

## **I. Introduction**

Les polymères ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage). Mais une nouvelle classe de Polymères, les polymères conducteurs électroniques, révélée par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger [1] (récompensés en 2000 par le prix Nobel) a permis d'élargir leurs champs d'application. Ces polymères sont des polymères conjugués, comme la polyaniline, rendus conducteurs par dopage. Leurs propriétés Optiques et électriques en font de bons candidats pour la réalisation de capteurs chimiques notamment. Leur utilisation comme couche sensible est alors basée sur la modulation de leur niveau de dopage au cours de réactions chimiques avec certaines molécules gazeuses. La Polyaniline, l'un des polymères conducteurs le plus étudié.

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ( $<10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>), à celle d'un semi-conducteur ( $\sim 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ( $>10^4$  S.cm<sup>-1</sup>) proche de celle du cuivre ( $5 \times 10^5$  S.cm<sup>-1</sup>). polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline.

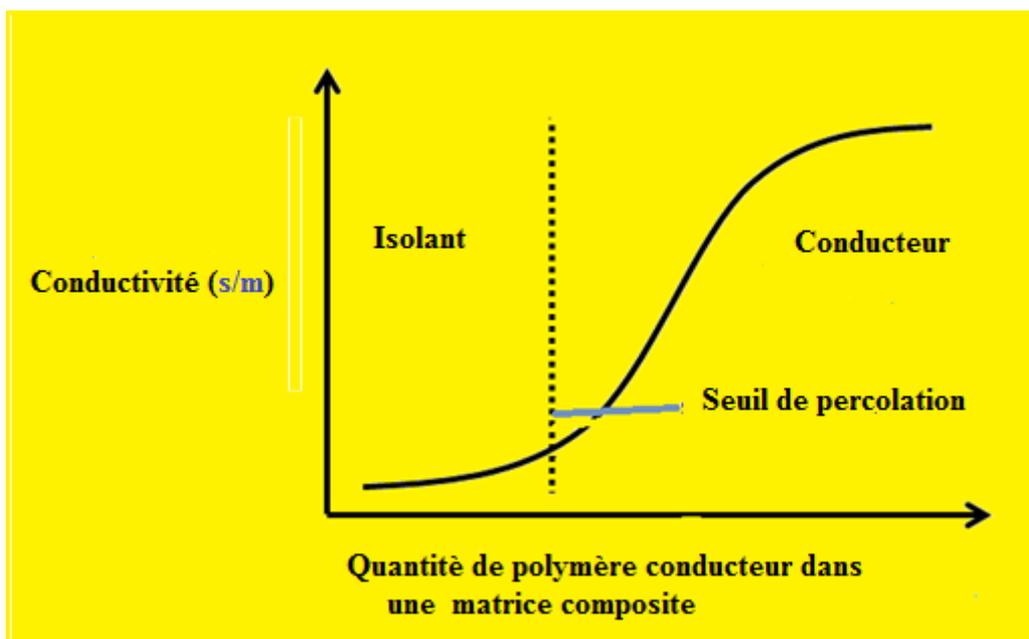
## **II. Les polymères conducteurs**

### **II.1. Définitions**

La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques. Dans les années 50, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les Propriétés conductrices des métaux a conduit à l'apparition des premiers polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE). Les PCE sont obtenus en ajoutant des charges Conductrices comme le noir de carbone ou des métaux dans la matrice polymère isolante. Vers la fin des années 1970, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa ont montré qu'un polymère isolant peut devenir conducteur d'électricité par simple introduction de dopants [1]. Le prix Nobel de chimie leur a été décerné en 2000 pour leurs travaux sur la découverte des polymères conducteurs intrinsèques (PCI). Afin de devenir conducteur d'électricité, le PCI

doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. De plus, l'ajout d'agents dopants est nécessaire pour obtenir une conductivité intéressante. Nous parlons de « polymères intrinsèquement conducteurs » due à la conductivité naturelle de ces polymères. Les PCE et les PCI sont rarement utilisés purs mais le plus souvent en composite. Dans ce cas, nous définissons la percolation comme étant un processus physique qui décrit pour un système, une transition d'un état isolant vers un état conducteur. La courbe de percolation, dans le cas d'un composite à base de polymère conducteur, représente la conductivité du composite en fonction de la quantité de polymère conducteur introduite dans le composite. Le seuil de percolation correspond à la quantité minimale de polymère conducteur à introduire pour obtenir une conductivité intéressante et faire passer le composite de l'état isolant à l'état conducteur.



**Figure .1.** Courbe de percolation

Les PCE possèdent des niveaux de conductivité assez bas et présentent, lorsqu'ils sont associés en composites, un seuil de percolation de 20 %. Les PCI ont une conductivité plus importante et un seuil de percolation inférieur à 2 % rendant leur utilisation plus avantageuse [2]. Le mélange de PCE ou PCI avec un autre polymère permet d'obtenir des composites qui possèdent les propriétés mécaniques du polymère hôte tout en conservant le caractère

conducteur du PCE ou PCI. Pour cela, le seuil de percolation doit être le plus bas possible pour que le composite combine ces deux propriétés.

Par définition, la conductivité électrique (notée  $\sigma$  et s'exprime en  $S.m^{-1}$ ) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité (notée  $\rho$  et s'exprime en  $\Omega .m$ ). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1  $m^2$  de section. Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière.

### II.2. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques

Depuis longtemps, les polymères ont été utilisés comme isolants ou diélectriques dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A partir des années cinquante, les besoins en nouveaux matériaux ont conduit à élaborer des matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères isolants et les propriétés électriques des métaux.

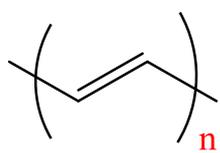
Au début, les polymères conducteurs ont été fabriqués en introduisant dans une matrice polymérique « hôte » des poudres, charges conductrices ou fibres métalliques ou encore du noir de carbone. La conductivité de ces matériaux dépend de la nature et des propriétés des Inclusions. Pour souligner la propriété « extérieure » des charges de conduction, on les a qualifiés des conducteurs extrinsèques. Evidement, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit être élevé (30 - 40 % de la masse), la conductivité peut aller jusqu'à 10  $S.cm^{-1}$ , mais les propriétés mécaniques sont dégradées et les matériaux sont lourds.

Dans les années 70, des chimistes dont K. Beechgard synthétisent des complexes à Transfert de charges conducteurs [3], les conductivités pouvant Atteindre 5.103 S/m. Ces complexes était très anisotropes et pour cela ils étaient qualifiés .

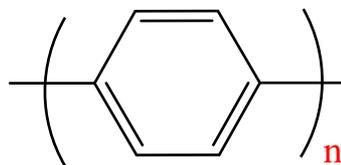
d'unidimensionnels. Ils étaient obtenus sous forme de fines aiguilles fragiles et ne pouvaient Pas être utilisés dans des applications industrielles. Les recherches sur ces matériaux très Actives à cette époque ont néanmoins abouti à deux découvertes importantes : les supra conducteurs hautes températures (G. Berdnoz, K.A. Müller Prix Nobel 1987) et les polymères conducteurs intrinsèques – P.C.I. (A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, H. Shirakawa prix Nobel 2000 [4]).

### II.3. Structure des polymères conducteurs intrinsèques

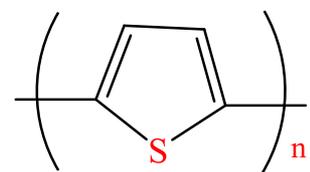
Un polymère conducteur est une macromolécule qui a la particularité de transporter des Charges (électrons ou trous). Pour être conducteur, un polymère doit être conjugué c'est-à-dire qu'il doit comporter une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles (**figure .2.**) Les principales classes de polymères conducteurs intrinsèques sont les polyacétylènes, les Polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène. Mais, un polymère doit également être dopé. Le dopage consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction) au squelette carboné. Ces trous ou électrons se déplacent le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.



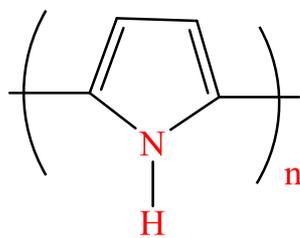
Polyacétylène



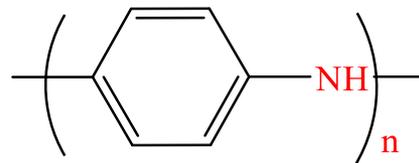
Poly (paraphénylène)



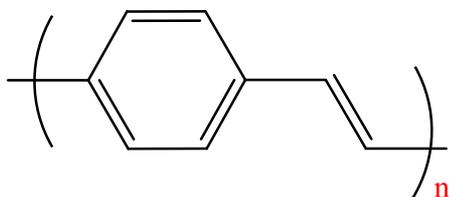
Polythiophène



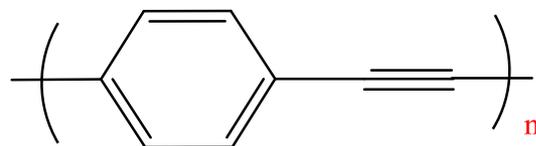
Polypyrrole



Polyaniline



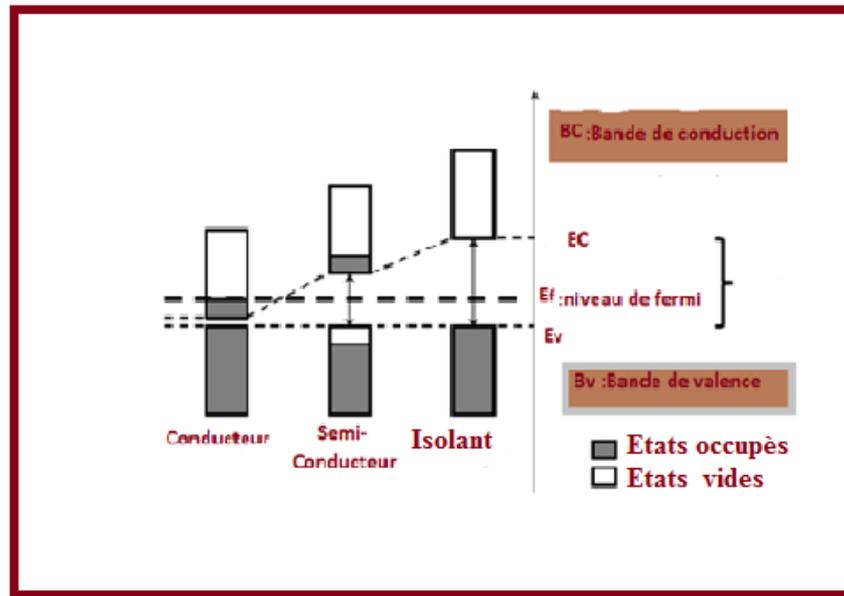
poly(paraphénylènevinylène)



poly(paraphénylèneéthynylène)

**Figure.2.** polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés

Presque tous les polymères conducteurs non dopés connus sont des semi -conducteurs grâce à leur structure en bandes [5].



**Figure.3.** Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants

La théorie des bandes permet d'expliquer, au moins schématiquement, les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Les électrons ont la possibilité de prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles (bande de valence BV, bande de conduction BC), lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites (gap). La conductivité électrique au sein d'un matériau sera d'autant meilleure que les électrons se déplacent aisément entre la bande de valence (dernier niveau occupé par les électrons) et la bande de conduction. Pour des températures supérieures à 0 K, trois états se distinguent suivant la valeur du gap :

❖ ***Gap > 5eV : le niveau de Fermi est dans la bande interdite.*** Les bandes de valence et de conduction étant respectivement pleine et vide ne peuvent pas contribuer à la conduction. L'écart d'énergie est trop grand pour que les électrons passent dans la bande de conduction. Le matériau est isolant.

❖ ***Gap < 1eV : le niveau de Fermi est dans une bande permise.*** La bande de conduction possède quelques électrons qui sous l'action d'un champ électrique

vont se déplacer vers les places vides et participer à la création d'un courant électrique. Le matériau est conducteur.



*Gap  $\approx 1$  eV : les électrons occupent quelques places dans la bande de conduction et quelques places sont vides dans la bande de valence. Sous l'effet de l'agitation thermique les électrons passent dans la bande de conduction et laissent des trous dans la bande de valence. Sous l'action d'un champ électrique, la conduction se produit dans les deux bandes. Le matériau est semi-conducteur.*

#### II.4. Le dopage des polymères conducteurs

Il est possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique des Polymères conjugués en les dopants. Le dopage chimique, qui est un processus réversible, consiste

à :

➤ extraire des électrons par oxydation de la chaîne polymère pour obtenir un défaut D'électrons (dopage de type p)

Ou

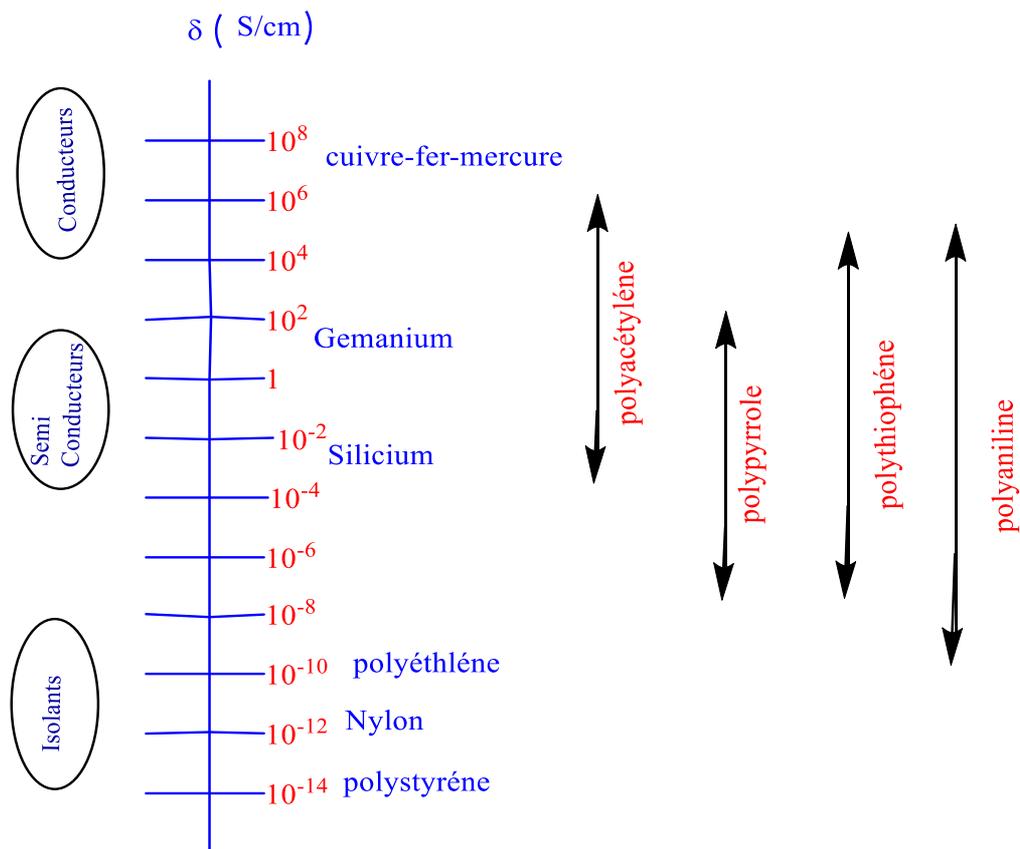
➤ injecter des électrons par réduction de la chaîne polymère pour obtenir un excès D'électrons (dopage de type n)

L'introduction de contre-ions permet d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Le Polymère est ainsi transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée (positivement ou négativement) et des contre-ions. Ce sont les charges électriques apparues sur la chaîne – plus exactement les porteurs de charges libres (électrons ou trous) – qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. Le dopage de type **n** est bien moins courant que le dopage de type **p**. En effet, l'atmosphère terrestre se présente comme un environnement oxydant car riche en oxygène. Un polymère dopé de type n réagit avec l'oxygène de l'air, perd ses électrons en excès et redevient isolant. Suivant la nature chimique du monomère employé et le mode de synthèse choisi, le polymère peut être obtenu soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme isolante (non-dopée).

### **II.4.1. Méthodes de dopage**

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des 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) des électrons (ou des trous) délocalisés. Ainsi, dans un semi-conducteur extrinsèque inorganique, la conductivité électrique  $\sigma$  est essentiellement liée à la densité de porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la suite de l'introduction d'« impuretés ». Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères est de nature différente car relevant de processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 50% contre des parties par millions pour les semi-conducteurs inorganiques [6].

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par  $10^8$  (8 ordre de grandeur). La (**figure .4.**) présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électro neutralité de l'ensemble.



**Figure .4.** échelle de conductivité électrique depolymère conducteurs intrinsèques Comparées à celles de polymère isolants et quelques conducteurs non polymère.

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, Photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

#### II.4.1.1. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [7,8]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons  $\pi$  de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

#### **II.4.1.2. Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière Homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage Chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère Conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour Compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini Par la tension entre le polymère et la contre-électrode [7,8].

#### **II.4.1.3. Dopage photochimique**

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et Séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ( $h\nu$ ) supérieur à son gap). Il y a Ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de Cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylene vinylene), poly p-phenyl phénol) ou pas (Polyacétylènes, polythiophènes) [9,10].

#### **II.4.1.4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur**

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement Dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [11].

#### **II.4.2. Applications des polymères conducteurs**

La flexibilité, la résistance, l'élasticité et la facilité de production des polymères conducteurs en ont fait l'un des domaines de recherche privilégiés pour la nanotechnologie. Outre leur utilisation dans le cadre des capteurs chimiques, la plupart des polymères conducteurs ont la particularité d'émettre de la lumière lorsqu'on leur applique une tension électrique. Cette découverte a permis la mise au point d'écrans ultraplats, tels que les écrans utilisant des OLED (Organique Light Electroluminescent Diode), de panneaux solaires ou

d'amplificateurs optiques. Les polymères conducteurs se trouvent également dans certaines peintures anticorrosives, pour les blindages électromagnétiques et dans le domaine des capteurs autres que les capteurs de gaz comme par exemple les capteurs biochimiques.

### III. La polyaniline

Dans la présente thèse, 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, optiques et électrochimique. Ce matériau est Constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un Hétéroatome d'azote.

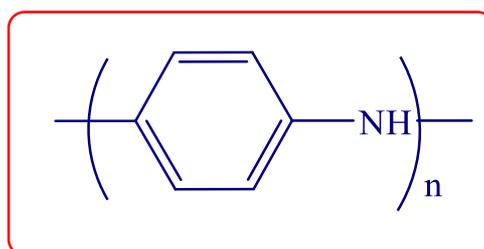


Figure. 5. Schéma de la polyaniline

La polyaniline est un polymère obtenu par oxydation de l'aniline. Il est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique pontés par un hétéroatome d'azote.

(Figure .6.)

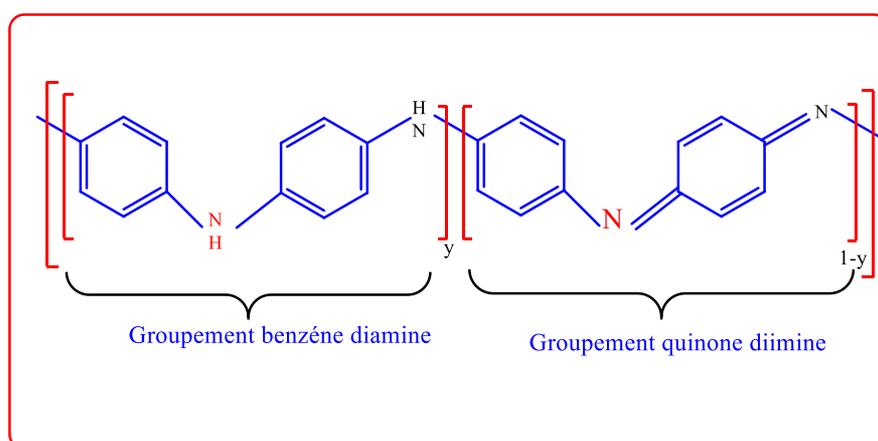


Figure.6. formulation générique des différents formes de polyaniline.

### III.1. Historique

La polyaniline est connue depuis plus d'un siècle et demi, elle a déjà été évoquée par Runge en 1834 [12]. Quelques années plus tard, Fritzche entreprit les premières analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ». Par la suite, un certain nombre d'auteurs ont étudié les produits obtenus lors d'oxydations chimiques ou électrochimiques de l'aniline. Les résultats obtenus et les interprétations données à l'époque étaient encore assez hésitants. A cette époque la polyaniline n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. C'est seulement dans les années 1970, avec la découverte du polyacétylène et de son dopage le rendant conducteur, que les études sur les polymères conducteurs et la polyaniline se sont accélérées.

### III.2. Etats d'oxydation

La polyaniline a la particularité d'exister sous différentes formes selon son état d'oxydation [13,14] :

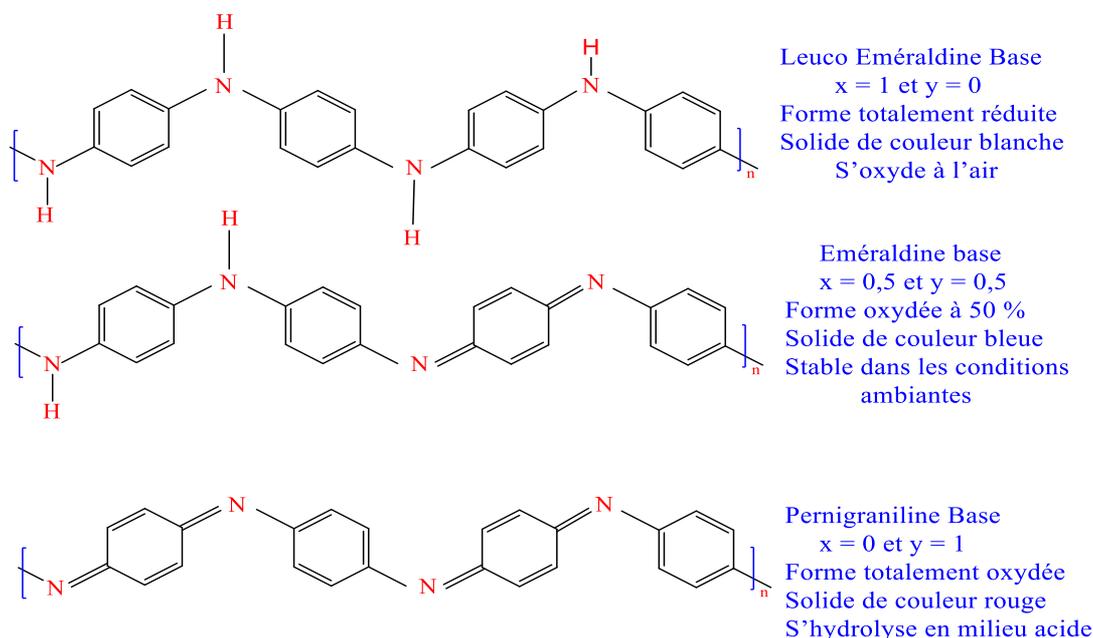


Figure .7. Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

### **III.3. Techniques de synthèse**

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants chimiques appropriés. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de Poudre infusible et insoluble.

La polyaniline peut également être préparée par oxydation électrochimique. Pour cette Synthèse, des électrodes de différents matériaux plongent dans une solution conductrice Contenant l'aniline. Cette méthode permet d'obtenir directement des films de polymère D'épaisseur contrôlée mais nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique (potentiostat ...), de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle.

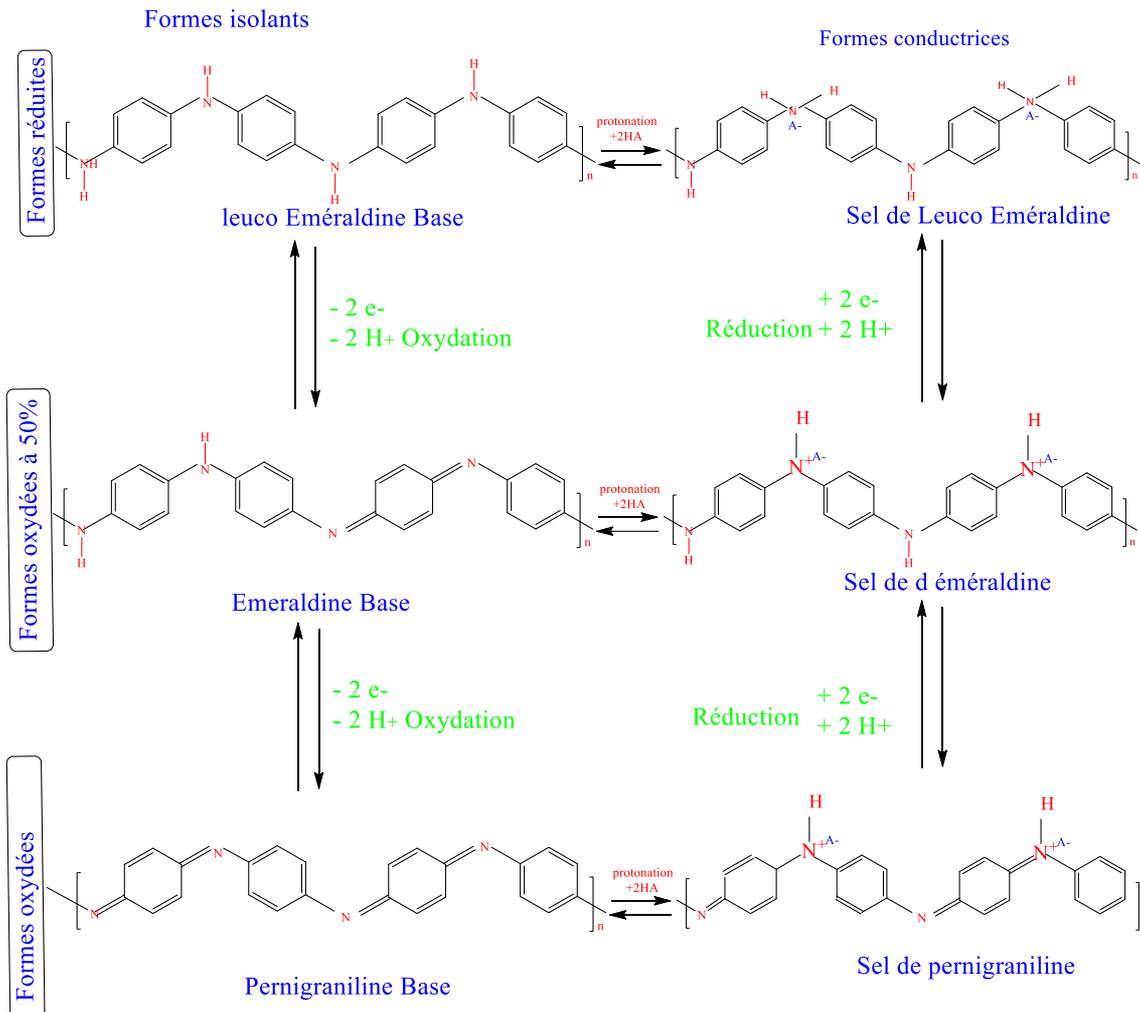
Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée).

### **III.4. Propriétés conductrices – Dopage**

Le dopage chimique de la polyaniline est un processus réversible [15]. C'est un cas particulier car il peut s'effectuer soit par une réaction d'oxydoréduction soit par une réaction acido-basique sur les atomes d'azote (protonation par un acide). **La figure (8)** présente les différentes réactions d'oxydoréductions et acido-basiques théoriques entre les différents états de la polyaniline.

Le dopage de la polyaniline par des réactions d'oxydoréduction est un dopage de type p, ce dopage consiste à arracher des électrons au polymère pour le rendre plus conducteur, et à Introduire des contre-ions afin de respecter l'électro neutralité.

Le dopage de la polyaniline par des réactions acido-basiques consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines par des acides. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondants respectivement aux motifs benzène diamines et quinone diimines [16], favorisent la protonation des sites imines par des acides forts.



**Figure .8.** Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline

Il n'y a ni modification du nombre d'électrons ni de l'état d'oxydation de la polyaniline. Nous obtenons ainsi le sel d'éméraldine par protonation de l'éméraldine base. Ce dopage protonique offre la possibilité de doper et dédoper La polyaniline autant de fois que nous le souhaitons par un stimulus extérieur qui est le pH.

## IV. Le polystyrène

### IV. I. Historique

Avec une production annuelle de  $6.10^6$  tonnes [17], le polystyrène occupe la quatrième place derrière le Polyéthylène, le Polychlorure de vinyle et le Polypropylène. C'est un polymère dur, cassant, transparent et résistant aux agents chimiques.

La première fabrication du polystyrène a été faite par Simon en 1839, mais le mécanisme de formation n'a été découvert jusqu'au vingtième siècle [18].

Le polystyrène est un polymère vinylique, il est constitué d'une longue chaîne d'hydrocarbonés, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone.

Le polystyrène est un thermoplastique très utilisé dans beaucoup de domaines de la vie de tous les jours. Le polystyrène (**PS**) est le polymère de formule  $-(CH_2-CH(Ph))_n$ , Obtenu par polymérisation du monomère styrène  $CH_2=CH-Ph$ .

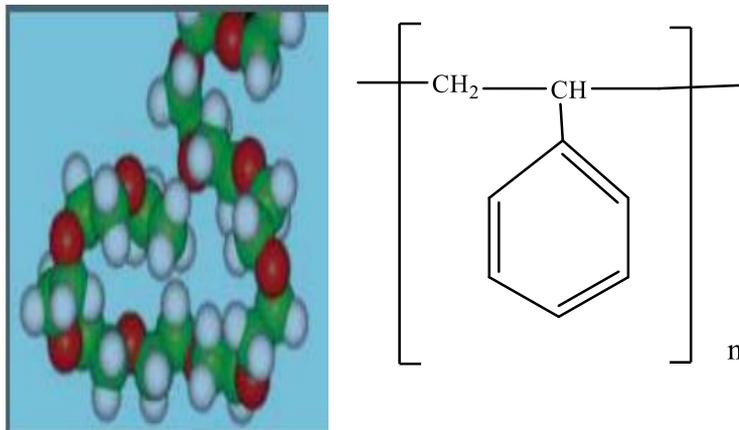
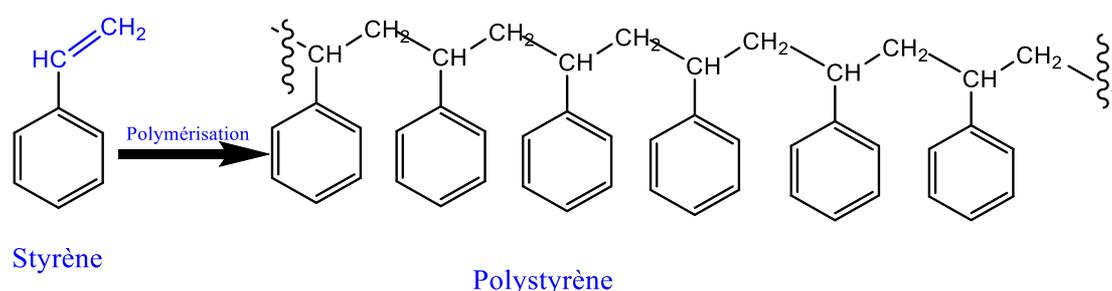


figure.9.strcture dupolystyréne

## IV. 2. Synthèse du polystyrène

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne un homopolymère qui est le polystyrène standard.



**Figure .10.**formation du polystyrène

Le polystyrène est un polymère amorphe, transparent, de configuration a tactique: c'est-à-dire que les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale.

Le polystyrène est rigide et fragile en raison de la résistance du mouvement d'encombrement des groupes phényles.

La polymérisation métallocène conduit à un polystyrène syndiotactique (les groupes phényles de la chaîne du polymère sont attachés alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne principale).

La première formation du polystyrène syndiotactique était en 1997 sous le nom commercial de Questra ; c'est un produit opaque à structure cristalline ayant de hautes performances techniques mais beaucoup plus chères que le Polystyrène standard [19].

Le polystyrène syndiotactique est caractérisé par une bonne résistance chimique, contrairement au polystyrène régulier qui a généralement une faible résistance chimique aux produits chimiques à cause de la présence des ports dus à l'existence des groupes phényles.

### **IV. 3. Propriétés de polystyrène**

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés.

Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs, et le tableau suivant résume quelques propriétés de polystyrène les plus utilisées:[20, 21,22].

**Tableau (1) : Propriétés de polystyrène**

<b>Nom L'UPAC</b>	Poly (1-phényléthylène)
<b>Formule brute</b>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (isomère)
<b>La masse volumique</b>	1.04 g.cm <sup>3</sup>
<b>La masse molaire</b>	104.149 g/mol
<b>Température de transformation</b>	180° à 200°C

#### **IV. 4. Les différents types de polystyrènes**

Selon l'usage final, on peut distinguer les familles suivantes :

Le polystyrène standard (cristal) :

- ✚ Le PS standard chaleur pour l'extrusion ;
- ✚ Le PS standard médium : polyvalent pour l'extrusion et l'injection ;
- ✚ Le PS standard fluide pour l'injection, et notamment les hautes cadences

Sur presses.

##### **IV .4.1. Le polystyrène cristal**

Est encore préparé en suspension aqueuse pour obtenir des masses molaires élevées : en milieu aqueux sous di azote, en présence de plastifiant (fluidifiant, par exemple : huile minérale) et d'un catalyseur peroxyde (peroxyde de benzoyle et hydro peroxyde de tertio butyle), le monomère, présent sous forme de gouttelettes dans la suspension grâce à l'action d'un tensioactif (polyalcool vinylique et phosphate tricalcique), polymérise sous forme de perles.

La polymérisation s'effectue en plusieurs étapes de 95 à 120 °C et conduit à une conversion complète du styrène. Dans le procédé masse continu cette polymérisation est effectuée en présence d'un diluant, l'éthylbenzène (0 à 15 % en masse, recyclé en fin de polymérisation), qui diminue la viscosité du milieu réactionnel et offre un meilleur contrôle des températures (80-170°C).



**Figure.11.** photo des cristaux de Polystyrène cristal.

#### **IV .4.2. Le polystyrène choc**

Selon le niveau de résistance au choc, lui-même lie à la teneur en polybutadiène introduit lors de la fabrication, on définit :

- le polystyrène demi-choc
- le polystyrène choc
- le polystyrène super choc



**Figure.12.** photo des cristaux de Polystyrène choc.

Les appellations de ces différents types de polystyrène ne sont pas officiellement normalisées. Il en va de même pour les valeurs de choc limites qui sont le reflet des habitudes de la profession. Il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel de 2 % à 10 % de polybutadiène (plastifiant). Il possède une très bonne résistance aux chocs, mais il est non transparent. En présence de quantités plus importantes de butadiène, on obtient des copolymères styrène-butadiène .

### **V. Les composites**

#### **V.1. Les matériaux composites**

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique...

C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites (23).

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge, les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite. La matrice et le renfort peuvent être métallique, céramique ou plastique, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux composite mais nous nous concentrerons sur ceux dont la matrice est constituée.

Dans un matériau composite traditionnel, les charges sont présentes sous forme d'objets microscopique (ZANOO). Ainsi, une dispersion grossière de nano charges comme des silicates lamellaires, peut conduire à une morphologie sous forme d'agglomérats un micro composite conventionnel est alors obtenu (figure .13.)

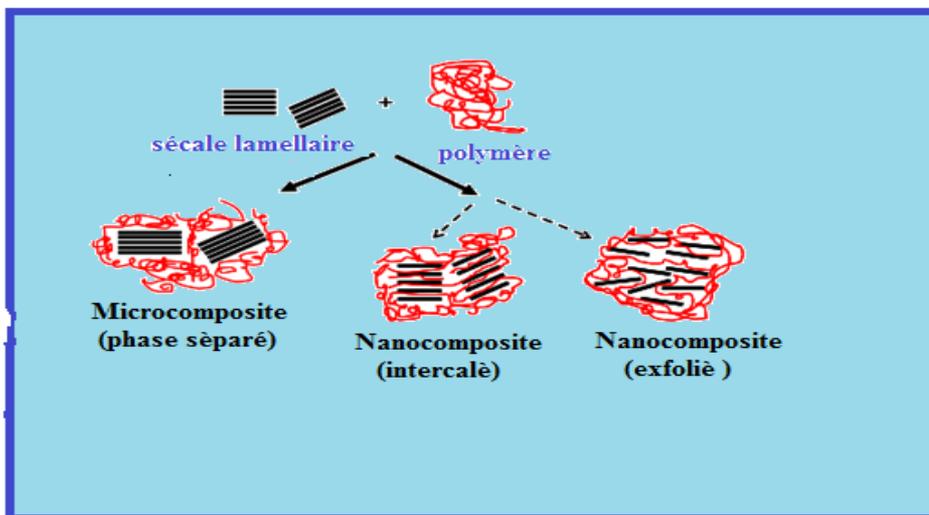


Figure.13. Micro composites et nano composites peuvent être obtenus à partir d'une dispersion de silicates lamellaires au sein d'une matrice polymère (24).

### **V.1.1. Les matrices polymères**

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables tels que ceux qui ont été présentés dans le paragraphe I de ce chapitre.

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres.

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu.

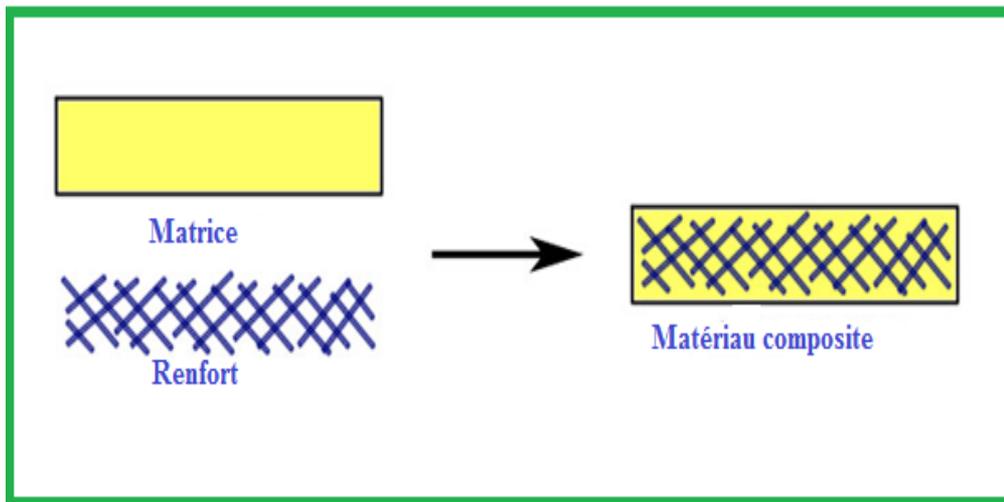
### **V.1.2. Les renforts**

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé :

- + propriétés physico-chimique (résistances aux produits acido-basiques.....),
- + propriétés mécanique (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- + propriétés électrique (amélioration de la conductivité ou de la résistance)
- + facilité de mise en œuvre,
- + réduction du coût...

Les renforts sont répartis en trois familles qui sont :

- **les charges organiques** : ce sont des polymères qui peuvent apporter une bonne tenue mécanique.
- **les charges minérales** qui sont souvent utilisées additifs et permettent d'améliorer mécanique du composite tout en réduisant son prix de revient.



**Figure.14.** Schéma illustre l'aspect général d'un matériau composite.

On peut également les classer selon leurs aspects. On distingue ainsi :

- **les charges particulières renforcées** dont certaines peuvent permettre de modifier la masse volumique du composite, ses propriétés électrique, mécaniques et physico-chimique. Elles sont généralement de petites et peuvent être sphériques, en paillettes,...

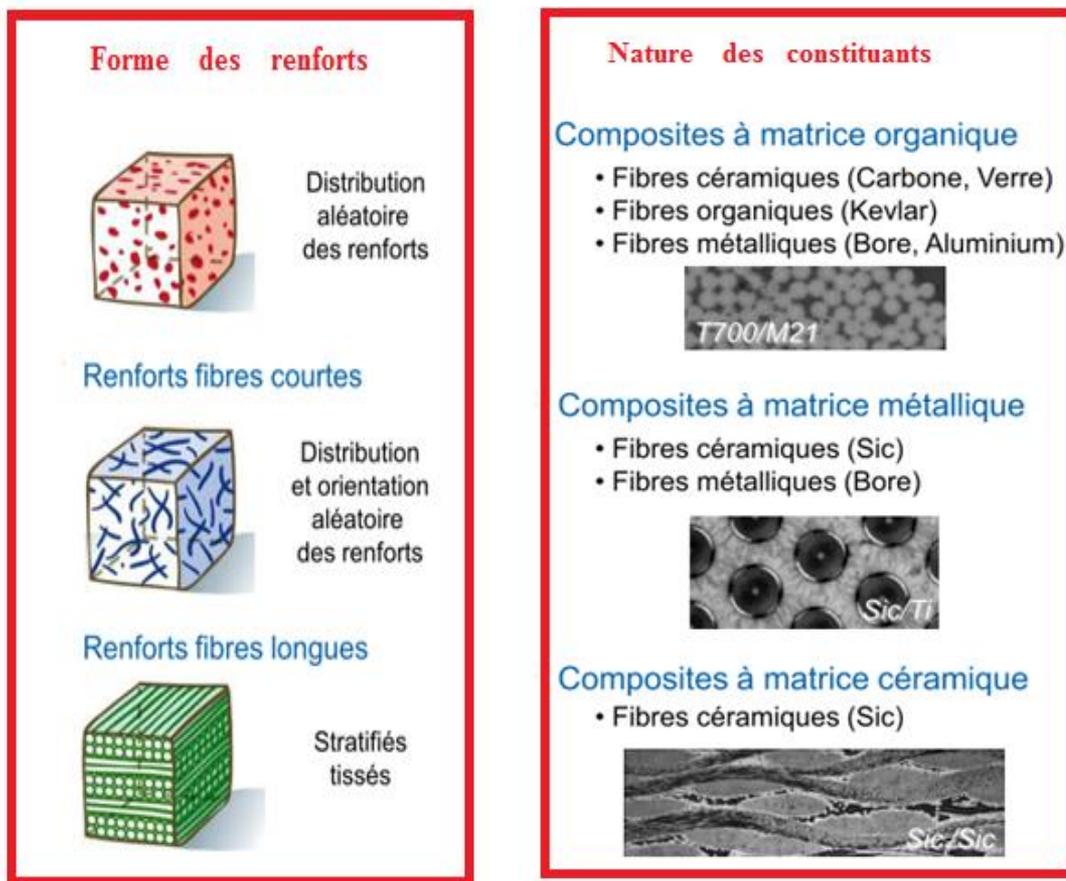


Figure.15. Classification des matériaux composites.

- les charges particulaire inertes qui, de par leur faible cout, réduisent le prix du composite. Ce sont essentiellement des minéraux comme le carbonate de calcium, la craie, la silice ou le kaolin .ce type de charge peut éventuellement augmenter la dureté et la rupture du composite,
- les fibres qui peuvent être minérales (verre, carbone, céramique) ou organiques, et conférer au composite un module de Young, une résistance à la rupture ou une conductivité électrique élevés .

Dans le tableau ci-dessous, on donne un récapitulatif des différentes type de charge et les Propriétés correspondantes.

**Le tableau (02) : propriétés modifiées par l'incorporation d'une charge.**

<b>Propriétés recherchées</b>	<b>Types de propriétés</b>	<b>Types de charge</b>
Mécanique	Résistance à l'abrasion	Carbure de silicium, oxyde d'aluminium, silice métaux
	Force à l'impact	Fer, aluminium fibres particules d'élastomères
	Module de flexion	Carbonate de calcium, sulfate de calcium
	Résistance à la compression ou à la flexion	Silice, alumine, fer, aluminium, carbure de silicium
	Résistance à la traction	Fibres, métaux
Electriques	Résistance électrique	Alumine, silice, talc, mica
	Conductivité électrique	Or, argent, cuivre, électrolyte, aluminium, graphite
Physico-chimiques	Résistance à la corrosion	Zinc
Nucléaire	Boucliers antiradiations	Plomb, carbure de bore
Thermiques	Transfert de chaleur	Aluminium, alumine, beryllium , silice , or, argent
	Réduction de chaleur	Fer, aluminium, silice

## **V.2. Marché des matériaux composites**

Le marché mondial des composites (chiffres 2007) représente 8,6 millions de tonnes de matière suivante : 36% Amérique du nord, 26% Europe, 38% Asie, pacifique et le reste du monde.

La part consommée par les transports est de 33% en Europe et de 28% dans le monde.

Les composites à matrice thermoplastique représentent 37% et les composites à matrice thermodurcissable 63% du marché mondial.

En France, les composites à matrice thermodurcissable renforcés avec des fibres de carbone et de verre représentent une production annuelle d'environ 300 000 tonnes /an dont 36% destinés à l'automobile.

## **V.3. Procédés de production des matériaux composites**

Les deux procédés les plus connus de production de matériaux composites sont la synthèse chimique et l'extrusion. Nous décrirons rapidement ces deux procédés et en présenterons les inconvénients.

### **V.3.1. Extrusion**

Dans le cas d'une production par extrusion, les produits, initialement sous forme de poudre, flocons, paillettes, granulés, fibrés,... sont préchauffés avant d'être introduits en amont d'une vis extrudeuse qui permet de disperser la charge dans la matrice et d'effectuer ainsi un mélange intime entre les constituants. Plusieurs matériaux composites à charge dégradables ont été produits par extrusion : polyéthylène chargé de protéines végétales (obus et coll., 2001) ou d'amidon (ramkumar et coll., 1996, Mani et bhattacharya, 1998) ; poly (ester amide) et amidon (willett et felkerb, 2005).cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En particulier, lorsque plusieurs polymères sont utilisés, il ne faut pas que l'un d'eux soit thermiquement dégradé tandis que d'autres ne sont pas fondus.

En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement la charge dans la matrice et éviter le point de concentration de charge résultant

de l'agglomération de celle-ci. Enfin, se pose également le problème de complants peuvent être introduits dans le mélange (Hachiya et coll., 1998, Tjong et Meng, 1998) afin de modifier les charges de surface et améliorer l'adhésion à l'interface matrice – charge.



**Figure.16.** fibres de bois, polymère recycle et composite extrudé.

### **V.3.2. Synthèse chimique**

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis est filtrée et séché. On peut aussi disperser la matrice dans un non solvant ou polymériser le monomère et /ou la charge in situ. Cette méthode a été retenue pour la synthèse de matériaux composites possédant des propriétés électriques (Pouzet et coll., 1993, Cassagnol et coll., 1998). Pour ce qui est de la production de matériaux composites à charge dégradable, plusieurs auteurs ont travaillé avec ce procédé : siddaramaiah et coll.(2004) pour de l'alcool polyvinylique chargé en amidon, vargha et truter (2005) pour incorporer de l'amidon plastifié dans un mélange poly (vinyl acétate )-poly ( vinyl acétate-Co-butyl acrylate ), xiao et yang (2006) pour un système poly (acétate de vinyl acétate)-amidon. L'inconvénient majeur dans ce type de procédé est la nécessité que les constituants possèdent des propriétés chimiques proches, et, en particulier, qu'ils soient compatibles avec un même solvant. De plus, il convient que le composite résultant soit non soluble dans ce solvant. Enfin, ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité, et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une inhomogénéité des propriétés d'usage du matériau composite.

V.3.2.1. Miscibilité des polymères

Lorsqu'on réalise un alliage de polymères, deux types de mélange peuvent

Apparaître (25) :

❖ Les mélanges miscibles : mélanges se comportant comme des systèmes monophasés à l'échelle macromoléculaire. Leur comportement est celui d'un homopolymère et leurs propriétés macromoléculaire. Leur comportement est celui d'un homopolymère et leurs propriétés varient avec la composition suivant une simple loi des mélanges.

❖ Les mélanges immiscibles (ou non miscibles) : mélanges obtenus par interpénétration mécanique de deux polymère non miscible, dont les propriétés finales dépendent des technique et des paramètres de mise en œuvre. les propriétés sont principalement conditionnées par la morphologie du mélange, dont le contrôle est délicat.

La plupart des polymères de natures chimique différentes sont immiscibles. La notion de miscibilité est reliée au second principe de la thermodynamique (26) via la variation d'énergie libre du mélange,  $\Delta G_m$  :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \dots\dots\dots \text{équation A-1}$$

Ou  $\Delta H_m$  est la variation d'enthalpie,  $\Delta S_m$  la variation d'entropie du mélange et  $T$  la température absolue.

Pour que le mélange soit miscible, il est nécessaire que  $\Delta G_m$  soit négative, même si cette condition n'est pas suffisante. La grandeur  $\Delta S_m$  est souvent proche de zéro dans le cas des polymères. L'équation A-1 peut donc se simplifier et devient :

$$\Delta G_m \sim \Delta H_m$$

Mais la condition  $\Delta G_m < 0$  ne se vérifie que très rarement. En effet dans la plupart des cas, les interactions entre les molécules d'une même espèce sont plus fortes que les interactions entre les macromolécules de deux polymères de natures chimiques différentes. Ceci explique que dans la majorité des cas, les polymères sont immiscibles.

## **V.4 .Le composite à base de polymères conducteurs**

L'alliance de la conductivité et de la plasticité peut être obtenue en mélangeant un polymère conducteur avec un polymère "classique". On obtient un matériau composite à deux phases, qui devient conducteur dès que la phase conductrice percole. Celle-ci peut s'organiser en zones filiformes, ce qui donne lieu à des seuils de percolation très faibles. Avec un faible taux de polymère conducteur les propriétés de la matrice (mécaniques, optiques...) ne sont pas dégradées.

### **V.4.1. Le composite à base de polyaniline**

Les matériaux composites basés sur la PANI présentent un intérêt particulièrement croissant dans le domaine de l'industrie. Il existe plusieurs méthodes permettant d'élaborer ces composites. Une des méthodes consiste à polymériser l'aniline en présence de la matrice polymère (méthode 1). Une autre méthode consiste à faire un simple mélange de la PANI déjà préparée avec une matrice polymère (méthode 2) une dernière méthode est la polymérisation de la matrice en présence de la PANI (méthode 3).

#### **V.4.1.1. Composites élaborés par polymérisation d'aniline en présence**

##### **De la matrice (méthode 1)**

Élaborer des composites conducteurs par polymérisation d'aniline en présence de la matrice consiste à imprégner la matrice d'aniline (cas des lms) ou à mélanger l'aniline avec la matrice (cas des poudres). La polymérisation d'aniline peut se faire à différentes températures (-15°C [27], 0°C [28], 5°C [29], l'ambiante [30], etc.) en présence d'un oxydant (l'APS couramment utilisé, le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) [31], le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) [32], le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) [33], etc). L'aniline imprégnant différentes polymères isolants tels que le polycarbonate [34], le poly (méthyl méthacrylates) (PMMA) [35], PVDF [36], PU [37, 38, 39], polystyrène (PS) [40] est polymérisée en présence de l'acide. A cet effet, plusieurs types d'acides aussi bien inorganiques (HCl,  $H_2SO_4$ , ...) [41, 42, 43, 44, 45], qu'organiques (DBSA [46], TSA, CSA,...) peuvent être utilisés pour la polymérisation et pour le dopage. Plusieurs auteurs [46, 47, 48, 49, 50] ont procédé à la préparation des composites par voie chimique (polymérisation in-situ). Mal-monge et al. ont obtenu des lms composites conducteurs à base de PVDF et de la PANI par polymérisation in-situ de l'aniline dans la solution de PVDF préalablement dissout dans du DMF en présence de TSA comme dopant [51]. Les lms obtenus ont une conductivité élevée de l'ordre de 0,5 S/cm.

Ils ont montré que cette conductivité dépendait des paramètres de synthèse tel que le rapport acide/aniline et oxydant/aniline dans le composite. Aussi Woo et al. ont élaboré des composites à base de PS dissout dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est versé goutte à goutte dans la solution d'aniline [52]. Des poudres composites sont obtenues par polymérisations in-situ d'aniline en présence d'HCl et d'APS comme oxydant.

Xie et al. ont polymérisé l'aniline avec l'APS en présence du copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS) en le dopant avec du DBSA [53]. Ils ont constaté que lorsque le taux de la PANI dans le composite était inférieur à 12% en poids, le matériau composite se comportait comme un élastomère thermoplastique. Chiang et al. ont procédé à la préparation du lm de PU en utilisant du PU réticulé avec du fullerenol [54]. Au nal, ils ont obtenu des couches minces d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de la PANI distribuée dans la matrice polymère. Chwang et al. Ont utilisé la solution aqueuse dispersée de PU préparé à partir des pré-polymères (le polypropylène glycol 700 (PPG-700)) et le diisocyanate de toluène (TDI) [55]. Dans ce dernier cas, le prépolymère est versé dans une solution d'acide bis (hydroxyléthyl)-aminopropanesulfonique (DS-200) dans le diméthyl acétamide (DMAc). Cette solution est mélangée avec le triméthylamine, l'acétone et une grande quantité d'eau dés ionisée [56]. Le poly (N-vinylpyrrolidone) permet de stabiliser les colloïdes pour éviter des agglomérations. Le lm de PU obtenu est placé dans une solution d'aniline dans du THF pour l'imprégnation [57].

Park et al. ont procédé à l'élaboration de lms composites à partir de lms de PA-6 contenant du chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ , agent oxydant) suspendus au-dessus d'une solution aqueuse d'aniline et d'HCl dans un réacteur et maintenus dans un vide statique de 160 torr à température ambiante [58]. Ils ont réalisé des lms composites transparents de PA-6/PANI grâce aux vapeurs d'aniline et d'HCl qui ont diusé dans la matrice polymère, suivi d'une polymérisation oxydative de l'aniline. Le sel d'aniline a été également formé et déposé au fond du réacteur. Ils ont trouvé des valeurs de conductivité allant jusqu'à  $10^{-2}\text{S/cm}$ , contrôlée en faisant varier les conditions expérimentales pour la synthèse du composite. La stabilité de la conductivité à l'exposition à l'air ambiant est très bonne, la conductivité diminue de moins d'un ordre de grandeur au bout d'un mois d'exposition. Ils ont pu observer par microscopie électronique à balayage (MEB) la formation de breds de PANI dans la matrice polymère en faisant de façon simultanée la polymérisation de l'aniline et la protonation de la PANI dans le composite, tandis que les domaines discontinus de la PANI sont formés à la suite de la simple polymérisation d'aniline dans le composite [59].

L'aniline peut aussi être polymérisée par voie électrochimique [60, 61]. Dans ce cas, l'aniline qui imprègne la matrice polymère est polymérisée par oxydation anodique. Masdarolomoor et al. ont préparé des composites à base de poly (2-méthoxyaniline-5-sulfonique acide) (PMAS)/PANI où la polymérisation d'aniline est réalisée en milieu aqueux sur une électrode [61]. Cette électrode qui est l'électrode de travail est recouverte de platine pour aider à l'adhésion du lm de PANI à la surface. Les lms PMAS/PANI ont été déposés à température ambiante par polymérisation potentiodynamique de l'aniline en présence du PMAS dopé en appliquant un potentiel de balayage entre -0,5 et 1,1 V avec un taux de numérisation de 25 ou 50 mV/s. La synthèse de l'acide polystyrène sulfonique (PSSA)/PANI par voie électrochimique en utilisant du polystyrène sulfonate (sel de sodium) comme dopant dans des conditions identiques à celles utilisées pour la synthèse du PMAS/PANI a été faite [61].

#### **V.4.1.2. Composites élaborés par mélange de la polyaniline (PANI)**

##### **Avec la matrice (méthode 2)**

Cette méthode consiste à faire un simple mélange de PANI avec la matrice isolante. Il existe dans la littérature plusieurs exemples expérimentaux de systèmes composites préparés par simple mélange du polymère conducteur et de la matrice polymère isolante. On peut citer par exemple Zhang et al. [61] qui ont élaboré des composites à base du PA-11 et de la polyaniline par un simple mélange de deux composants. La synthèse chimique de la polyaniline obtenue sous forme de poudre en mélangeant de l'aniline avec de l'APS et du HCl pour doper a été faite. Ce mélange a été maintenu à une température de -2°C. Une fois obtenue dans son état poudre émeraude, la PANI et le PA-11 ont été dissouts séparément dans l'acide sulfurique avant de les mélanger à température ambiante. Des lms composites de PA-11/PANI avec des valeurs de conductivité intéressantes [61] proches de celles mesurées sur des composites à base de PET/noir de carbone (jusqu'à 10<sup>-1</sup> S/cm) ont été obtenus par cette méthode. Zagorsk et al. ont procédé par la même méthode à l'élaboration des composites à base du PA-6/PANI en utilisant l'acide formique qui a servi de dopant et de dissolvant des deux composants (PANI et PA-6) [62].

Dans certains cas le complexe PANI-acide est dissout au préalable [63], puis la solution obtenue est mélangée avec le polymère, par exemple du PU [55, 64]. Dans d'autres cas on dissout le mélange matrice/PANI dans différentes solvants comme l'eau, le DMF [64],. . . Le DMF est un solvant organique qui permet d'améliorer la diffusion des ions dopants dans le lm. Les lms peuvent ainsi être préparés par évaporation du solvant à différentes températures [45]. Amado et al. ont obtenu des lms avec différentes concentrations de PANI comprises entre 10 et

20% par cette méthode [64].

Haberko et al. Ont préparé des lms minces à partir d'un composite à base du PS/PANI élaboré par la méthode des mélanges [65]. Ils ont donc mélangé la PANI préparée préalablement avec du CSA et l'ensemble dissout dans du chloroforme. Cette solution a été mélangée pendant une durée de six jours pour avoir une solution bien homogène, puis ils ont ajouté le PS dans la solution. La solution est ensuite filtrée afin d'éliminer les agglomérats de PANI. Avant de faire les lms minces par spin coater, la solution PS/PANI a été de nouveau filtrée. Deux méthodes de séchage ont été utilisées l'une sous atmosphère sèche et l'autre sous atmosphère humide. Par cette étude, une forte influence des conditions de préparation sur le processus de séparation de phase des différents échantillons a été montrée. Aussi, les auteurs ont obtenu des lms avec des épaisseurs variant entre 20 et 120 nm selon la vitesse choisie pour l'étalement de la goutte [65].

Par cette méthode, Amarnath et al. ont préparé des lms composites à base de PANI et de poly (vinyl chloride) (PVC) de conductivité comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  S/cm [66]. Pron et al. Ont procédé par la même méthode à l'élaboration de matériaux composites à base de PANI protonée [67]. La protonation de la PANI par un agent protonant organique a permis de favoriser la dissolution de cette dernière. Un agent plastifiant a été utilisé pour permettre une association moléculaire forte et la compatibilité entre la matrice polymère et la PANI. Ils ont obtenu des seuils de percolation faibles, et par conséquent, une conductivité élevée par rapport aux solutions préparées sans agent plastifiant [67].

Nous pouvons constater que la plupart des auteurs font le mélange naal, c'est-à-dire la PANI avec la matrice, à température ambiante. Cela s'explique généralement par le fait que les propriétés (électriques, ...) des composites ne sont pas dégradées à température ambiante.

#### **V.4.1.3. Composites obtenus par polymérisation de la matrice en Présence de la PANI (méthode 3)**

Avec cette méthode, les composites matrice/PANI sont obtenus en mélangeant la PANI avec les monomères permettant d'obtenir les différentes matrices (PU, PC, PS, PVDF, etc.) [30] - [40], [56, 53, 61]. Dans le cas des composites à base de PU/PANI fait par Malmonge et al., la polyaniline a été préparée au préalable par la polymérisation d'aniline (0.1M) à des températures comprises entre 0 et 2°C, en utilisant l'APS comme oxydant [68]. Les solutions avec différents pourcentages de PANI (jusqu'à 50%) dans le NMP sont mélangées avec du polyol et un agent réticulant [68]. Par cette méthode des lms conducteurs

avec différentes épaisseurs variant entre 30 et 100  $\mu\text{m}$  ont été obtenus avec des conductivités allant jusqu'à  $10^{-2}$  S/cm pour un pourcentage en poids d'aniline de 10% contenu dans le composite [68]. Spirkova et al. ont aussi mélangé du PANI avec du trihydroxypoly (oxypropylène) (PPT) et du dibutyle d'étain (DBTL) (catalyseur), auxquels ils ont ajouté du diisocyanate de diphenylmethane (MDI) à la fin de la réaction à température ambiante [69]. Ils ont pu obtenir des films composites à base de PU/PANI avec différents pourcentages de PANI. Bien que les images AFM montrent une bonne organisation des chaînes de PANI dans la matrice polymère, les valeurs de conductivité trouvées ont été cependant faibles ( $\sigma < 10^{-7}$  S/cm) [69].

#### **V.4. 2. Les applications possibles des composites conducteurs à base de PANI**

Les composites à base de PANI et des matrices polymères préparés par différentes méthodes que nous avons discutées dans ce chapitre visent des applications dans plusieurs domaines. Par exemple, les membranes (qui ont été synthétisées par la méthode 2) présentent des propriétés de transport et de résistance comparable à la membrane Nafion 450 (membrane polymère utilisée dans des piles à combustible) [64]. Cela veut dire qu'on peut utiliser une membrane à base de polymères conjugués et c'est avantageux sur le plan coût et la facilité de préparation.

Hino et al. ont préparé un adhésif conducteur à base de PANI et de résine époxyde [70]. La PANI a été dispersée dans une résine époxyde avec différents taux afin de préparer un adhésif conducteur [70]. Un maximum de conductivité électrique de  $10^{-1}$  S/cm a été atteint avec 10% en poids de PANI dopée dans la résine époxyde.

Une peinture à base de PMMA avec de la PANI conductrice dopée par le DBSA est fabriquée industriellement pour la décharge électrostatique [71].

La capacité de la PANI de modifier la conductivité électrique et la couleur lors de l'exposition à des vapeurs d'acide ou base ou à des liquides neutres trouve son application dans le domaine des capteurs, détecteurs et indicateurs [72] - [73]. Un détecteur de gaz a été réalisé en incorporant de la PANI dans de l'éthylène-propylène fluoré (FEP) [74]. De même, la PANI a été utilisée pour fabriquer des capteurs de gaz de pétrole liquéfié [75].

Wessling et al. ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANI permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur  $10^4$  [76]. Ces matériaux sont utilisés dans la protection des métaux contre la corrosion. Des produits anti-corrosifs à base de PANI

sont commercialisés (Ormecon) [77] et utilisés dans le domaine de l'aéronautique, naval, etc. Les composites peuvent être utilisés pour éliminer les charges électrostatiques [78]. Les lms composites poly (vinyl alcohol) (PVA)/PANI ont été utilisés comme électrodes pour détecter la croissance de bactéries [79].

Par l'effet de changement de couleur (changement du pH du milieu) en raison de la réaction de protonation-déprotonation, la PANI pourrait être utilisée comme un indicateur acide/base [73]. Les changements de la morphologie de la PANI au cours de la réaction de protonation-déprotonation et les processus d'oxydation-réduction fait que la PANI soit utilisée comme membrane de séparation de gaz [80] - [81]. La PANI possède une très haute constante diélectrique, ce qui permet de l'utiliser dans les condensateurs et dans les dispositifs de stockage d'énergie [82] - [83]. La PANI dispose une très grande capacité à absorber et à refléter.

Le rayonnement électromagnétique en changeant sa constante diélectrique après interaction avec l'énergie des ondes radioélectriques, micro-ondes. Cela fait la PANI le candidat approprié pour protéger des interférences électromagnétiques [84, 85]. Panipol (Neste) fabrique des boîtiers contenant de la PANI pour la protection des composants électroniques [86]. Les composites polymères conducteurs sont donc d'une grande importance dans plusieurs domaines d'applications.

Parmi ces applications, il y a l'écriture à base de polymères conducteurs qui a été identifiée comme l'un des domaines cibles pour la fabrication de dispositifs bio électroniques et optoélectroniques [87]. Plusieurs techniques différentes, comme la photo-lithographie [88], micromolding [89], électro-polymérisation utilisant des électrodes modifiées [90], ou en utilisant les dépôts de numérisation en microscopie électrochimique (SECM) [91] et les techniques d'impression [92], ont été appliquées avec succès pour réaliser de micromètres et submicromètres dimensionnés ( $> 0,1\mu\text{m}$ ).

Mirkin et al. [93] en utilisant la nanolithographie ont préparé des polymères conducteurs sous forme de lignes de 290 nm de largeur à une vitesse aussi élevée que 0,8  $\mu\text{m/s}$  en utilisant des polymères conducteurs chargés ioniquement comme l'encre pour écrire sur des substrats avec des charges opposés.

## **I.Introduction**

Des différentes façons de produire la PANI on été démontrées, 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 autant bouclant... ets.

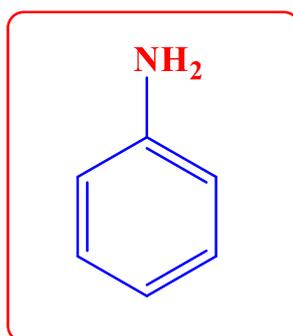
Parmi ces méthodes nous intéressons à synthétisé la PANI par voix interfaciale en Présence d'un plast-dopant.

La polymérisation autant bouclant « self-curling » rapporte la synthèse de la Polyaniline (PANI) sous formes des nanotubes ou bien des nano sphères avec l'ajout de l'Ethanol dans les solutions aqueuses.

**II- Présentation des réactifs utilisés :** dans cette partie, on donne les principales propriétés physico-chimiques des produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale

### ➤ **L'aniline**

C'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 plainte indigo ; Ce produit est utilisé dans la fabrication des colorants, des médicaments, des matériaux plastiques, des explosifs et nombreux produits chimiques synthétiques.

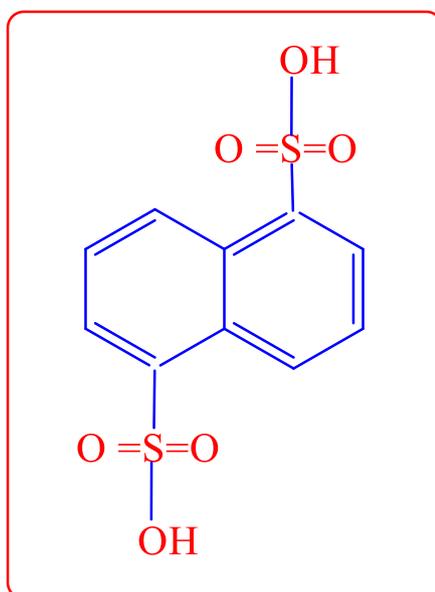


**Figure .17.** La structure moléculaire de L'aniline

### ➤ **Persulfate d'ammonium**

Le persulfate 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

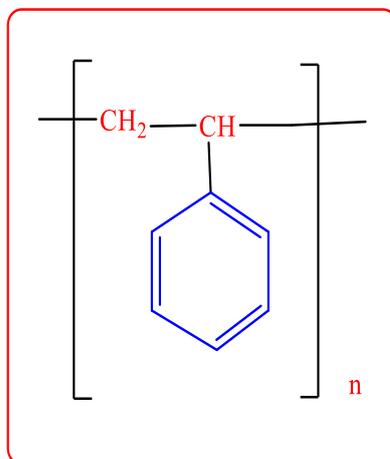
➤ **L'acide Armstrong** : est un composé organique aromatique de formule chimique  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6$  (naphthalène-1,5-disulfonique NDSA, voir figure ) est un acide fort ( $\text{pK}_a=0,6$ ). Il a été nommé par le chimiste britannique Henry Armstrong Edward . le NDSA est parfois utilisé comme un divalent contre-ion pour former des sels de base composés de médicaments, un tel sel est appelé sel naphthalène disulfonate [1].



**Figure .18.** La structure moléculaire de l'acide naphthalène-1,5-disulfonique.

➤ **Polystyrène**

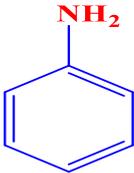
Le polystyrène (**PS**) est le polymère de formule  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph}))_n-$ , obtenu par polymérisation du monomère styrène  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}$ .

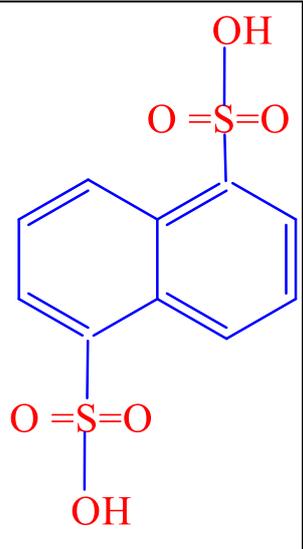
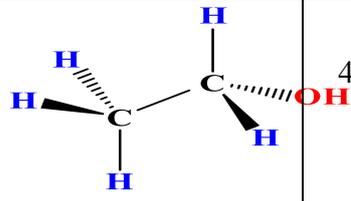
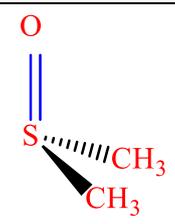
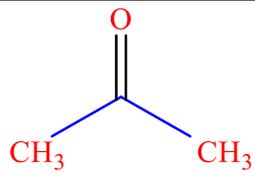
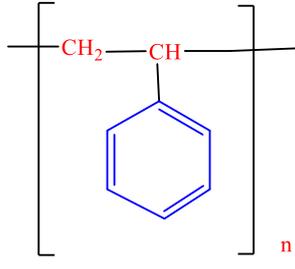


**Figure .19.** La structure moléculaire de polystyrène

### Les principales caractéristiques physico-chimiques

**Tableau.3.** Propriétés essentiels Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule chimique	Structure	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g·cm <sup>-3</sup> )	Point de fusion (°C)
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>		93,13	1,02	-6,0

<b>L'acide Armstrong</b>	$C_{10}H_8 S_2 O_6$		360		234
<b>Éthanol</b>	$C_2H_5OH$		46,07	0,789	-114
<b>Diméthylsulfoxyde (DMSO)</b>	$C_2H_6OS$		78.13	1.1	18.5
<b>Acétone</b>	$C_3 H_6 O$		58.08	0.783	-94.6
<b>Polystyrène</b>	$(C_8 H_8)_n$		104.15	1.06	240,270

### III-Synthèse de la polyaniline

Avant d'entamer la partie expérimentale et pour atteindre les conditions favorables pour chaque dopant. Des tests de solubilité sont effectués pour savoir la possibilité de réaliser les conditions opératoires pour la polymérisation de la polyaniline par voie autocatalytique.

#### Testes de solubilités

➤ **Aniline**

PRODUITS	H <sub>2</sub> O	DMSO	THF	NDSA	Diéthyléter
Aniline	-	+	+	+	+

➤ **Polystyrène**

PRODUITS	H <sub>2</sub> O	Acétone	DMSO	Toluène	THF	Diéthyl éther	Ethanol	Chlorof orme
Polystyrène	- <b>2heur</b>	+	-	++	++	+ <b>t = 1j</b>	-	++

➤ **NDSA**

PRODUITS	Ethanol	DMSO	THF	Chloroforme	Diéthyléter
<b>NDSA</b>	+	+	+	+	+

**Remarque**

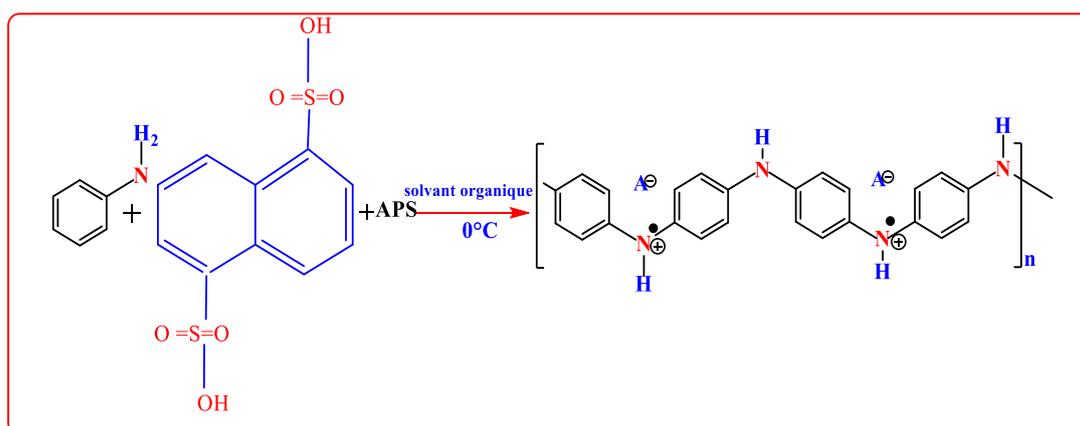
- (-) non soluble.
- (+) soluble.
- (++) très soluble.
- 

**III.1. Synthèse de la polyaniline par phénomène autant bouclant**

**III.1.1. Polyaniline-Acide Armstrong dans l'Éthanol (PANI-NDSA-ET)**

❖ **Préparation de la PANI-NDSA-ET**

La PANI-NDSA-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium  $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$  comme oxydant et une solution diluée d'**NDSA** comme agent dopant. Pour un rapport molaire dopant/aniline = **1,5**. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de **0.5**.



**Figure.18.** Préparation de la PANI-NDSA-ET.

❖ **Préparation de l'éméraldine sel (PANI-NDSA-ET)**

Le protocole agit de synthétiser la polyaniline interfaciale (les solvants organiques utilisées sont des solvants apolaires) pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5.

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 naphthalène disulfonique hygroscopique (NDSA(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>). C'est un dopant alliant des propriétés dopantes et plastifiantes, leur utilisation confère à notre polymère obtenu des meilleures propriétés morphologique (flexibilité) et électrique.

#### ❖ Description de l'expérience

Dans un ballon tricol on introduit 2ml d'aniline avec 10 ml d'eau, on laisse la solution sous agitation pendant 5min, après on ajoute 5,4g d' NDSA dissoute dans 20 ml d'eau.

La solution hétérogène avec formation d'une crèmeuse.

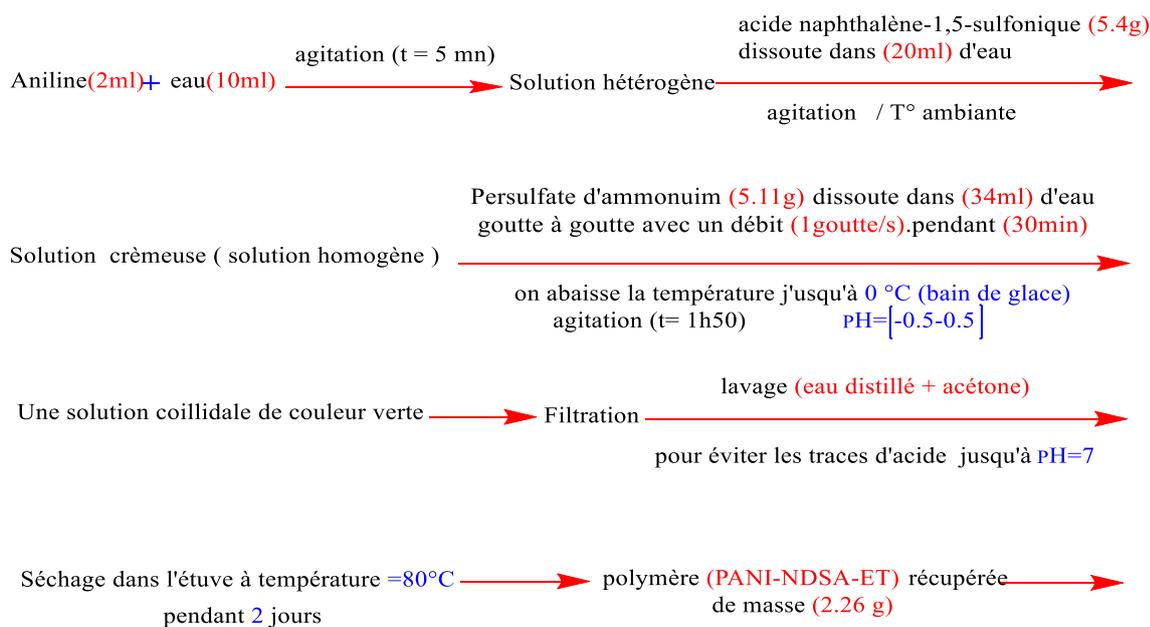
Après une heure 50 min d'agitation, on abaisse la température de ces solutions jusqu'à 0°C et on ajoute goutte à goutte une solution oxydante de persulfate d'ammonium (5,11 g d'APS dissoute dans 34ml d'eau). Le pH de la solution dans ces conditions est autour de (-0.5, 0.5).

Après 10 min on constate l'apparition d'une couleur verte.

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

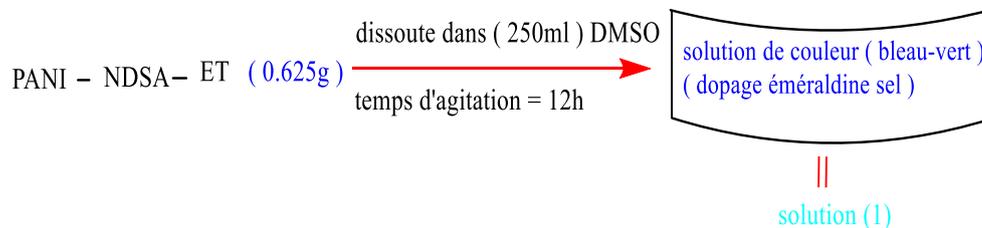
Le protocole expérimental suivi est schématisé selon les étapes mentionnées ci-dessous

### Première étape



Polymère obtenue (PANI-NDSA-ET) de conversion 83% .

### Deuxième étape : dissolution (polyaniline NDSA-Etanol)



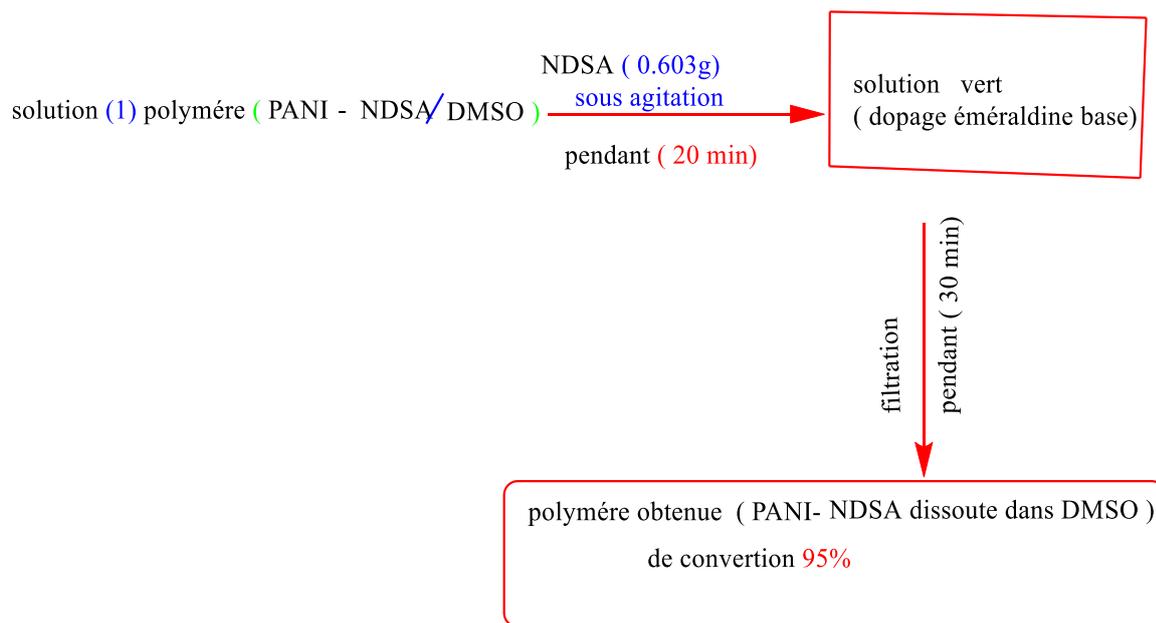
\*\*assurer un dopage maximale on a calculé le rapport  $\left[ \frac{\text{dopant}}{\text{aniline}} \right] = 0,25$  d'après le travail M<sup>me</sup> N.Naar et al [2]

le calcule :

$$\frac{[\text{dopant}]}{[\text{aniline}]} = 0.25 \text{ (massique)} , \text{ dopant} = [\text{aniline}] * 0.25 = \frac{0.625}{93.13} * 0.25$$

dopant = 0.00167 molaire  $\Rightarrow$  la masse dopant ( NDSA ) = 0.603 g

Troisième étape



**Préparation des solutions (PANI/PS) :** les solutions préparées sont mises en évaporation dans l'étuve pour préparer des composites sous formes des films.

Les différents pourcentages choisis pour la reformulation des différentes composites sont Résumés dans le tableau (4).

❖ **Tableau (4) :** les pourcentages des formulations des composites à base de PANI/PS

<b>Polystyrène (mg)</b>	<b>100%</b>	<b>99%</b>	<b>98%</b>	<b>97%</b>	<b>95%</b>
	400	396	392	388	380
<b>Chloroforme (ml)</b>	10	35	90	150	100
<b>PANI (mg)</b>	00	0.01	0.08	0.03	0.05

Les produits obtenus, sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques (FTR et UV-PIR et RAMAN), thermique par analyse thermogravimétrique(ATG) et par Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC). La conductivité électrique des films obtenus est donnée par la méthode des quatre pointes.

## **IV. Méthodes d'analyses**

### **IV.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR :**

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. 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. Le spectre d'absorption est fait dans la région du moyen infrarouge 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type « Thermo- Nicolet équipé d'un détecteur DTGM KBr.

### **IV.2. Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

La caractérisation par Raman est effectuée sur un Raman spectra collecté en utilisant Aramis Horiba Jobin-Yvon spectrometer Q6 avec 785-nm laser diode.

### **IV.3. Mesure UV-Visible PIR**

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 une solution de PANI- NDSA Éthanol (PANI-NDSA-ET) à faible concentration. Après filtration sur un filtre Phenex PTE (0.45  $\mu\text{m}$ ), la fraction soluble de l'échantillon de PANI-dopée est placée dans une cuvette de 1cm en quartz.

#### **IV.4. 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.

#### **IV.5. Analyse par calorimétrie à balayage différentielle (DSC)**

La **calorimétrie différentielle à balayage** (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air). Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les analyses sont effectués sur un calorimètre a balayage différentielle (DSC) Q200 (TA instruments), les masses utilisées environ 10 mg de chaque échantillon.

#### **IV.6. Conductivité électriques**

Les mesures sont effectuées sur un résistivimètre CMT-SR 2000N, 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 sur des films PANI/PS à différents pourcentage.

**Références bibliographiques**

[1] [http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx? no produit =187971](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no%20produit=187971)

[2] N. Naar, D. Djurado, S. Lamouri, A. Pron, Spectroscopic and structural properties of dopant functionalized polyaniline prepared in a one step procedure, , Journal of Macromolecular Science, volume 50(6), pp.631-638, (2013).

## I- Introduction

Dans cette partie, on donne les résultats des caractérisations effectuées sur la PANI Synthétisée en présence du NDSA comme dopant et les composites réalisés abase de PANI/PS.

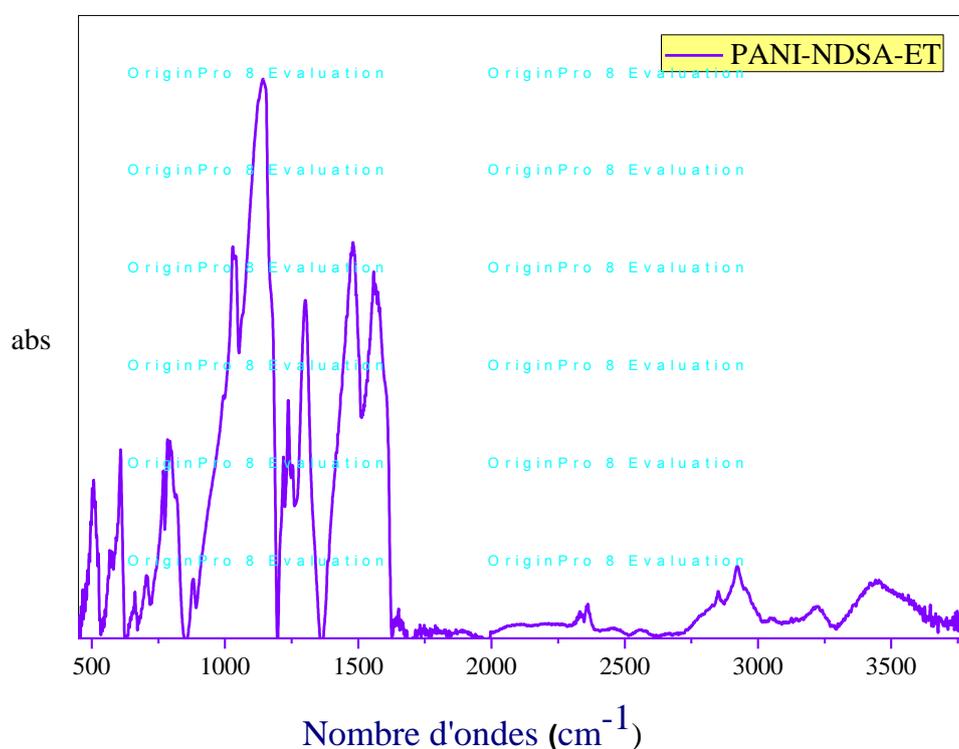
## II-Résultats et discussions

### II-1.1. Caractérisation spectrale

#### II-1.1.1. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'échantillon obtenu ; est effectuée sur une pastille de polyaniline à 2% de KBr avec un nombre de scans égal à soixante et une résolution de résolution de 0,5.

Le spectre infrarouge de la PANI-NDSA-Et est illustré sur Les figures ci-dessous



**Figure .21.** Spectre FTIR de la PANI-NDSA-ET

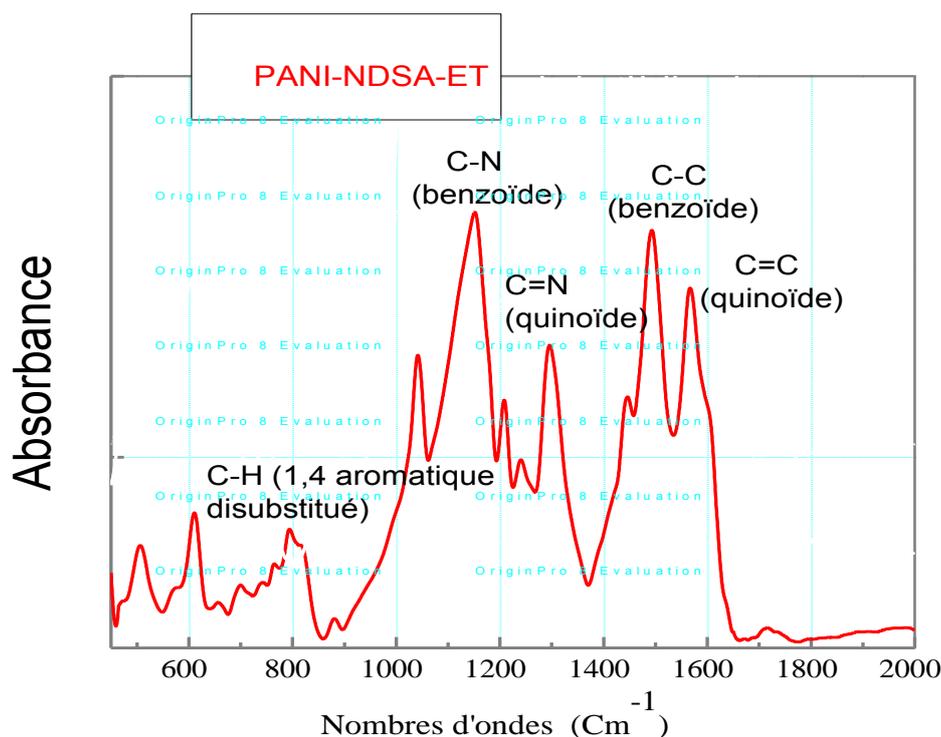


Figure .22. Spectre FTIR de la PANI-NDSA-ET dans l'intervalle (450-2000  $\text{cm}^{-1}$ )

Le spectre IR de PANI-NDSA-ET confirme la présence de :

- ✚ Des bandes de déformation situent entre 500 et 610  $\text{cm}^{-1}$ , présentent clairement la fonction sulfonique  $\text{SO}_2$  ;
- ✚ Vers 800 à 900  $\text{cm}^{-1}$  deux pics voisins intenses montrent les déformations **C-H** hors du plan reliée aux noyaux aromatique ;
- ✚ Les bandes entre 1342 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations asymétrique et symétrique de la liaison **S=O** ; [2]
- ✚ 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  $\text{cm}^{-1}$  et **N-H** ;
- ✚ La bande située entre 1230-1250  $\text{cm}^{-1}$  présente la conformation de la fonction aryle ( $\text{SO}_3$ )  $\text{M}^+$  ;

- ❖ Les deux bandes intenses à 1359  $\text{cm}^{-1}$  et 1150  $\text{cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux vibrations de valence 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 ;
- ❖ Les vibrations d'élongation **C=C** à l'intérieur du cycle absorbent entre 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 (**B-NH<sup>+</sup>=Q**) formé lors de la protonation de la PANI. [3] donc c'est une vibration qui confirme la protonation de la PANI c.-à-d. le dopage est effectué.

### II-1.1.2. Spectroscopie par RAMAN

Le polystyrène est caractérisé par spectroscopie RAMAN. Le spectre obtenu est présenté dans la figure ci-dessous.

Des fortes absorptions sont observées à 1625 et 1619  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à **C=C** du phényle aromatique homocycliques. Des bandes à 1450, 1000 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  liées à la vibration de déformation (**-CH<sub>2</sub>-**) du groupement vinyle lié au groupement phényle.

Autre bande est observée à 1321  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de déformation du (**-CH-**) du groupement vinyle. Une dernière bande de déformation (**C-H**) hors du plan est observée à 790  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'un composé homocyclique aromatique monosubstitué.

En comparant avec un autre spectre Raman du polystyrène [4]; on trouve les mêmes vibrations essentielles. Donc le polystyrène ( polymérisé par la lumière dans le magasin des produits chimiques) utilisé dans notre travail correspond au polystyrène de chaîne principale.

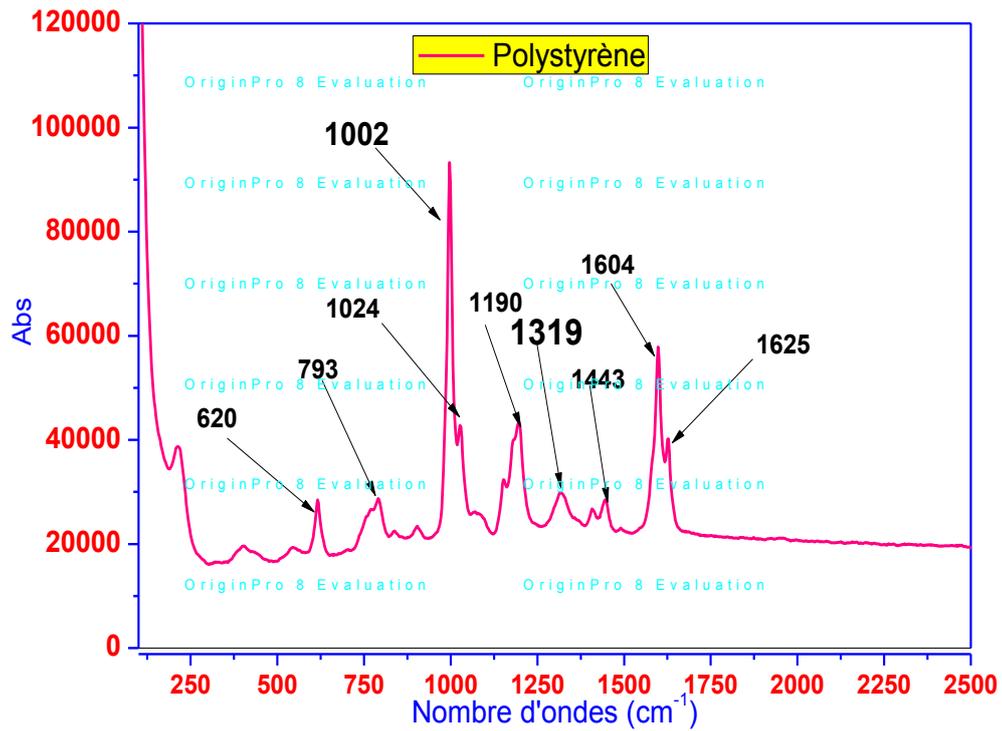


Figure.23. spectre RAMAN de la polystyrène

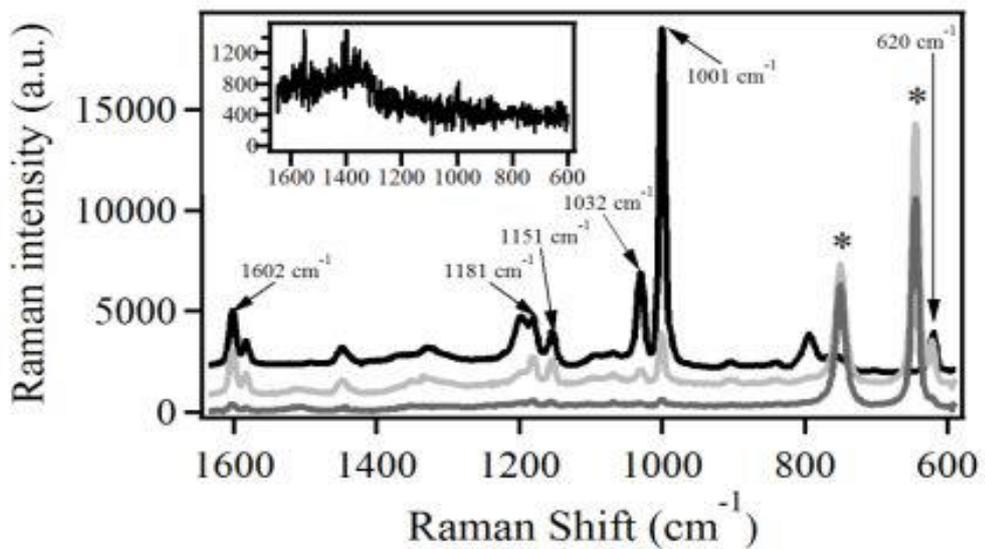
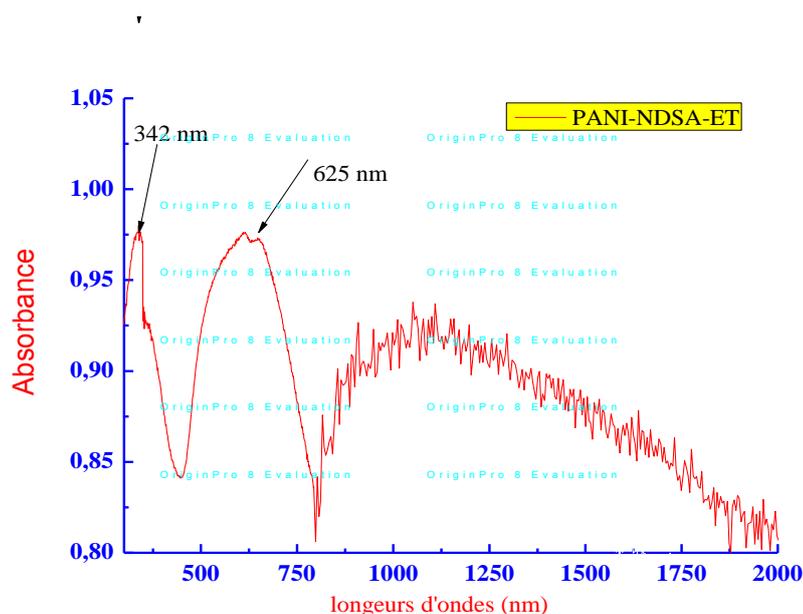


Figure.24. Spectre RAMAN de comparaison [4]

### II.1.1.3. Étude 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 Ultravioletvisible (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 .

Les spectres UV-PIR (*figure. 25*) montre clairement l'apparition des bandes vers à 342 nm et 625nm .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 chaine de polyaniline .Ces bande sont caractéristique de la polyaniline protonée. Elles correspondent aux transitions électroniques  $\pi$ -  $\pi^*$ (bande à 342nm), et polaron-  $\pi^*$ (bande large à 625 nm). Donc le dopage par l'acide NDSA a eu lieu.

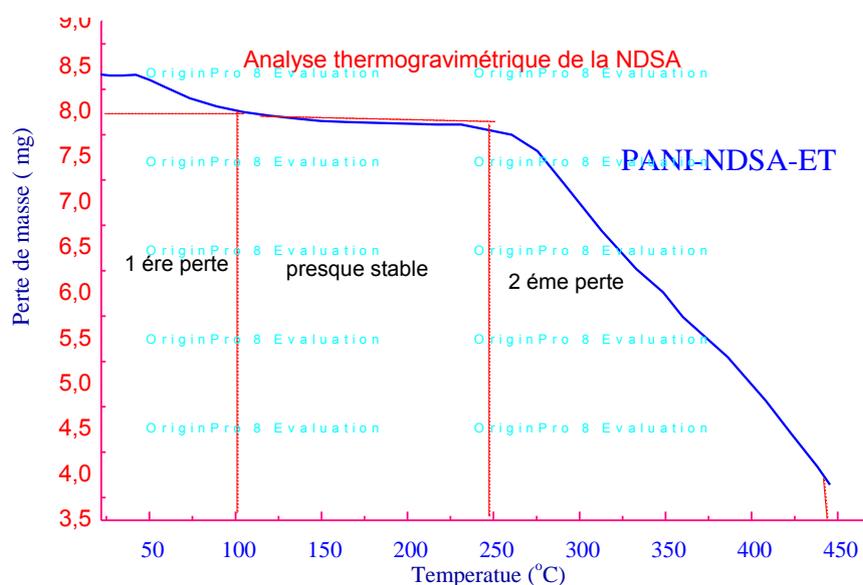


**Figure.25.** le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-NDSA-ET

## II-1.2. Caractérisation thermique

### II.1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le thermogramme (**figure.26**), donne la variation de perte de masse de PANI-NDSA-ET en fonction de la température.



**Figure .26.** Thermogramme d'ATG de NDSA

✚ La première perte de poids est de 4,77% dans une plage de température est 22-100°C. Cette perte due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;

✚ La deuxième perte est observée entre 228-450°C estimée à 44% est liée au départ des molécules du dopant (NDSA) est de l'eau physique.

**Tableau (5).** Variation de perte de masse de la PANI-NDSA-ET en fonction de la température.

Figure	Matériau	Plage de température	Perte de masse calculée %
26	PANI-NDSA-ET	22-100°C	4,77
		228-450°C	44

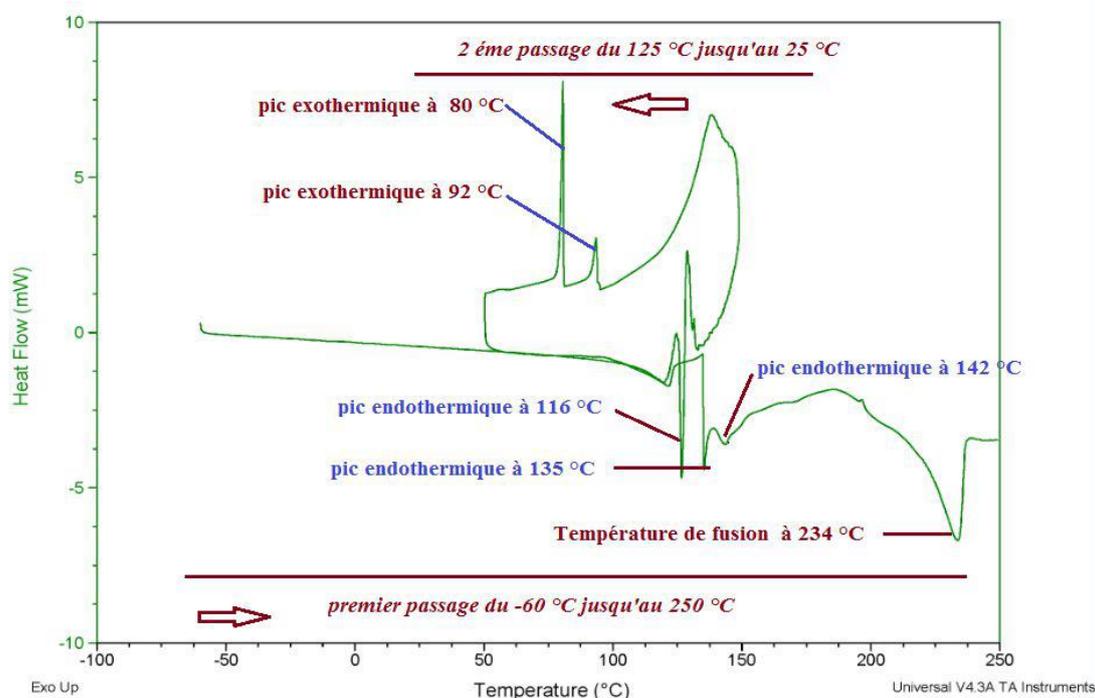
## II-1.2. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC de NDSA (**figure.27.**) fait sous deux étapes : la première étape correspond le premier et le deuxième passage, et la second étape correspond le troisième passage.

Le premier passage (chauffage a partir de -60 jusqu'à 250 °C) présente deux pics endothermiques entre 116,06-135,10 °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 °C correspondant au réarrangement moléculaire. Un autre grand pic à 234 °C 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 refroidissement est estimé à partir du 125°C jusqu'à 22°C.

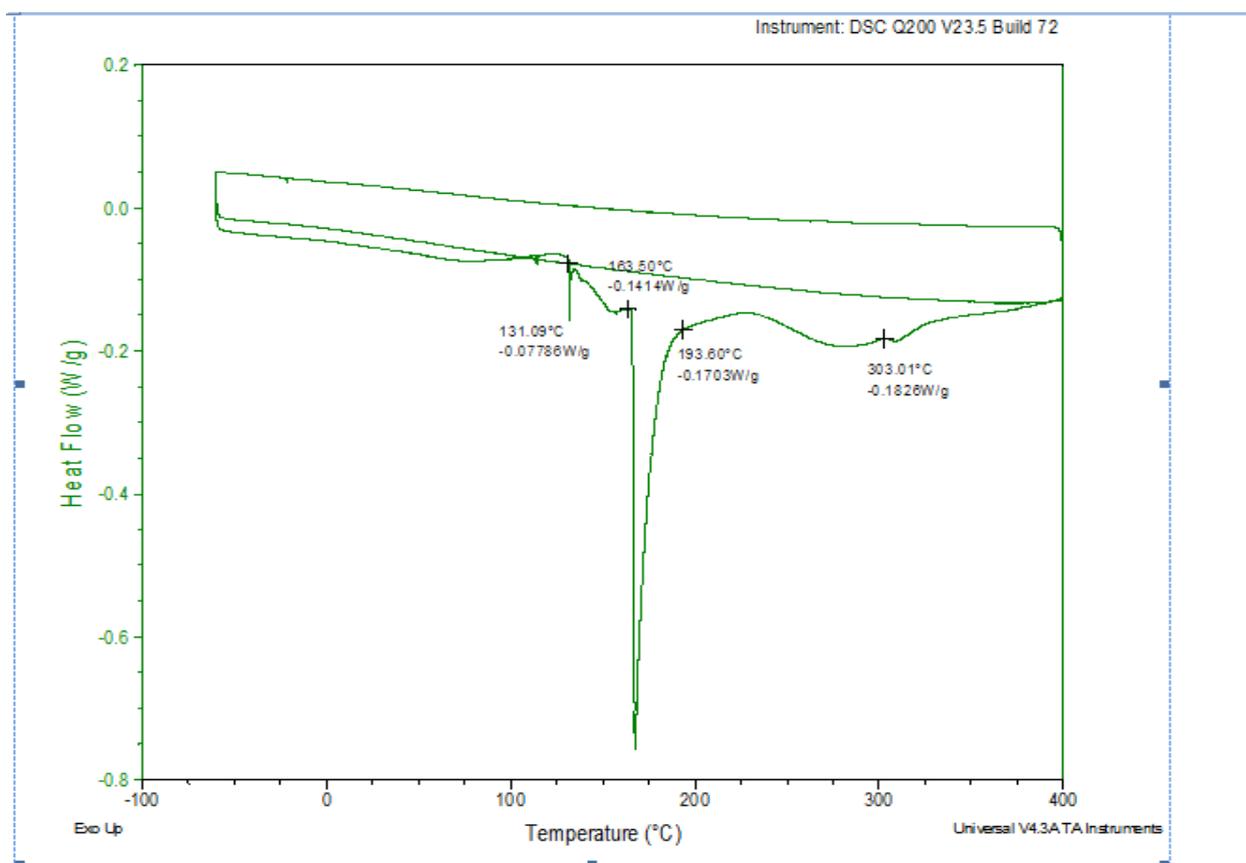
Le thermogramme montre deux pic exothermique un petit pic à 92 °C et un autre pic à 80 °C qui correspondent au phénomène de cristallisation.



**Figure.27.** Thermogramme DSC de NDSA.

Le thermogramme ci-dessous (**figure.28**) présente les phénomènes thermiques observés au niveau de notre échantillon synthétisé.

On constate deux pic intenses endothermiques vers 131 et 193 °C qui peuvent correspondre aux départ des molécules d'eau faiblement et fortement liée et d'après ces derniers l'eau fortement se trouve plus que l'eau faiblement liée. Ces pics sont suivis par un pic plus large vers 303 °C qui signale le départ des molécules de dopant du produit. Par la suite aucune transition n'est observée.



**Figure.28.** Thermogramme DSC de PANI-NDSA-ET

### II-1.3. Caractérisation électriques des composites PANI-PS

Après séchage des films obtenus et qui correspondent à 4 formulations de PANI/PS à différentes pourcentages. La mesure de la conductivité électrique est effectuée pour les composites réalisés. Les résultats obtenus sont présumés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau (6).** Conductivité électriques des composites PANI/PS

<b>composites PANI/ Polystyrène En pourcentage massique du PS dans le composite</b>	100%	99%	98%	97%	95%
<b><math>\sigma</math> (conductivité électrique (S.cm-1))</b>	Isolant	4,45 10-6	Non identifiable	Non identifiable	Non identifiable

D'après les résultats mentionnés dans le tableau, le polystyrène est mentionné comme un polymère isolant. Par contre la valeur de la conductivité s'est apparait identifiable que pour la formulation 99% et d'après la valeur de la conductivité électrique donc ce composite peut servir dans l'emballage antistatique. Pour le reste des résultats l'appareil n'a pas pu donner une valeur fixe pour une seule raison le mélange n'était pas homogène pour ces pourcentage.

**Références bibliographiques**

- [1] N. Naar, D. Djurado, S. Lamouri, A. Pron , Spectroscopic and structural properties of dopant functionalized polyaniline prepared in a one step procedure, *Journal of Macromolecular Science*, 50, 631, (2013).
- [2] S. Chakane, P. Likhite, S. Jain, and S.V. Bhoraskar, Synthesis and Characterization of conducting polyaniline in presence of cuprous ions, *Transactions of the SAEST*, 1, 37, 35, (2002).
- [3] Norma Aurea Rangel-Vázquez, René Salgado-Delgado, Edgar García-Hernández, Ana María Mendoza-Martínez, Characterization of Copolymer Based in Polyurethane and Polyaniline (PU/PANI), *J. Mex. Chem. Soc.*, 53, 248, (2009).
- [4] M. W. Meyer, Scanning angle Raman spectroscopy investigation of Raman scatter enhancement techniques for chemicals analysis, Graduate theses and dissertations, Iowa State University (2003).

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre étude est d'élaborer des composites à base d'un polymère conducteur qui est *la polyaniline* qui joue le rôle *d'un renfort* et le *polystyrène* qui est un *polymère isolant*. *Cette formulation est préparée par la méthode de dissolution* et le composite est destiné pour l'emballage antistatique.

La polyaniline est synthétisé par voie chimique oxydative en présence du persulfate d'ammonium qui joue le rôle d'un amorceur radicalaire et le NDSA qui joue le rôle d'un dopant c.-à-d. pour doper le polymère et le rendre conducteur. La caractérisation spectrale, et thermique a confirmé que la synthèse voulue a eu lieu et même la protonation du polymère.

Le polystyrène utilisé est un polymère récupéré sous forme un bloc, déjà polymérisé par la lumière dans le stockage des produits. La caractérisation par spectroscopie RAMAN a assuré que le polymère est un polystyrène cristallisé sans aucune réticulation.

La caractérisation électrique des composites réalisés à base de PANI et PS est avéré exploitable que pour un pourcentage de 99 % a cause de l'hétérogénéité du milieu dans les autres formulations. D'après la valeur de conductivité trouvée ( $4,45 \cdot 10^{-6} \text{ S.Cm}^{-1}$ ), cette formulation peut servir dans l'emballage antistatique.

## Introduction Générale

Les polymères semi-conducteurs présentent de larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans le secteur du bâtiment, de l'automobile de l'électroménager, du textile, de l'électricité, et des nombreuses applications potentielles telles que : les batteries légères, les composants électroniques, les matériaux anti-décharges électrostatiques, le blindage électromagnétique et les diodes électroluminescentes.

En 1985, MacDiarmid et al. Montrent que parmi les PCI, la polyaniline (PANI) présente une bonne stabilité. Est aussi le seul PCI pouvant présenter soit un dopage protonique le rendant sensible aux variations de pH. De plus ce PCI est un bon marché, devenant ainsi le premier polymère conducteur commercialement disponible. Dès 1992, des applications impliquant la PANI sont en cours d'étude et de mise au point dans divers laboratoires et industries. Ces études ont débouché sur la création de sociétés ou de filiales, comme par exemple Panipol, Ormecon, Polyone, Plextronics,...

L'utilisation des matériaux composites remonte à la nuit des temps. L'intégrité des premiers composites utilisés comme par exemple les tiges de roseaux mélangées à l'argile, le coton imprégné des résines naturelles comme bandages de leurs momies, les assemblages de lamelles collées de bois et de cornes animales composaient les meilleurs arcs. Par la suite ... les composites modernes permettent des synergies intéressantes pour satisfaire aux nouvelles exigences de conception, de fabrication, de résistance, de sécurité et de confort [1].

L'étude des matériaux composites a commencé il y a plus d'un siècle et les efforts en vue de concevoir de nouveaux produits n'ont cessé d'être soutenus. Dans les années soixante dix du siècle dernier, suite à la crise pétrolière, un intérêt très particulier a été porté sur ces matériaux [2]. L'industrie des plastiques avait traversé à l'époque une crise profonde liée à l'embargo de 1973, qui avait provoqué un manque de matières premières et de résines sur le marché, et initié une série d'escalades dans les prix des polymères. Cette

situation avait conduit à une croissance d'intérêt pour l'utilisation des charges (remplisseurs) et des renforcements comme moyen de réduction des prix des composés à moulage et d'extension de l'offre des résines.

Le succès des matériaux composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés (mécaniques, électriques etc..) très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes.. ces propriétés dépendent des formes d'inclusions, de leurs répartition dans la matrice, de leur orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques, ...), et de leur fraction volumique (concentration). Ainsi, la caractéristique effective du matériau est une fonction très complexe, dépendant de tous ces facteurs, et difficile à décrire.

L'application des composites s'étend de l'industrie du sport à l'aérospatiale. Dans le domaine du génie électrique et depuis trois décades, l'application de l'isolation composite dans les appareillages haute tension à base de polymères chargés avec des minéraux dans l'emballage intelligent (antistatique) à base des polymères. Donc de nombreuses études aussi bien de la part des physiciens travaillant dans le domaine de la physique du solide, pour des raisons théoriques, que de la part des ingénieurs des polymères pour les applications industrielles [3].

Notre travail porte précisément sur la réalisation d'un composite à base de la polyaniline (renfort=charge électrique) et le polystyrène (un polymère isolant) **destiné à l'emballage antistatique.**

Le travail présenté dans ce mémoire ; est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre I consiste une étude bibliographique comporte un approfondissement global sur les polymères conducteurs en général et la polyaniline, le polystyrène, et les composites.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale et les méthodes d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats de caractérisation (par des méthodes spectroscopiques (FTIR, RAMAN, et UV-Proche-IR), thermique (ATG et DSC). Les propriétés électrique des composites réalisés sont vérifiés par la conductivité électrique

Enfin, ce travail renfermera une conclusion générale.

### **Références bibliographiques**

[1] P. E. Bourban, L. Carlsson, J. P. Mercier, J. A. E. Manson, Matériaux composites à matrice organique : Constituants, procédés, propriétés, presses polytechniques et universitaires romandes, (2004).

[2] Handbook of fillers and reinforcements for plastics, Edited by Harry S. Katz and J.V. Milewski, Published by Van Nonstand Reinhold Company, New York, (1978).

[3] A. Mirmohseni, W.E. Price, J. Membrane. Sci. 100, p.239-248 (1995).

## LISTE d'ABREVIATIONS

- ANI: Aniline ;
- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;
- PANI : Polyaniline ;
- PVA : Alcool polyvinylique ;
- AFM : microscope à force atomique ;
- APS: persulfate d'ammonium ;
- CPC: composite polymère conducteur ;
- CSA: acide camphorsulfonique ;
- DBSA : acide dodécyl benzène sulfonique ;
- DMF : diméthylformamide ;
- DRS: spectroscopie de relaxation diélectrique ;
- NMP: N-méthyl-2-pyrrolidone ;
- PET: polyethylene terephthalate;
- PMMA : polyméthyl méthacrylate ;
- PS: polystyrène ;
- PU: polyuréthane ;
- H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>: l'acide sulfurique ;
- BANI-EB : éméraldine base ;
- PCI : polymères conducteurs intrinsèques ;
- S/cm : semence /centimètre ;
- Ω.m : Ohm×mètre ;
- BV : bande de valence ;
- BC : bande de conduction ;
- ev : électro-volt ;
- TDI : diisocyanate de toluène ;

$\text{CuCl}_2$  : chlorure de cuivre ;

n : facteur idéalité ;

I : intensité ;

PPS : polysulfure de phénylène ;

PVC : polyvinyl chloride ;

RAMAN : Spectroscopie Raman ;

ATG : thermogravimétrie ;

DSC : Analyse calorimétrie à balayage différentielle ;

Tg : température de transition vitreuse ;

TA : instruments ;

NDSA : L'acide Armstrong ;

DMSO : Diméthylsulfoxyde ;

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>1</b>	Propriétés de polystyrène.	<b>16</b>
<b>2</b>	propriétés modifiées par l'incorporation d'une charge.	<b>23</b>
<b>3</b>	les pourcentages des formulations des composites a base de PANI/PS	<b>47</b>
<b>4</b>	Variation de perte de masse de la PANI-NDSA-ET en fonction de la température.	<b>60</b>

## *Table des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Courbe de percolation	<b>2</b>
<b>2</b>	Quelques polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés	<b>4</b>
<b>3</b>	Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolants	<b>5</b>
<b>4</b>	Echelle de conductivité électrique de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et quelques conducteurs non polymères	<b>8</b>
<b>5</b>	Schéma de la polyaniline	<b>10</b>
<b>6</b>	Formulation générique des différentes formes de polyaniline	<b>10</b>
<b>7</b>	Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline	<b>11</b>
<b>8</b>	Méthodes de conversion entre les différents états de la polyaniline	<b>13</b>
<b>9</b>	Structure du polystyrène	<b>14</b>
<b>10</b>	Formation du polystyrène	<b>15</b>
<b>11</b>	photo des cristaux de Polystyrène cristal.	<b>17</b>
<b>12</b>	photo des cristaux de Polystyrène choc.	<b>18</b>
<b>13</b>	Micro composites et nano composites peuvent être obtenus à partir d'une dispersion de silicates lamellaires au sein d'une matrice polymère	<b>19</b>
<b>14</b>	Schéma illustre l'aspect général d'un matériau composite	<b>21</b>
<b>15</b>	Classification des matériaux composites	<b>22</b>
<b>16</b>	Fibres de bois, polymère recycle et composite extrudé	<b>25</b>
<b>17</b>	La structure moléculaire de l'aniline	<b>40</b>
<b>18</b>	La structure moléculaire de l'acide naphthalène-1,5-disulfonique.	<b>41</b>

19	La structure moléculaire de polystyrène	42
20	Préparation de la PANI-NDSA-ET.	45
21	Spectre FTIR de la PANI-NDSA-ET	51
22	Spectre FTIR de la PANI-NDSA-ET dans l'intervalle (450-2000 cm <sup>-1</sup> )	52
23	Spectre RAMAN de la Polystyrène	54
24	thermogramme DSC de NDSA	56
25	Thermogramme DSC de la PANI-NDSA-ET	57
26	Thermogramme DSC de la PANI-NDSA-ET	57
27	Thermogramme DSC de NDSA	58
28	Thermogramme d'ATG de NDSA	59
29	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-NDSA-ET	61

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Dr. Moulay TAHAR DE  
SAIDA



Faculté des Sciences  
Département de CHIMIE

# *MÉMOIRE*

Pour l'obtention d'un diplôme de

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

Présenté par :

M<sup>lle</sup>. BOUZIANE Meriem

## *Thème*

**Élaboration d'un composite polyaniline/  
polystyrène destiné à l'emballage antistatique**

Soutenu le / /2015  
Devant le jury composé de :

<b>Présidente :</b>	<b>M<sup>lle</sup>. Ayat Moulkheir</b>	<b>M.A.A à l'Université.Saïda</b>
<b>Examinatrice :</b>	<b>M<sup>me</sup>. Boutaleb Nadia</b>	<b>M.A.A à l'Université.Saïda</b>
<b>Examinatrice :</b>	<b>M<sup>me</sup>. Miloudi Safia</b>	<b>M.A.A à l'Université.Saïda</b>
<b>Encadreur:</b>	<b>M<sup>me</sup>. NAAR Nacira</b>	<b>M.C.A à l'Université.Saïda</b>

*Année universitaire : 2014-2015*

# SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste Abréviation

**INTRODUCTION GENERALE.....1**



## Chapitre I

# Rappels Bibliographiques



**I. Introduction .....**

 **II. Les polymères conducteurs.....**

II.1. Définition .....1

II.2. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques .....3

II.3. Structure des polymères conducteurs intrinsèques.....4

II.4. Le dopage des polymères conducteurs .....6

II.4.1. Méthodes de dopage.....7

II.4.1.1. Dopage chimique.....8

II.4.1.2. Dopage électrochimique.....9

II.4.1.3. Dopage photochimique.....9

II.4.1.4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur .....9

II.4.2. Applications des polymères conducteurs .....9

 **III. La polyaniline .....**10

III.1. Historique.....	11
III.2. États d'oxydation.....	12
III.3. Techniques de synthèse. ....	12
III.4. Propriétés conductrices – Dopage.....	12

## **IV. Le polystyrène.....14**

IV.1. Historique.....	14
IV.2. Synthèse du polystyrène.....	14
IV.3. Propriétés de polystyrène.....	16
VI.4. Les différents types de Polystyrènes.....	17

## **V. Les composites.....18**

V.1. Matériaux composites .....	18
V.1.1. Les matrices polymères.....	20
V.1.2. Les renforts.....	20
V.2. Marché des matériaux composites.....	24
V.3. Procédés de production des matériaux organiques.....	24
V.3.1. Extrusion.....	24
V.3.2. Synthèse chimique.....	25
V.3.2.1. Miscibilité des polymères .....	26
V.4. Le composite à base de polymères conducteurs .....	27
V.4. 1. Le composite à base de polyaniline.....	27
V.4. 2. Applications possibles des composites conducteurs à base de PANI.....	31

### **Références Bibliographique**

# Chapitre II

## Expérimentation et Techniques d'analyses

I. Introduction.....	40
II. Présentation des réactifs utilisés.....	40
III. Synthèse de la polyaniline.....	44
III.1. Synthèse de la polyaniline par phénomène autancat bouclant .....	45
III.1.1. Polyaniline-Acide Armstrong dans l'Éthanol (PANI-NDSA-ET).....	45
IV. Méthodes d'analyses.....	49
IV.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	49
IV.2. Spectroscopie Raman.....	49
IV.3. Mesure UV-Visible PIR.....	49
IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	50
IV.5. Analyse par calorimétrie à balayage différentielle (DSC).....	50
IV.6. Conductivité électriques.....	50
<b>Références Bibliographique</b>	

# Chapitre III

## Résultats et discussions

I. Introduction .....	52
II. Résultats et discussions .....	52
II-1.1. Caractérisation spectrale.....	52
II-1.1.1. Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	52
II.1.1.2. Spectroscopie par RAMAN.....	54
II.1.1.3. Etude spectroscopique de la structure électronique par le Spectre d'absorption UV-Visible –proche Infra Rouge .....	56
II.1.2. Caractérisation thermique.....	57
II.1.2.1 .Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	57
II.2.2. Analyse par calorimétrie à balayage différentielle (DSC).....	58
II.1.3. Caractérisation électriques des composites PANI-PS.....	60

### Références Bibliographique

### CONCLUSION GENERALE