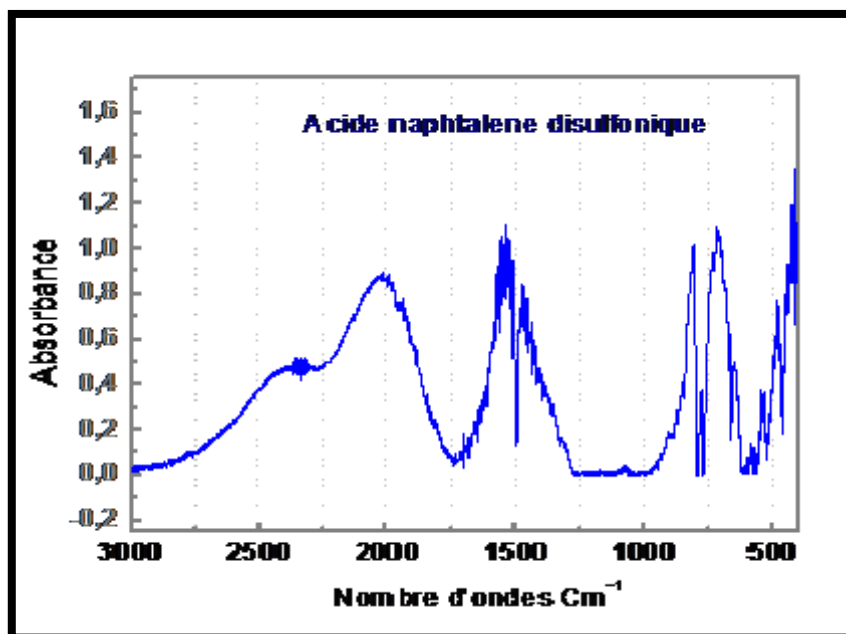


Figure 26 : spectre infrarouge de NDSA.

Le spectre IR de NDSA confirme la présence de :

- ✚ Des bandes situent entre 500 et 610  $\text{cm}^{-1}$ , présentent clairement la fonction sulfonique  $\text{SO}_2$  ;
- ✚ Le pic 706  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence de naphthalène 1,5 substitué [6] ;
- ✚ Vers 800 à 900  $\text{cm}^{-1}$  deux pics voisins intenses montrent les déformations **C-H** hors du plan reliée aux noyaux aromatiques ;
- ✚ Les bandes entre 1342 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations asymétrique et symétrique de la liaison **S=O** ;
- ✚ Un grand pic entre 1575 et 1625  $\text{cm}^{-1}$  concorde à la vibration de la liaison **C=C** conjugué avec un phényle ;
- ✚ Une bande de l'ordre de 2400  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de **R-SO<sub>2</sub>OH** ;
- ✚ La présence de l'eau est confirmée par la vibration **O-H** lie, trouvée dans la gamme de 2500-3300  $\text{cm}^{-1}$  ;
- ✚ En fin, des vibrations qui coïncident avec les liaisons **C-H** dans un intervalle de bande de 3030  $\text{cm}^{-1}$  jusqu'à 3080  $\text{cm}^{-1}$  pour des composés homocycliques aromatiques.

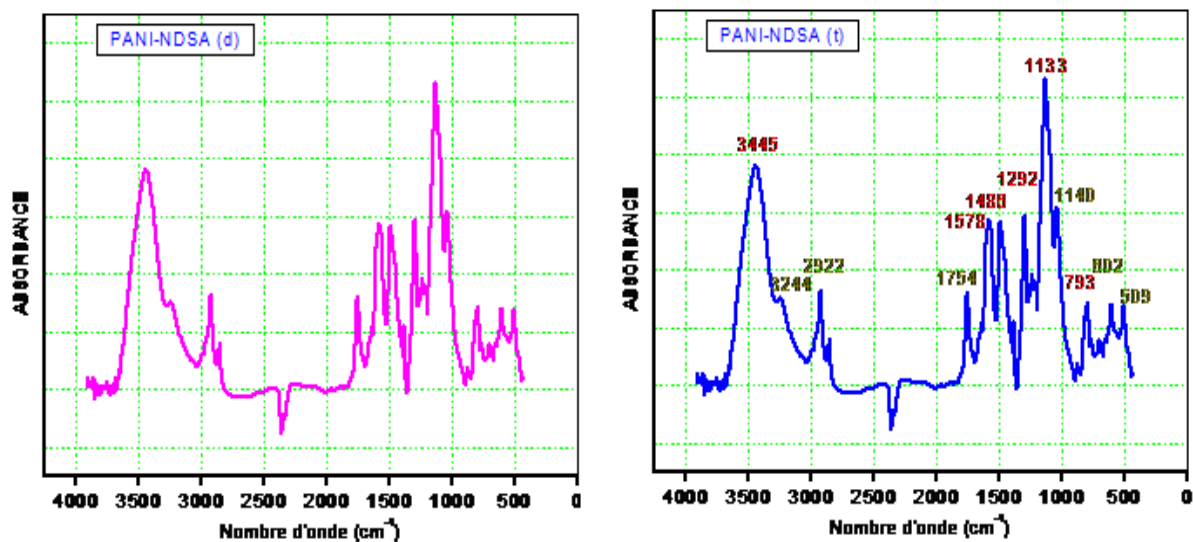


Figure 27 : spectres infrarouges de la PANI-NDSA(t) et PANI-NDSA(d).

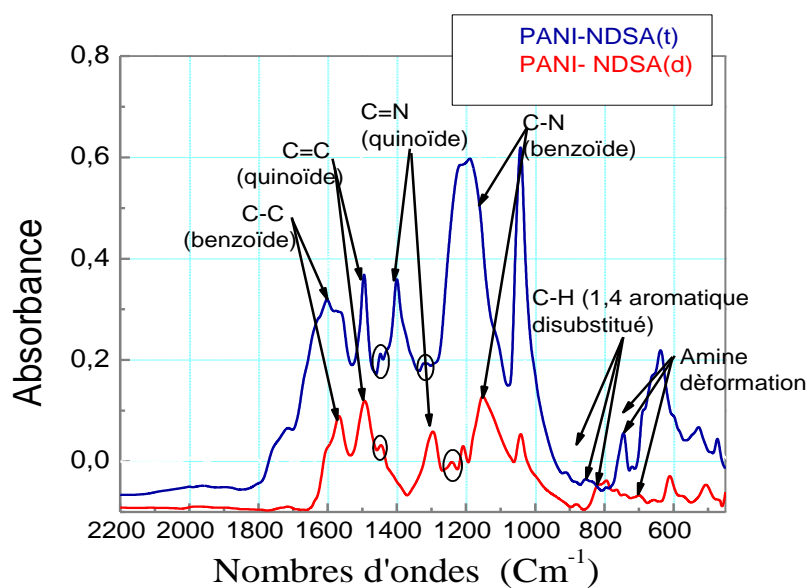


Figure 28 : superposition des spectres infrarouges de la PANI-NDSA(t) et PANI-NDSA(d).

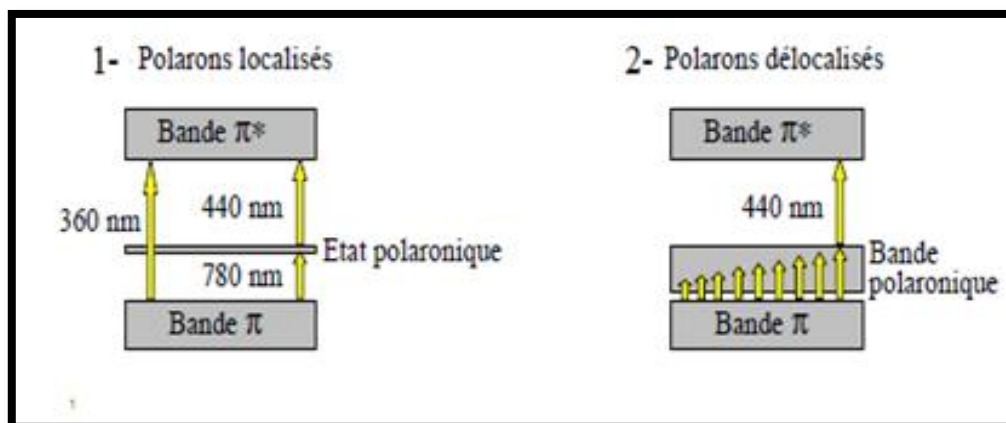
Les spectres FTIR (**Figure 27-28**) représentent les bandes caractéristiques de la PANI éméraldine sel

- ✚ Le pic  $706\text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence du naphthalène 1,5 substitué [6] ;
- ✚ les déformations **C-H** hors du plan sont confirmées d'une bande de  $800\text{ à }900\text{ cm}^{-1}$  (reliées aux noyaux aromatiques p-substitués) ;

- ✚ Une bande intense apparaît à  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est caractéristique de l'éméraldine sel protoné dans un milieu acide et indique une délocalisation électronique [4, 5] ;
- ✚ La bande située entre  $1230\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  présente la conformation de la fonction aryle  $(\text{SO}_3^-)\text{M}^+$  ;
- ✚ Les deux bandes intenses à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons  $(\text{C}=\text{N})$  des cycles quinoïde et  $(\text{C}-\text{N})$  des cycles benzoïde. Ces deux raies donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline;
- ✚ La bande entre  $1400$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  présente une liaison de vibration asymétrique de la liaison  $\text{S}=\text{O}$  ;
- ✚ Les vibrations d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  à l'intérieur du cycle absorbent entre  $1450\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux groupements quinoïde ;
- ✚ La bande située à  $1610\text{ cm}^{-1}$  est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde. Celle qui apparaît vers  $1144\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $(\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q})$  formé lors de la protonation de la PANI. Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine sel ;
- ✚ La bande vers  $3420\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la bande  $\text{N}-\text{H}$  et  $\text{O}-\text{H}$  lié.

**V. Etude spectroscopique de la structure électronique par le spectre d'absorption UV-Visible-Proche Infra Rouge:** 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. 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 29**.

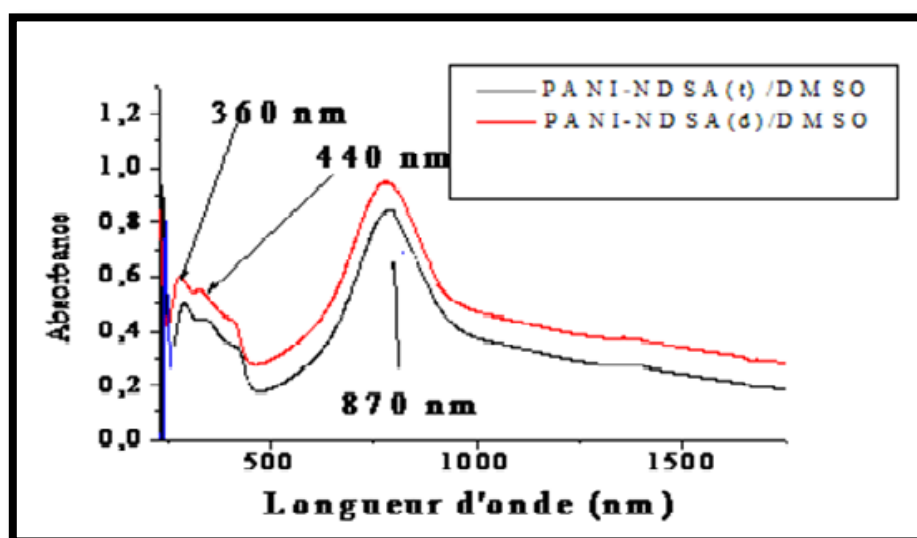


**Figure 29:** structure de bande de PANI-CSA dans les cas (1) polarons localisés et (2) délocalisés.

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/diméthylsulfoxyde (DMSO) à faible concentration (0.5g/L). Après filtration sur un filtre Phenex PTE (0.45  $\mu\text{m}$ ), les fractions solubles des deux échantillons de PANI-dopée sont placées dans des cuvettes de 1cm en quartz.

### V.1. Interprétation des résultats



**Figure 30 :** le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-NDSA(t) PANI-NDSA(d)

Les spectres UV-PIR montre clairement l'apparition des bandes vers à 360- 440 nm et 870 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 [7, 8]. Elles correspondent aux transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  (bande à 360 nm),  $\pi$ -polaron (bande à 440 nm) et polaron- $\pi^*$  (bande large à 780 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

Les thermogrammes (**figures 31,32 et 33**), donnent la variation de perte de masse de NDSA et la PANI-NDSA dans les deux cas étudiés (PANI-NDSA(t) et PANI-NDSA(d)) en fonction de la température.

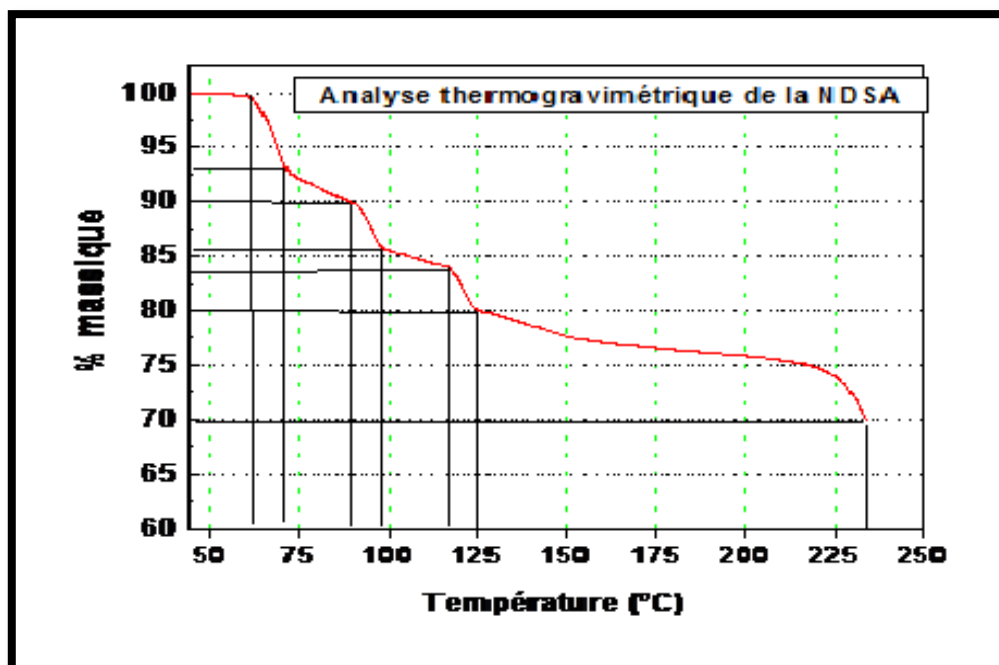
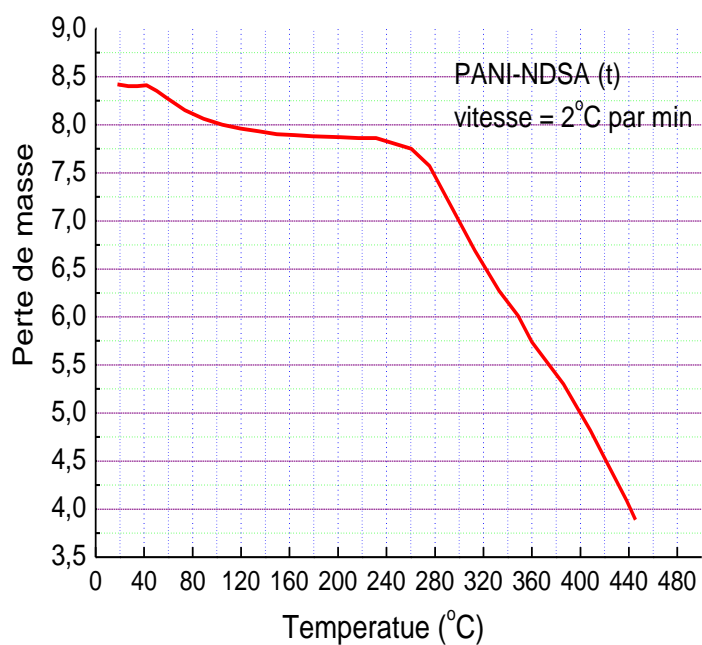
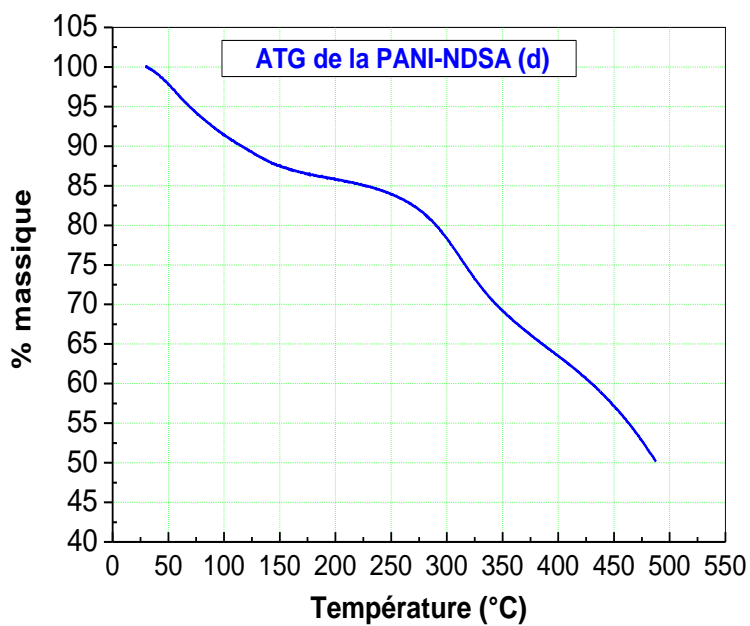


Figure 31 : Thermogramme d'ATG de NDSA à 2min/°C.





**Figure 32 :** thermogramme d'ATG de la PANI-NDSA(t) à 2min/°C.



**Figure 33 :** thermogramme d'ATG de la PANI-NDSA(d) à 2min/°C.

Les résultats obtenus sont résumé dans le **tableau 4**.

<i>Figure</i>	<i>matériau</i>	<i>Etape</i>	<i>Plage de température (°C)</i>	<i>Perte de masse calculée %</i>
32	PANI-NDSA(t)	1	40-104	2,37
		2	104-275	9,50
		3	275-423	39,10
33	PANI-NDSA(d)	1	29-150	12,0
		2	150-250	3,53
		3	250-500	33,97
31	NDSA(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	1	62-70	6,48
		2	70-90	2,8
		3	90-97	4,3
		4	97-115	2,2
		5	115-125	3,5
		6	125-232	10

**Tableau 4:** *variation de perte de masse de la PANI-NDSA en fonction de la température.*

Le Thermogramme d'ATG de NDSA présente un profil en escalier qui se compose de six étapes: la première correspond à l'évaporation de l'eau superficielle ; La deuxième, la troisième et la quatrième correspondant à la perte graduelle de l'eau de constitution, À partir de la cinquième commence la scission de la chaîne principale de ce dopant. Qui s'y décompose à une température supérieure à 110°C avec une perte totale de l'eau. En fin la sixième étape montre clairement la déformation ou la réticulation de ce produit.

- ✚ Donc NDSA est thermiquement stable jusqu'à 125°C.

L'étude de la dégradation thermique la PANI-NDSA, montre trois pertes de poids essentielles :

- ✚ La première perte de poids est de 2,37% pour le cas de la PANI-NDSA(t) et 12% pour la PANI-NDSA(d) dans une plage température [30-150°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère. Dans ce cas on constate que le PANI-NDSA(d) est très hydratée que le PANI-NDSA (t) à cause de la durée de séchage de ces produits [8, 9] ;
- ✚ La deuxième perte observée entre 100-270°C estimée à 3,53% (PANI-NDSA(d)) et 9,50% (PANI-NDSA(t)), est liée au départ des molécules du dopant liée à une perte de l'eau de constitution et des oligomères [7,10] ;
- ✚ A partir de 270°C, les deux échantillons étudiés perdent une quantité considérable d'ordre supérieure à 30% ; due à la réticulation de ce polymère ;
- ✚ Le thermogramme montre clairement que les échantillons de PANI dopée par NDSA perdent approximativement 50% de son poids total, à 500°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 270°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<sub>g</sub>) ainsi que la variation de chaleur spécifique qui lui est associée (C<sub>p</sub>) [4, 5].

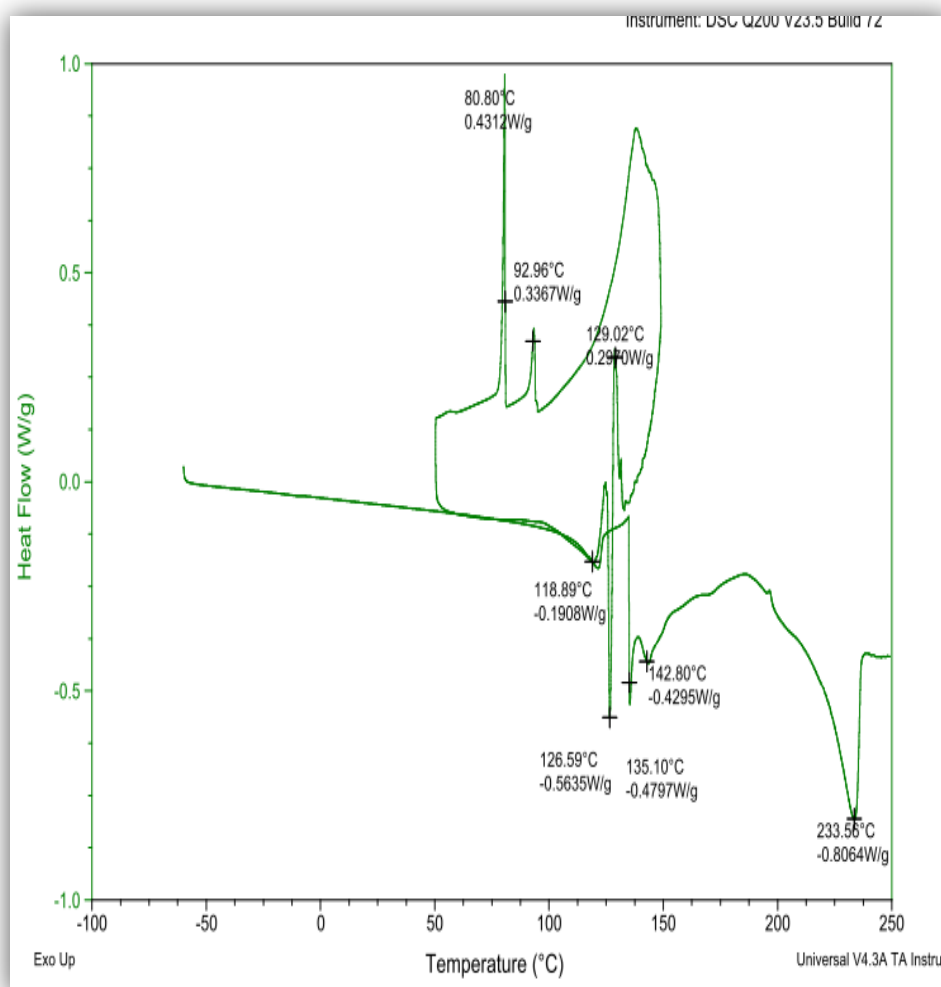
Les analyses sont effectuées sur un calorimètre à balayage différentielle (DSC) Q200 (TA instruments), les masses utilisées environ 10 mg de chaque échantillon.

La DSC de NDSA (**figure 34**) fait sous deux étapes : la première étape correspond le premier et le deuxième passage, et la seconde étape correspond le troisième passage.

- Le premier passage (chauffage à partir de  $-60$  jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$ ) présente deux pics endothermiques entre  $118,89$ - $135,10^{\circ}\text{C}$ . Ces derniers sont attribués au dégagement d'eau superficielle ainsi que l'eau de constitution, suivi d'un autre pic endothermique à  $142,80^{\circ}\text{C}$  correspondant au nouveau réarrangement moléculaire. A  $233,56^{\circ}\text{C}$  un autre grand pic de même nature correspondant à la décomposition totale de ce produit (c'est la température de fusion du dopant).

Pour bien comprendre le comportement thermique de notre dopant utilisé, un chauffage est estimé jusqu'à  $125^{\circ}\text{C}$  suivi par un refroidissement jusqu'à  $22^{\circ}\text{C}$ .

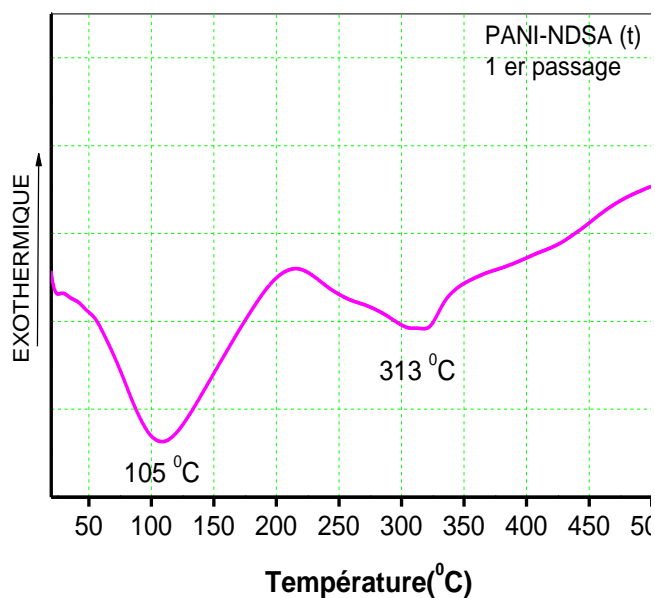
- Le thermogramme correspondant au second passage ne présente aucune transformation sauf qu'un pic endothermique attribué au l'évaporation de l'eau



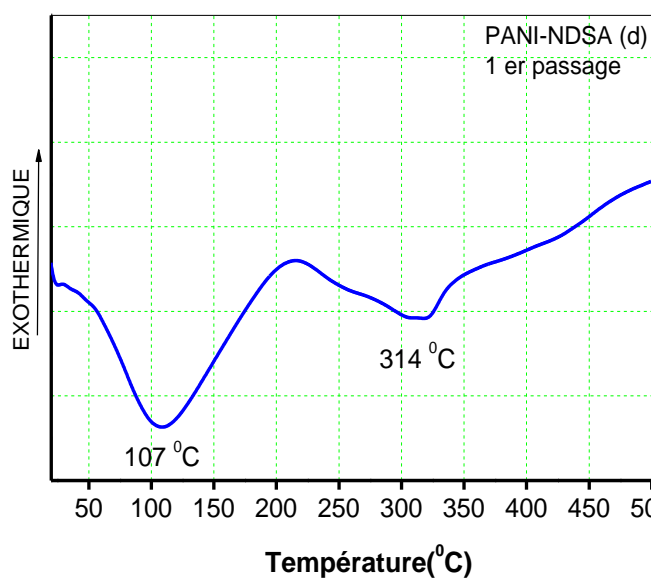
**Figure 34 :** thermogramme DSC de NDSA.

- Le sens inverse (le refroidissement) présente plusieurs pics exothermiques entre  $80,80$  et  $129,02^{\circ}\text{C}$ . Ces derniers correspondent à la recristallisation de l'NDSA.

Les thermogrammes de la PANI-NDSA (**figure 35 et 36**) correspondants ; montrent un large pic endothermique entre 70-150°C, attribué au dégagement de l'eau faiblement et fortement liées, suivi d'un autre pic endothermique faible entre 300-350°C correspondant aux changements morphologiques tel que la réticulation [11, 8].



**Figure 35:** thermogramme DSC de la PAN-NDSA(t).

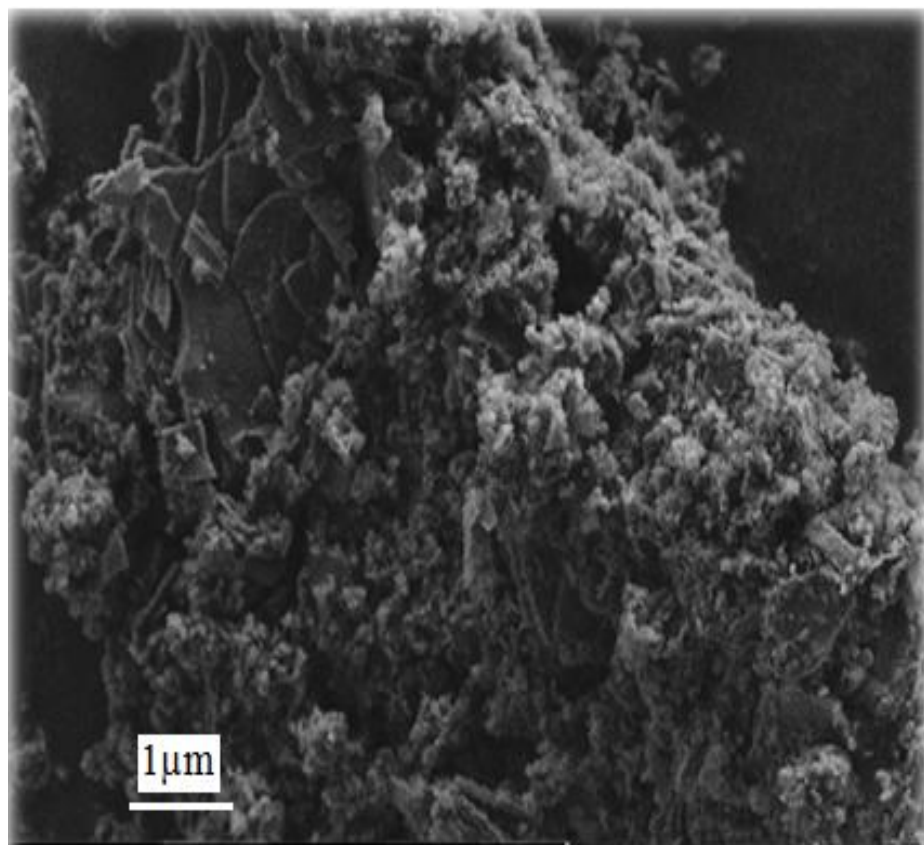


**Figure 36:** thermogramme DSC de la PAN-NDSA(d).

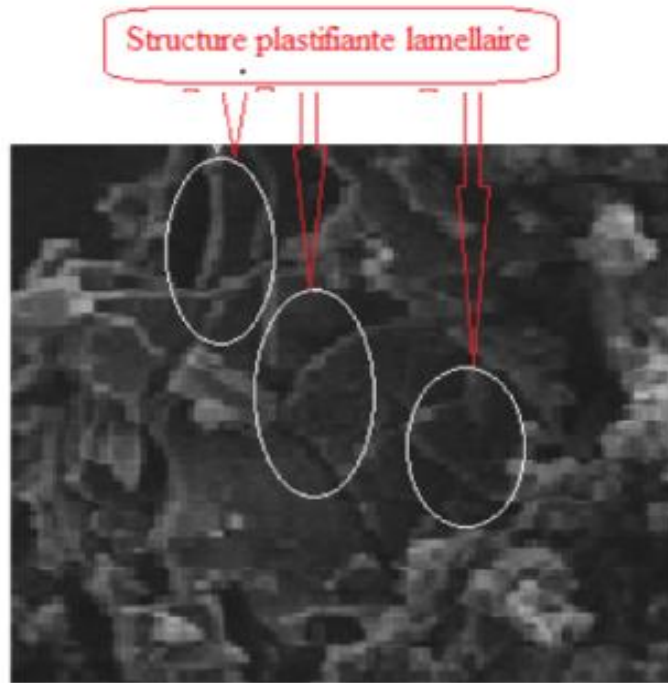
**VII. Microscopie électronique à balayage (MEB):** les images morphologiques sont prises sur un Microscope Electronique à Balayage Jeol JSM 6100, constitué d'un Canon à filament de tungstène et un détecteur d'électrons secondaires (Résolution 15nm). L'acquisition d'images numériques (Logiciel Scandium) [4, 5].

**VII.1. Caractérisation morphologique:** les différents échantillons sont caractérisés sous forme de poudre déposée sur un scotch de carbone. Les échantillons sont métallisés par la méthode de sputtering avec un dépôt d'or palladium (Au/Pd) d'une épaisseur de 6 nm environ.

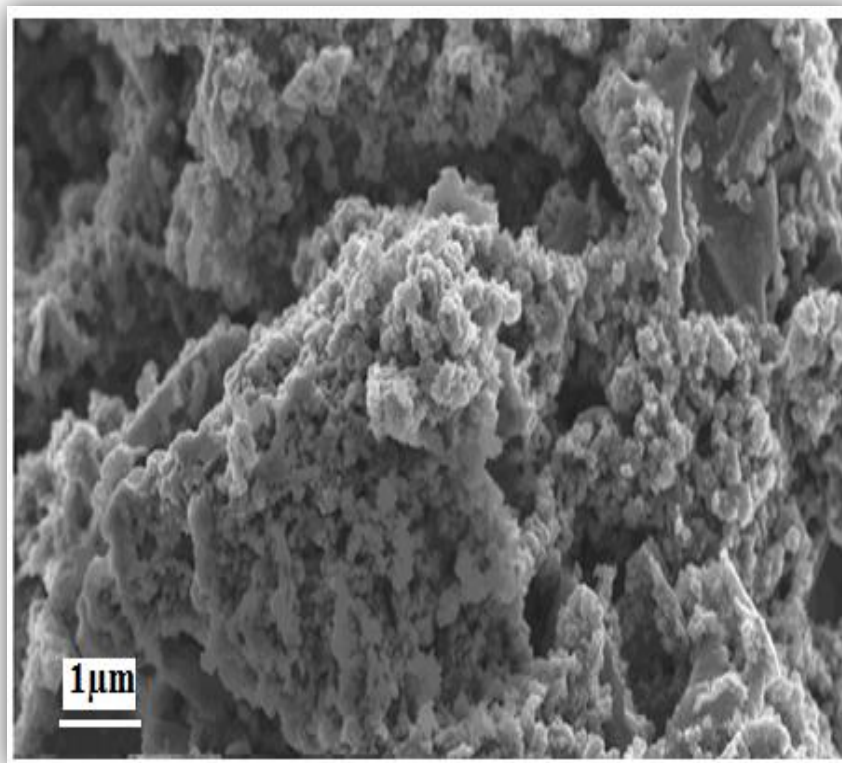
L'analyse morphologique de la PANI-NDSA(t) (**figure 38**) montre une structure plastifiante lamellaire (**figure 39**) qui prouve que le dopant a joué le rôle d'un plast-dopant dans la synthèse. On constate aussi que l'aspect morphologique de la PANI-NDSA(d) (**figure 40**) présente une structure proche à la PANI-NDSA(t) mais avec la présence multipliée des petits blocs granulaires de forme rectangulaire (**figure 41**).



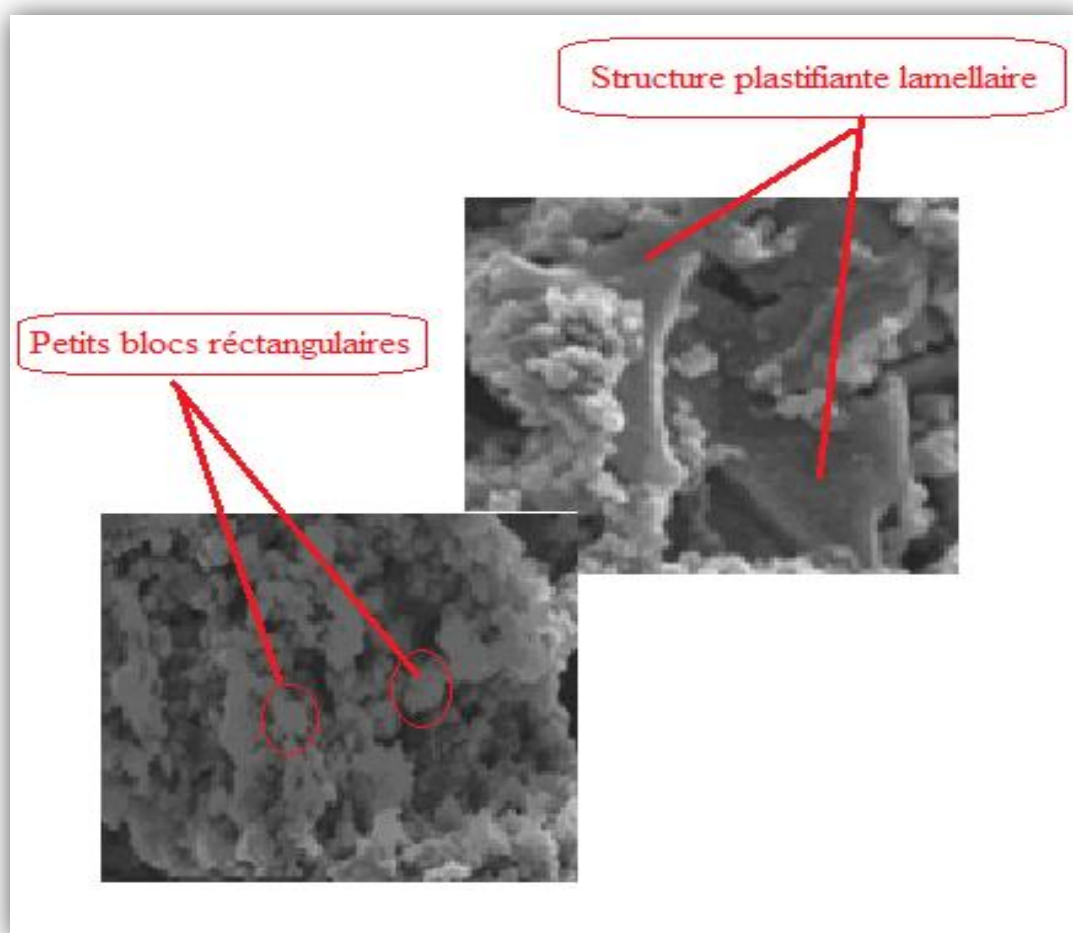
**Figure 37:** micrographie MEB de la poudre de PANI-NDSA (Toluène).



**Figure 38 :** micrographie MEB de la poudre de PANI-NDSA (t) à  $1\mu\text{m}$  (agrandissement de la structure lamellaire).



**Figure 39:** micrographie MEB de la poudre de PANI-NDSA (diéthyl éther)



**Figure 40:** micrographie MEB de la poudre de PANI-NDSA (d) à  $1\mu\text{m}$  (agrandissement de la structure lamellaire et granulaire).

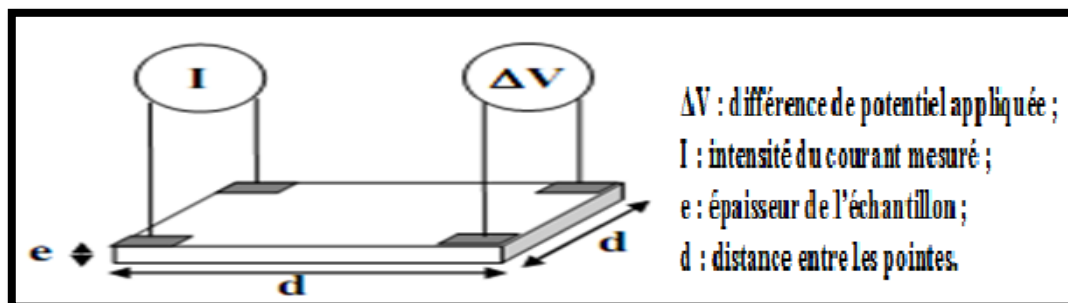
**V.2. Mesure de la conductivité électrique à température ambiante:** les deux mesures sont effectuées sur un résistivimètre CMT-SR 2000N (**figure 42**), Les mesures sont faites en associant le mouvement de rotation du porte échantillon suivant le plan XY avec le mouvement de translation du robot selon 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  $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$  et  $200\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ . La mesure dure approximativement 4s par point.





**Figure 41 :** *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 [12].



**Figure 42:** *représentation schématique de la méthode des pointes en carré.*

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

**V.2.1 Résultats et interprétations:** Pour chaque échantillon, la conductivité électrique 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:

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

$\sigma$  : 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.

<i>Echantillon</i>	<i>V/I (Ω)</i>	<i>Epaisseur (mm)</i>	<i>Conductivité (S/cm)</i>
<i>PANI-NDSA (d)</i>	2555,02	0.835	$1,034 \cdot 10^{-3}$
<i>PANI-NDSA (t)</i>	1542,07	0.95	$1,506 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 5:** les valeurs de la conductivité électrique de PANI-dopée mesurées à la température ambiante.

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 aboutie à un semi-conducteur organique ( $\sim 10^{-2}$ S/cm).

La valeur de la conductivité obtenue pour la PANI-NDSA(t) est légèrement plus grande que celle de la valeur de la conductivité de la PANI-NDSA(d) ; ce qui confirme que le changement de solvant dans la synthèse a influencé sur le taux de dopage.

### Références Bibliographiques

- [1] Dallas P., Stamopoulos D., Boukos N., Tzitzios V., Niarchos D., Petridis D., Characterization, Polymer, 48, 3162–9, (2007).
- [2] Chen J, Chao D, Lu X, Zhang W., Mater Lett., 61:1419–23, (2007).
- [3] Senning, Alexander. Dictionnaire Elsevier de chemoetymology, Elsevier, 30, ISBN 978-0-444-52239-9, (2007).
- [4] S. Chikhi, mémoire de Magister, EMP, 86, 42, (2007).
- [5] Z. Zhang, Z. Wei, L. Zhang, M. Wan, Acta Materialia, 53, 1373, (2005).
- [6] Long Y. Chiang, Lee Y. Wang, C.S.KUO, J. G. Lin and C. Y. Huang. Synthetic Metals, 84, 721, (1997).
- [7] E. Erdem, M. Karakısla, M. Sacak, European Polymer Journal 40, 785, (2004).
- [8] L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory, Synth. Met., 104, 73, (1999).
- [9] S. Palaniappan, B. H. Narayana, J Polym Sci Part A: Polym, Chem, 32, 2431, (1994).
- [10] J. Yue, A. J. Epstein, Z. Zhong, P.K. Gallagher, A.G. MacDiarmid, Synth Met., 765, 41, (1991).
- [11] R. Gangopadhyay, A. De, G. Ghosh, Synthetic Metals, 123, 21, (2001).
- [12] M. Sandrine, thèse de doctorat, Tétra- poly(aniline) dopées par des acides *n*-alcanesulfoniques structures et propriétés électroniques, Université Joseph Fourier-Grenoble, , 143, (2007).

# CONCLUSION GENERALE

## 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 sulfonique protonique avec un caractère plastifiant, par un processus interfacial en présence d'un solvant d'une structure aromatique et d'autre de 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 de deux solvants organiques apolaires non miscibles avec l'eau et la caractérisation des produits obtenus par les méthodes spectroscopiques (FTIR et UV-PIR), thermique (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 émeraude sel (PANI-NDSA). En plus les propriétés thermiques nous a assuré une stabilité des échantillons synthétisés jusqu'à 270°C.

D'un autre côté le rôle du plast-dopant (NDSA) utilisé dans la synthèse est certifié par une structure plastifiante lamellaire obtenue par microscopie à balayage électronique (MEB).

En fin le caractère semi-conducteur est identifié par la mesure de la conductivité électrique ( $10^{-2}$ ) et la localisation des charge est certifiée par la longueur d'onde trouvée par UV-PIR.