

I. Introduction

Dans cette partie, nous présentons toutes les résultats de notre travail avec les interprétations essentielles.

Nous commençons par spectroscopie d'absorption UV-Visible-Proche Infra Rouge puis la caractérisation thermiques qui est donnée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui nous informe sur les différentes pertes de masse observées et enfin la température de stabilité de chaque produit synthétisé. Finalement l'aspect morphologique est qui est le but de notre travail est visualisée par Microscope Électronique à Balayage.

II. Interprétation des résultats

II.1. Étude spectroscopique de la structure électronique par le spectre d'absorption UV-Visible-Proche Infra Rouge

II.1.1. Produit (PANI-CAO-ET) et (PANI-CAO-TO)

Les spectres UV-PIR (*figure. 60.*) montrent clairement l'apparition des bandes vers à 333- 368 nm et 670 nm.

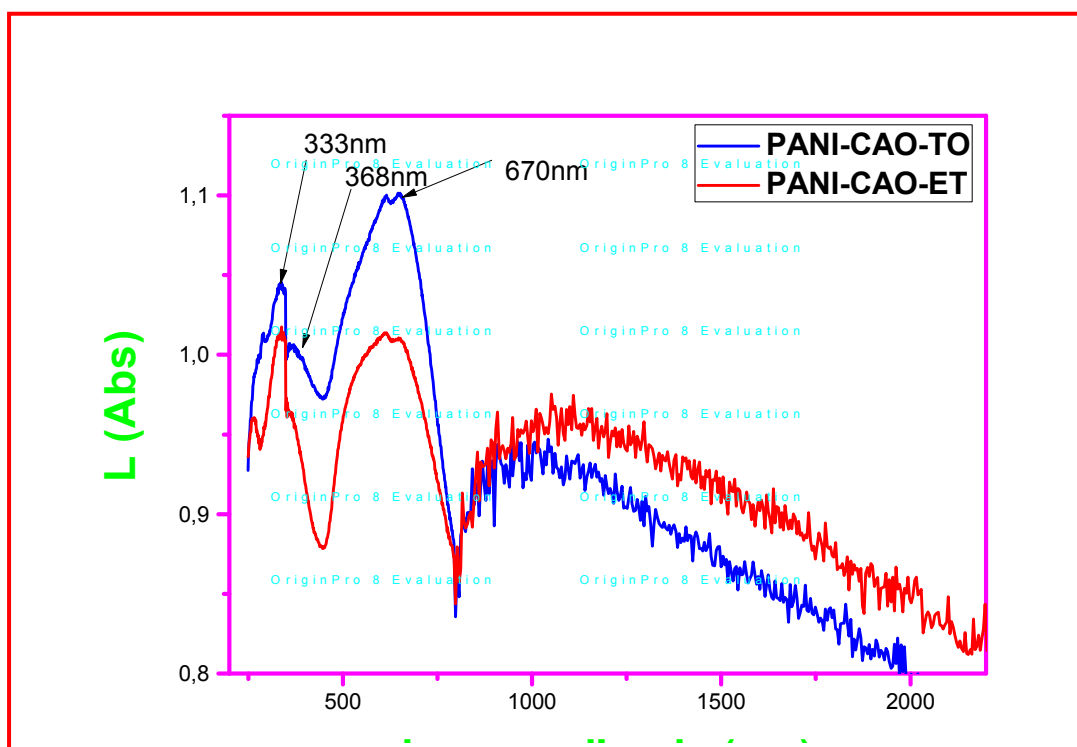


Figure.60. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO.

Donc le dopage se traduit par l'apparition d'une bande de faible dispersion énergétique dans le gap correspondant à la formation de polarons localisés le long de la chaîne de polyaniline. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée (selon les données du chapitre II) . Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 333 nm), π -polaron (bande à 368 nm) et polaron- π^* (bande large à 670 nm). Mais ce quand peut le remarquer qu'il n ya pas grande différence entre les deux échantillons synthétisés dans les mêmes conditions stœchiométrique ; l'un synthétisé par voix interfaciale et l'autre par auto-bouclant. Les deux aboutissent à des polarons localisés.

II.1.2. Produit (PANI-TA-ET) et (PANI-TA-TO)

Les spectres UV-PIR (*figure 61 et 62*) montrent clairement la présence des polarons sont localisés le long de la chaîne de polyaniline. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée. Pour la PANI-TA-ET ; des transitions de π - π^* (bande à 339 nm), π -polarons (bande à 391 nm) et polarons- π^* (bande large à 619 nm) apparaissent.

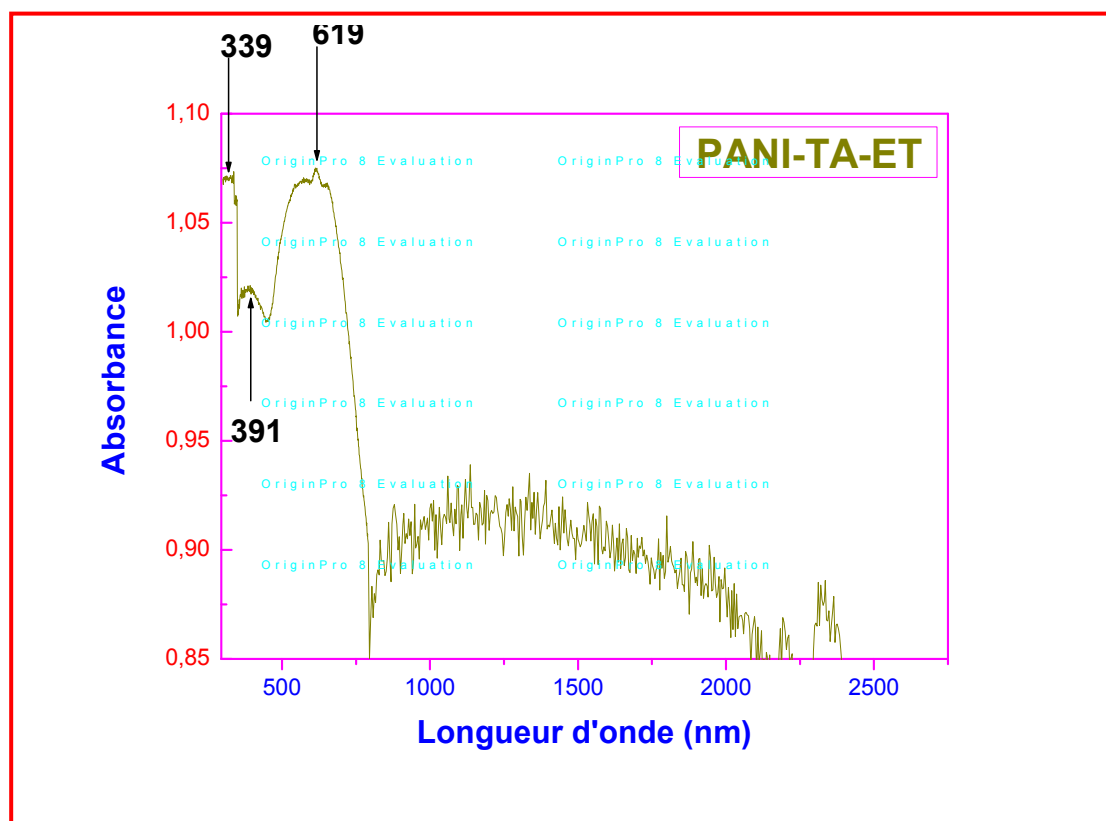


Figure.61. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-TA-ET.

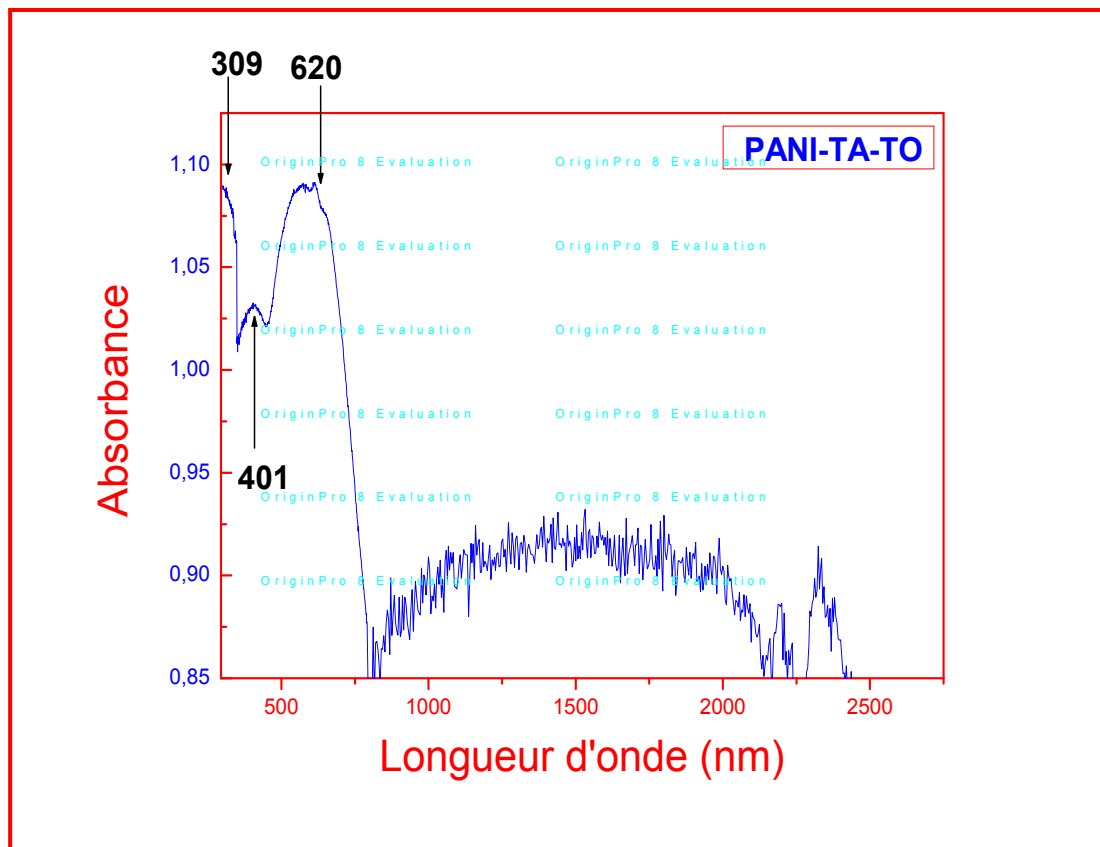


Figure.62. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-TA-TO.

Pour la PANI-TA-ET, on distingue aussi les bandes suivantes :

- ✚ La première située dans l'ultraviolet à 309 nm caractérise la transition électronique π - π^* dans les anneaux benzenoïdes.
- ✚ La deuxième est située à 401 nm caractérise la transition électronique π -polarons.
- ✚ La troisième est située à 620 nm caractérise la transition électronique polarons- π^* .

II.1.3. Produit (PANI-SDS-ET)

Le spectre UV-PIR (*figure. 63.*) montre clairement l'apparition des bandes vers à 316-370 nm et 612 nm avec la confirmation du cas polarons localisés le long de la chaîne de polyaniline. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 316 nm), π -polarons (bande à 370 nm) et polarons- π^* (bande large à 612 nm).

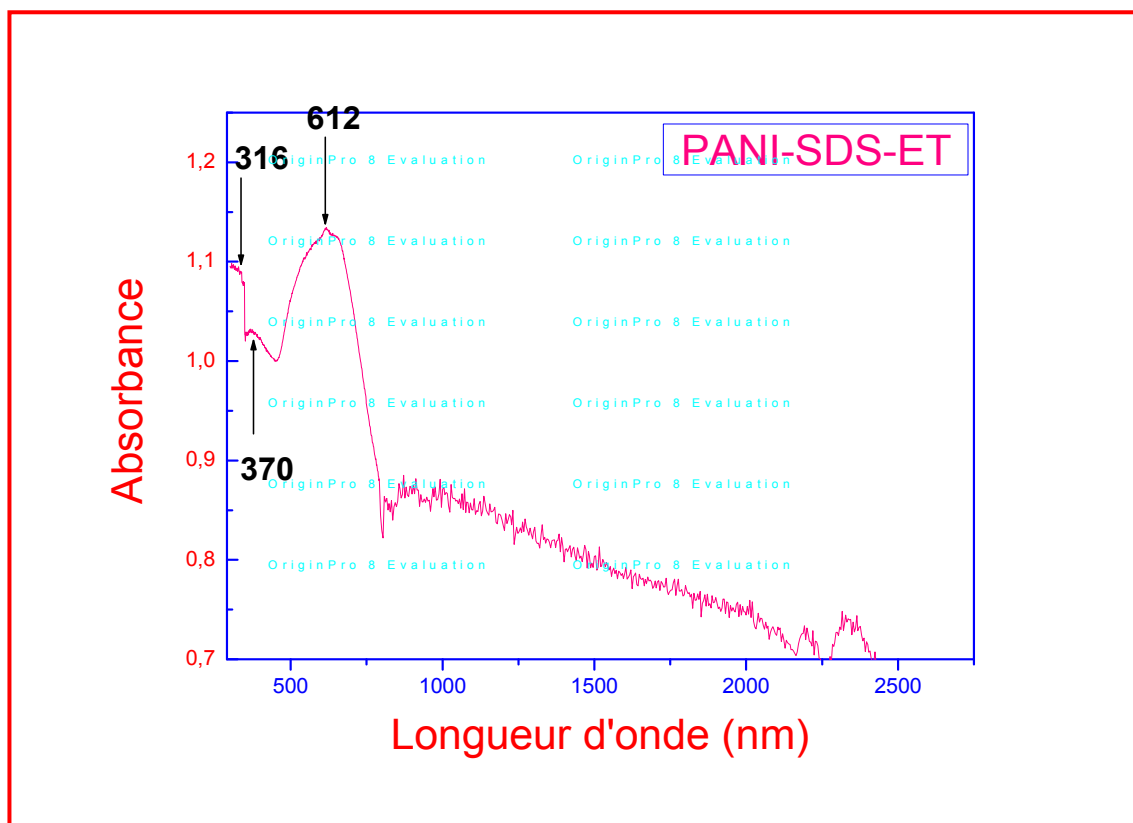


Figure.63. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-SDS-ET.

II.1.4. Produit (PANI-CA-ET)

Le spectre UV-PIR (*figure.64.*) montre clairement l'apparition des bandes vers à 301-376 nm et 574 nm. Donc le dopage se traduit par l'apparition d'une bande de faible dispersion énergétique dans le gap correspondant à la formation de polarons localisés le long de la chaîne de polyaniline. Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée.

- ✚ Le premier situé dans l'ultraviolet à 301 nm caractérise la transitions électroniques π - π^* dans les anneaux benzenoïdes.
- ✚ La deuxième est situé à 376 nm caractérise la transition électroniques π -polarons.
- ✚ La troisième est situé à 574 nm caractérise la transition électroniques polarons- π^* .

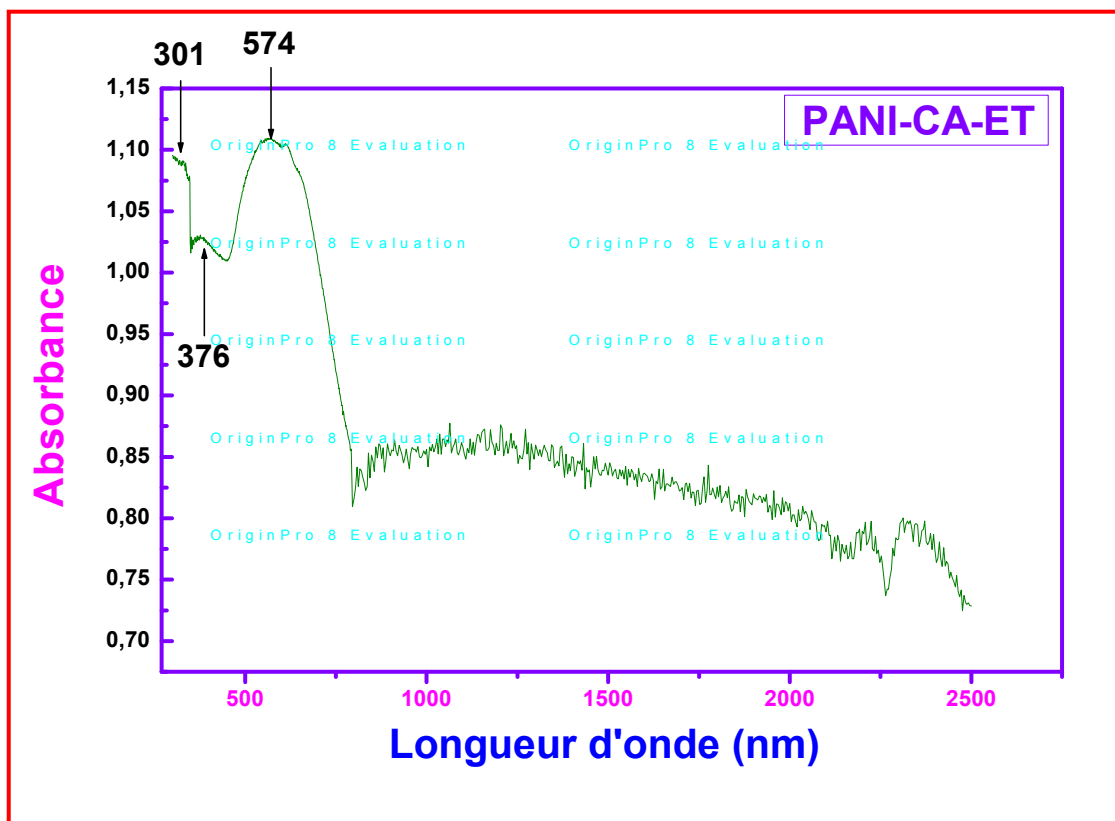


Figure.64. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-CA-ET.

III- Caractérisation thermique

III.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes (*figures 65, 66, 67 et 68*), donnent la variation de perte de masse de la PANI-CA-ET, PANI-SDS-ET, PANI-TA-ET, PANI-TA-TO, PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO en fonction de la température.

III.1.1. PANI-CA-ET

Les thermogravimétrique (*figure.65.*), donnent la variation de perte de masse de PANI-CA –ET en fonction de la température.

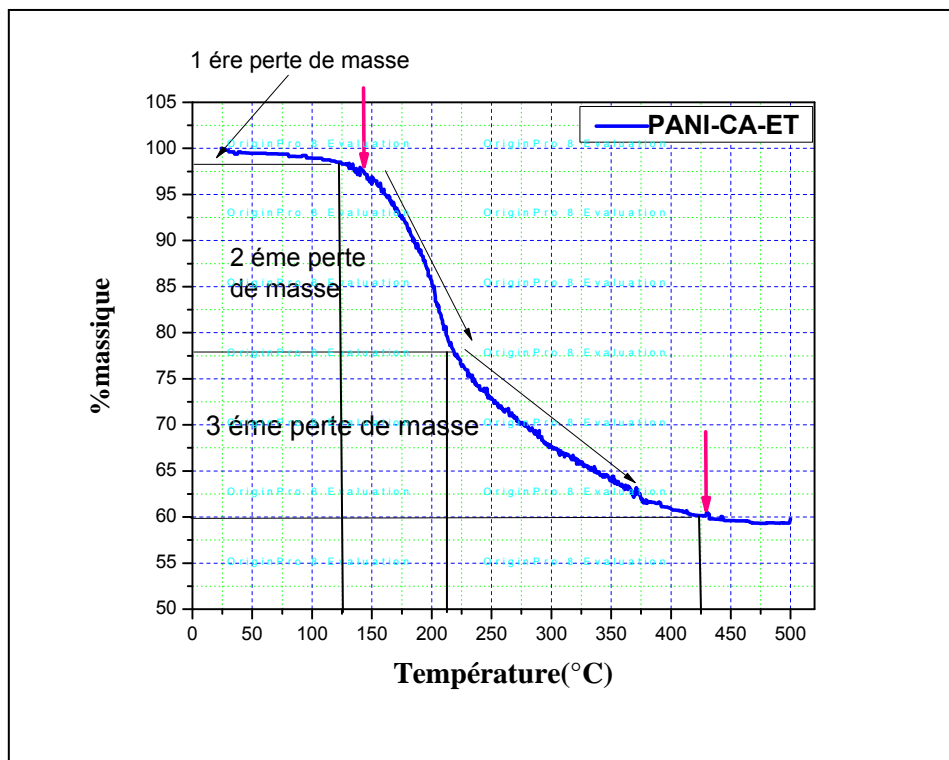


Figure.65. Thermogramme ATG de la PANI-CA-ET.

L'étude de la dégradation thermique de la PANI-CA-ET a donné trois zones de perte de masse:

- La première perte de poids est de 4% dans une plage température [25-148°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;
- La deuxième perte observée entre 148-217°C estimée à 18% est liée au départ des molécules du dopant (CA) est de l'eau physique (fortement lié).
- La troisième perte observée entre 217-427°C estimée à 17,61% est liée à des faibles masses (les oligomères).
- 60% de la polyaniline s'est montrée stable au delà de 427°C.

Le thermogramme montre clairement que l'échantillon de PANI dopée par CA (Acide cinnamique) perd approximativement 40% de son poids total, à 500°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 500°C.

Les résultats obtenus sont résumé dans le **tableau 2**.

<i>Figure</i>	<i>Matériau</i>	<i>Étape</i>	<i>Plage de température (°C)</i>	<i>Perte de masse calculée %</i>
65	PANI-CA-ET	1	25-148	4
		2	148-217	18
		3	217-427	17,61

Tableau .2. Variation de perte de masse de la PANI-CA-ET en fonction de la température.

III.1.2. PANI-SDS-ET

Les thermogrammes (*figure.66.*), donnent la variation de perte de masse de PANI-SDS-ET en fonction de la température.

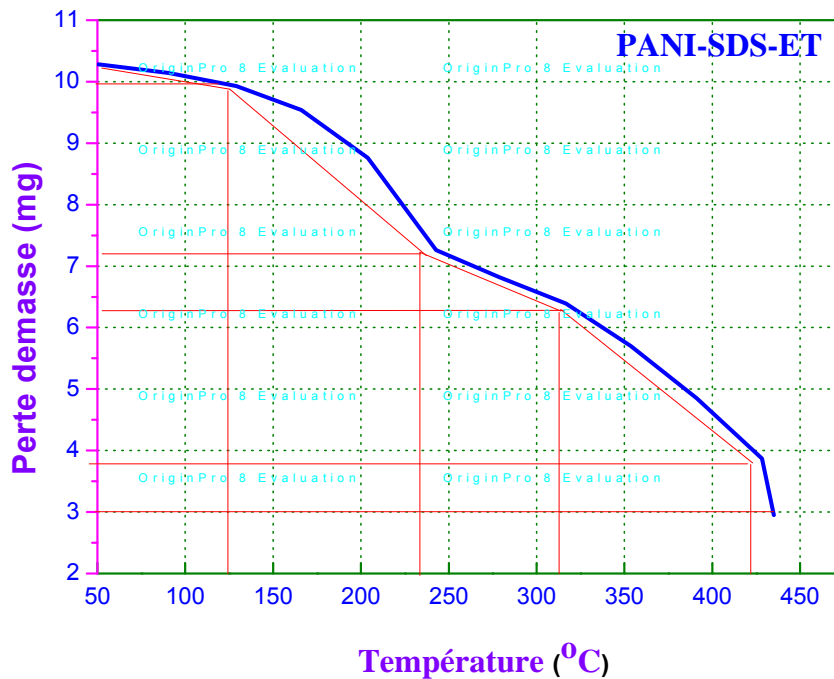


Figure.66. Thermogramme ATG de la PANI-SDS-ET.

L'étude de la dégradation thermique a montré que la PANI-SDS-ET a une perte de poids en Cinque zones :

- ❖ La première perte de poids est de 3.83% dans une plage température [50-124°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;
- ❖ La deuxième et la troisième correspondant à la perte graduelle de l'eau de constitution et même le dopant ;
- ❖ la quatrième perte commence la scission de la chaîne principale de ce dopant.
- ❖ En fin la cinquième étape montre clairement la déformation ou la réticulation de ce produit.
- ❖ La PANI-SDS-ET est thermiquement stable jusqu'à 450°C.

Le thermogramme montre clairement que l'échantillon de PANI dopée par SDS (dodécylsulfate de sodium) perd approximativement 70% de son poids total, à 450°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 435°C.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 3**.

<i>Figure</i>	<i>Matériau</i>	<i>Étape</i>	<i>Plage de température (°C)</i>	<i>Perte de masse calculée %</i>
66	PANI-SDS-ET	1	50-124	3,83
		2	124-234	26,73
		3	234-312	9,13
		4	312-422	23,75
		5	422-435	7,69

Tableau .3. *Variation de perte de masse de la PANI-SDS-ET en fonction de la température.*

III.1.3. PANI-TA-ET et PANI-TA-TO

Les thermogrammes (*figure.67.*), donnent la variation de perte de masse de PANI-TA-ET et PANI-TA-TO en fonction de la température.

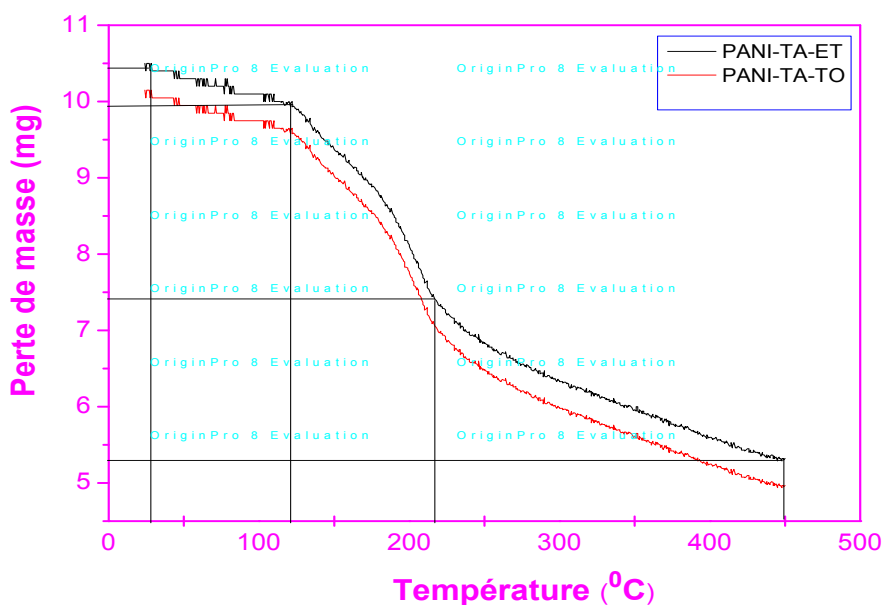


Figure.67. Thermogramme ATG de la PANI-TA-ET et PANI-TA-TO.

L'étude de la dégradation thermique la PANI-TA-ET et PANI-TA-TO montre quatre pertes de poids essentielles:

- La première perte de poids est de 4% pour le cas de la PANI-TA-ET et 3,7% pour la PANI-TA-TO dans une plage température [26-121°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère. Dans ce cas on constate que la PANI-TA-ET est très hydratée que le PANI-TA-TO à cause de la durée de séchage de ces produits.
- La deuxième perte observée entre 121-219°C estimée à 24,6% (PANI-TA-ET) et 25,8% (PANI-TA-TO) est liée au départ des molécules du dopant (TA) liée à une perte de l'eau de constitution.
- La troisième perte observée entre 219-450°C estimée à 20,4% (PANI-TA-ET) et 21,5% (PANI-TA-TO) est liée à des faibles masses (les oligomères).
- A partir de 450°, les deux échantillons étudiés perdent une quantité considérable d'ordre supérieure à 30% ; due à la réticulation de ce polymère ;

Les thermogrammes montrent clairement que l'échantillon de PANI dopée par TA (Acide tartrique) perd approximativement 50% de son poids total, à 500°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 450°C.

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

Figure	matériau	Étape	Plage de température (°C)	Perte de masse calculée %
67	PANI-TA-ET	1	26-121	4
		2	121-219	24,6
		3	219-450	20,4
67	PANI-TA-TO	1	26-121	3,7
		2	121-219	25,8
		3	219-450	21,5

Tableau .4. Variation de perte de masse de la PANI-TA-ET et PANI-TA-TO en fonction de la température.

III.1.4. PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO

Les thermogrammes (*figure.68.*), donnent la variation de perte de masse de PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO en fonction de la température.

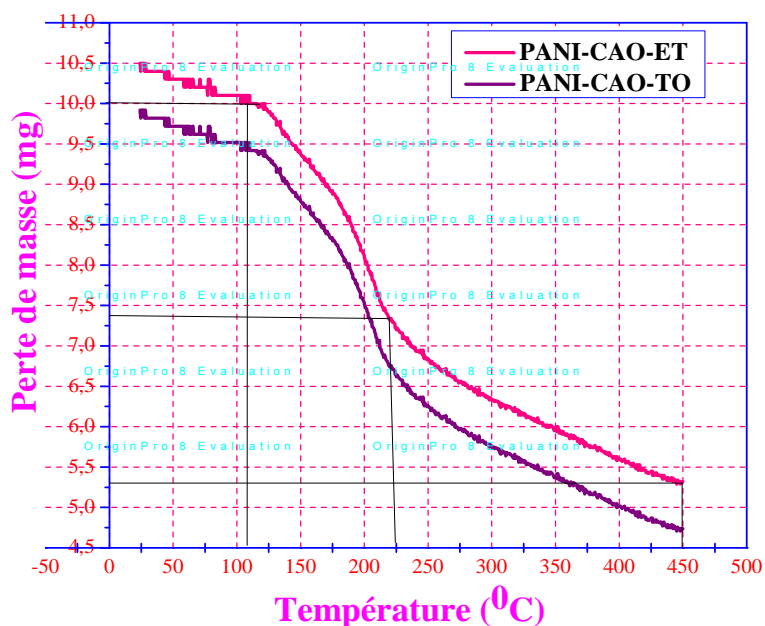


Figure.68. Thermogramme ATG de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO.

L'étude de la dégradation thermique de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO montre trois pertes de poids essentielles:

- ❖ La première perte de poids est de 3.83% pour le cas de la PANI-CAO-ET et 3,57% pour la PANI-CAO-TO dans une plage température [27-108°C]. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère. Dans ce cas on constate que la PANI-CAO-TO est très hydratée que le PANI-CAO-ET à cause de la durée de séchage de ces produits ;
- ❖ La deuxième perte observée entre 108-220°C estimée à 25,67% (PANI-CAO-ET) et 27,35% (PANI-CAO-TO) est liée au départ des molécules du dopant (CAO) liée à une perte de l'eau de constitution.
- ❖ La troisième perte observée entre 220-450°C estimée à 19,52% (PANI-CAO-ET) et 20,71% (PANI-CAO-TO) est liée à des faibles masses (les oligomères).
- ❖ A partir de 450°, les deux échantillons étudiés perdent une quantité considérable d'ordre supérieure à 50% ; due à la réticulation de ce polymère ;

Le thermogramme montre clairement que l'échantillon de PANI dopée par CAO (Acide crotonique) perd approximativement 50% de son poids total, à 500°C. La polyaniline est donc thermiquement stable jusqu'à 450°C.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau 5**.

<i>Figure</i>	<i>Matériau</i>	<i>Étape</i>	<i>Plage de température (°C)</i>	<i>Perte de masse calculée %</i>
68	PANI-CAO-ET	1	27-108	3,83
		2	108-220	25,67
		3	220-450	19,52
68	PANI-CAO-TO	1	27-108	3,57
		2	108-220	27,35
		3	220-450	20,71

Tableau .5. Variation de perte de masse de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO en fonction de la température.

IV. Caractérisation morphologique (MEB)

IV.1. PANI-CAO-ET

L'analyse morphologique de la PANI-CAO-ET (*figure.69.*) montre une structure tubulaire sans cavité de forte anisotropie puisque la longueur de chaque bâtonnet est très supérieure de la largeur ce qui confirme que la précipitation du produit s'est fait par le système autant-bouclant, la présence de l'éthanol dans le milieu réaction a créé une régularité dans la morphologie. Cette morphologie assure une bonne régularité à l'échelle nanométrique pour le transport de la charge électronique.

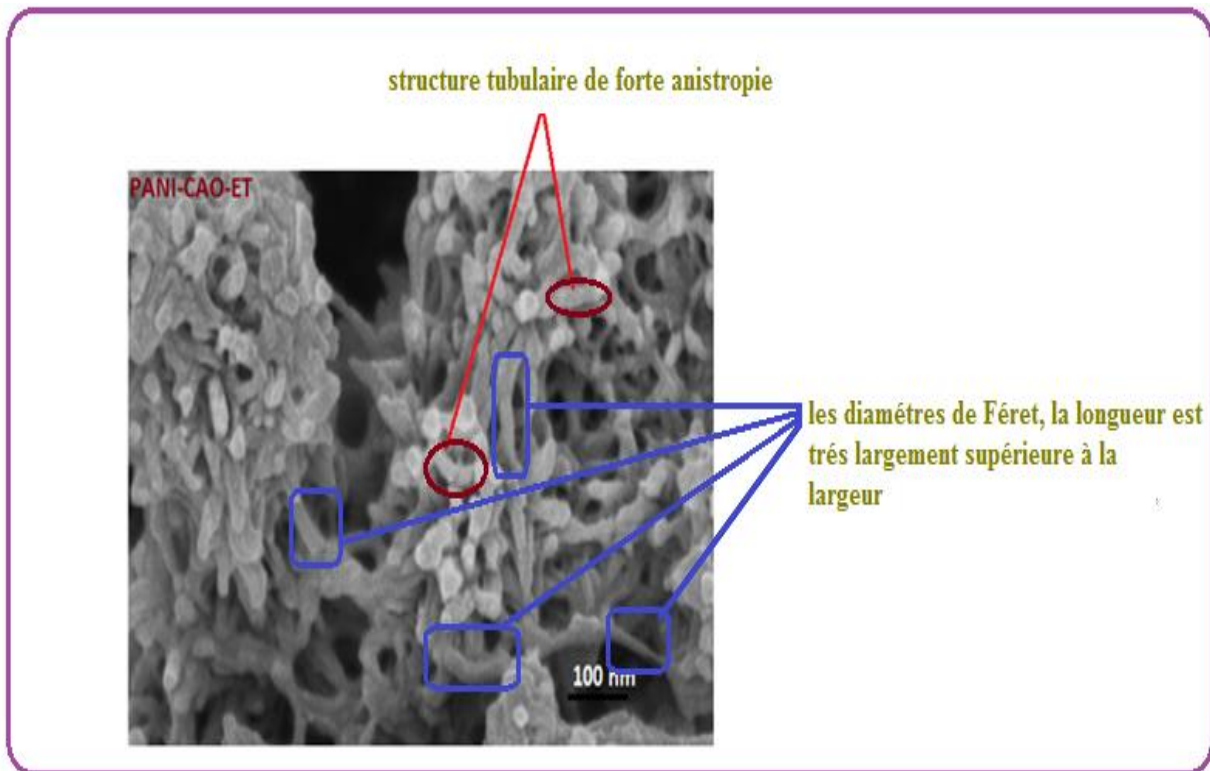


Figure.69. Micrographie MEB de la poudre de PANI-CAO-ET à 100 nm.

IV.2. PANI-SDS-ET

L'analyse morphologique de la PANI-SDS-ET (*figure.70.*) montre que cette dernière présente une structure tubulaire cylindrique régulière et de forte anisotropie d'après les diamètres de Feret minimum et maximum. La taille de ces formes est très régulière d'environ

50 nm. Ce qui confirme que le dopage dans ce cas est effectué que par le SDS qui a joué le rôle d'un tension actif dans la régularité morphologique et au même temps un dopant.

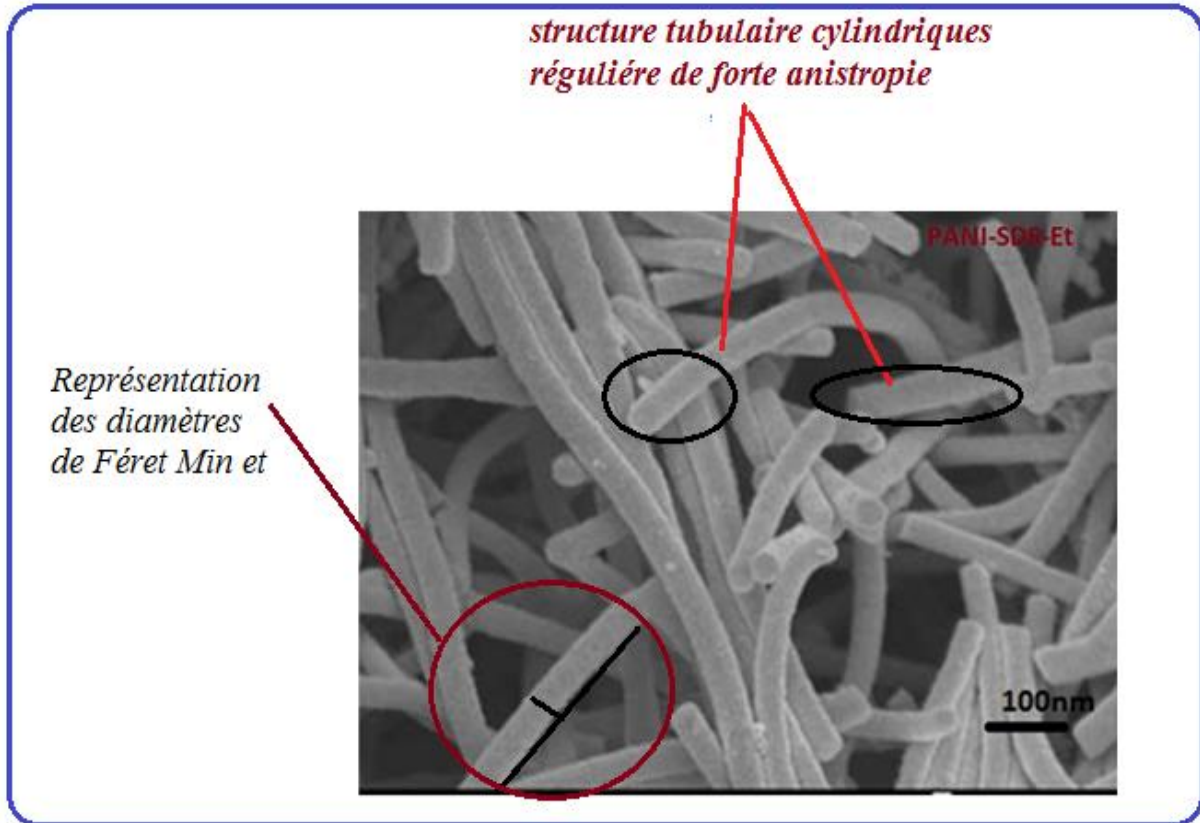


Figure.70. Micrographie MEB de la poudre PANI-SDS-ET à 100 nm.

IV.3. PANI-CA-ET

L'analyse morphologique de la PANI-CA-ET montre que cette dernière présente une structure tubulaire pseudo régulière. D'après la longueur et la largeur de chaque tube, et selon les données de Féret on peut dire que se sont des formes de forte anisotropie. Mais la régularité est moins remarquable par rapport à la PANI-SDS-ET. Dans ce cas, l'éthanol a joué le rôle d'un tension actif pour régulariser la morphologie du produit obtenu.

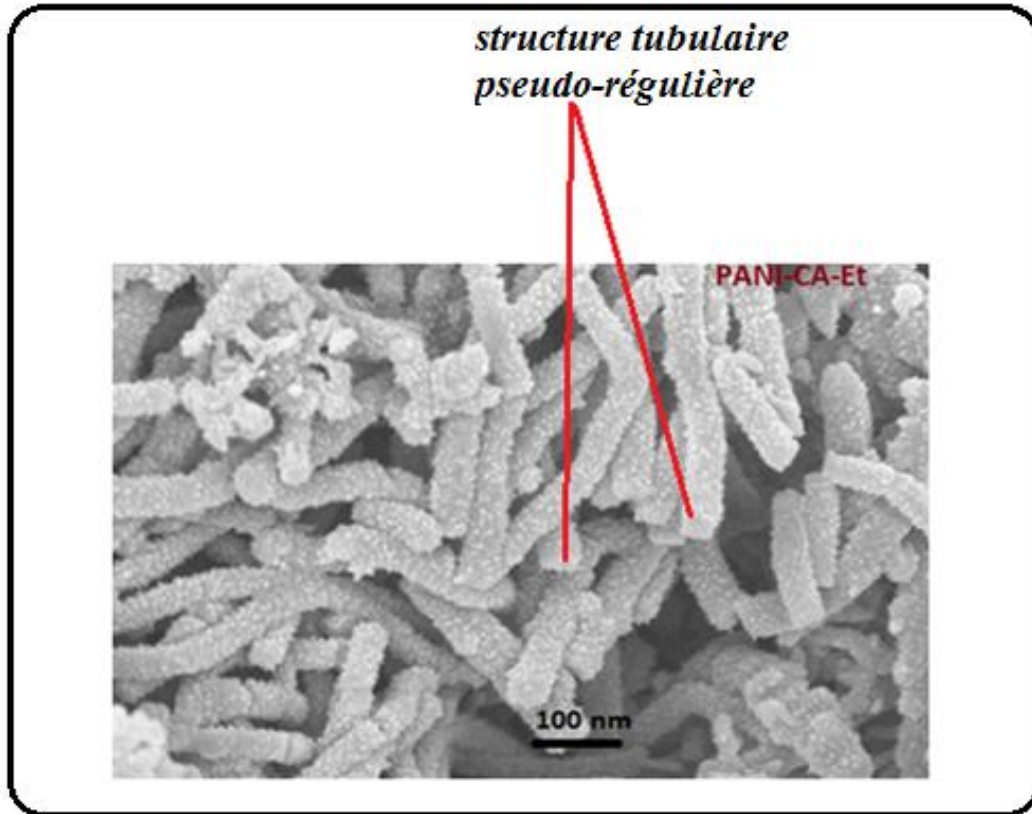


Figure.71. Micrographie MEB de la poudre PANI-CA-ET à 100 nm.

IV.4. PANI-TA-ET

L'analyse morphologique de la PANI-TA-ET (*figure.72.*) montre que cette dernière présente une structure tubulaire de taille de 400 nm et de cavité de 250 nm à peu près et d'autre formes dans l'état de surface est irrégulier. Des structures avec cavité se sont des structures très importantes. Dans ce cas étudié, la PANI peut être reformulé dans un composite organique ou inorganique ou la taille des composants à ajouté ne dépasse pas les 250 nm.

L'éthanol a joué un rôle de tensio-actif et il fait auto-boucler la structure pour laisser une cavité vide au milieu.

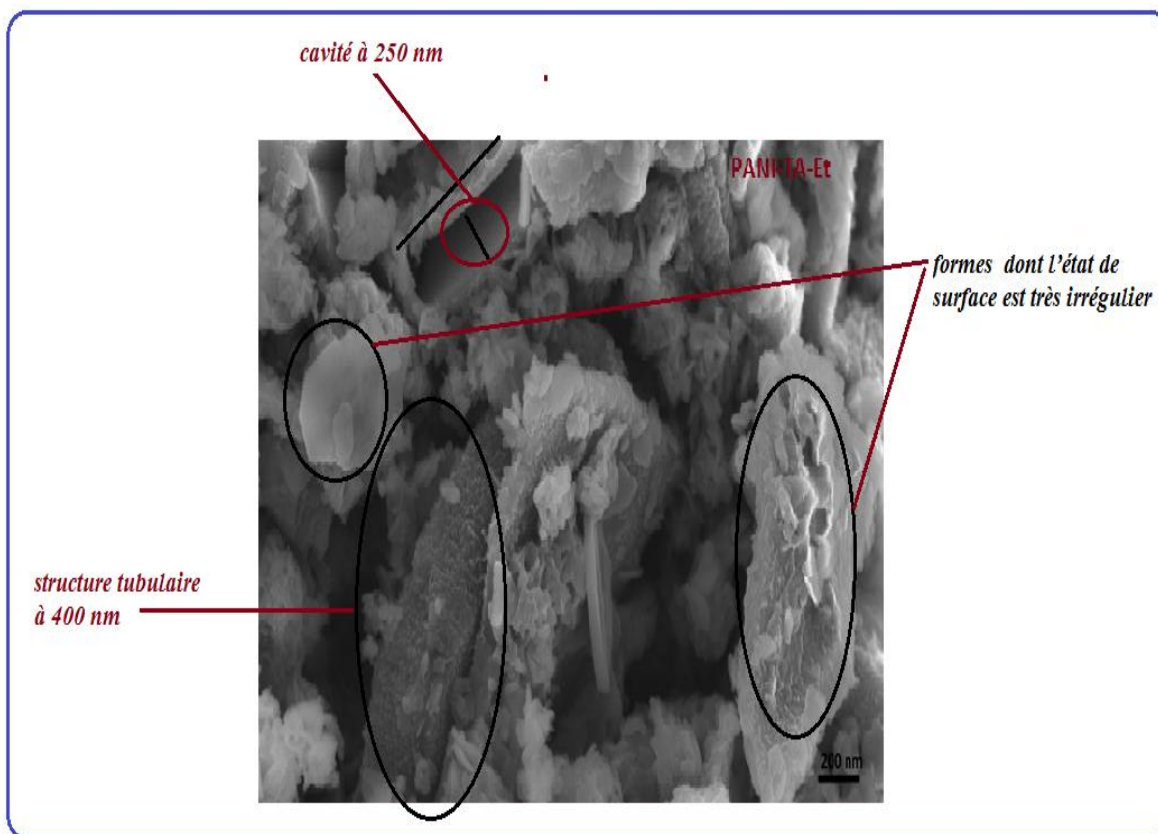


Figure.72. Micrographie MEB de la poudre PANI-TA-ET à 200 nm

IV.5. PANI-TA-TO

L'analyse morphologique de la PANI-TA-TO (*figure. 73.*) montre que cette dernière présente une structure d'un aspect général granulaire. Mais en revenant aux notions principales de l'étude de la morphologie fournie dans le chapitre I ; on constate de petites formes et si on utilise les paramètres de sphéricité, les formes ne sont pas d'une régularité sphériques adaptée.

Donc la PANI synthétisée dans les mêmes conditions stœchiométriques et en utilisant le même dopant ; en changeant le solvant donc une très grande différence dans la façon de précipitation et l'enchaînement au niveau de la structure.

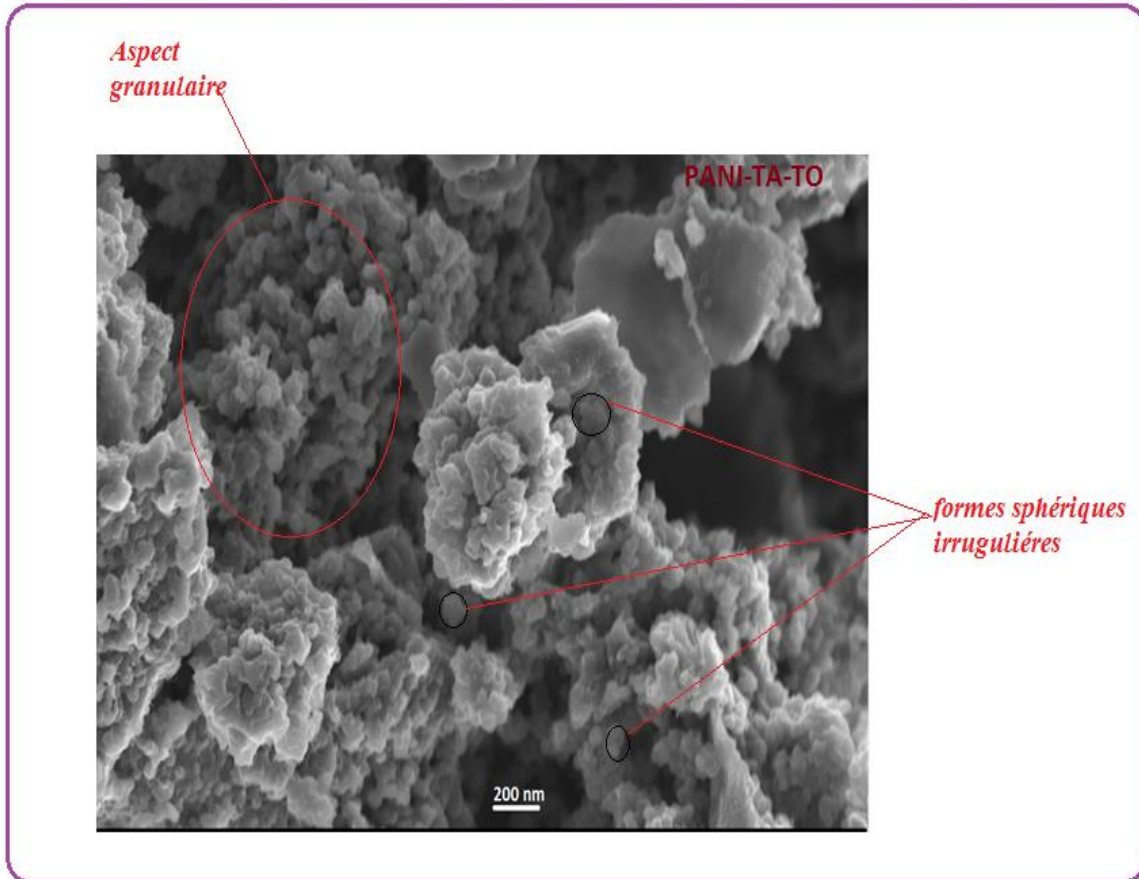


Figure.73. Micrographie MEB de la poudre PANI-TA-TO à 200 nm.

IV.6. PANI-CAO-TO

L'analyse morphologique de la PANI-CAO-TO montre que cette dernière présente une structure sphérique de taille différente et d'autre forme avec les paramètres de sphéricité ne sont pas adaptés. Mais en général, la structure prend un aspect sphérique d'un ordre pseudo-régulier.

Dans ce cas aussi, la PANI synthétisée dans les mêmes conditions stœchiométriques et en utilisant le même dopant ; en changeant le solvant donc la morphologie du produit obtenu diffère de celle obtenue en présence de l'éthanol.

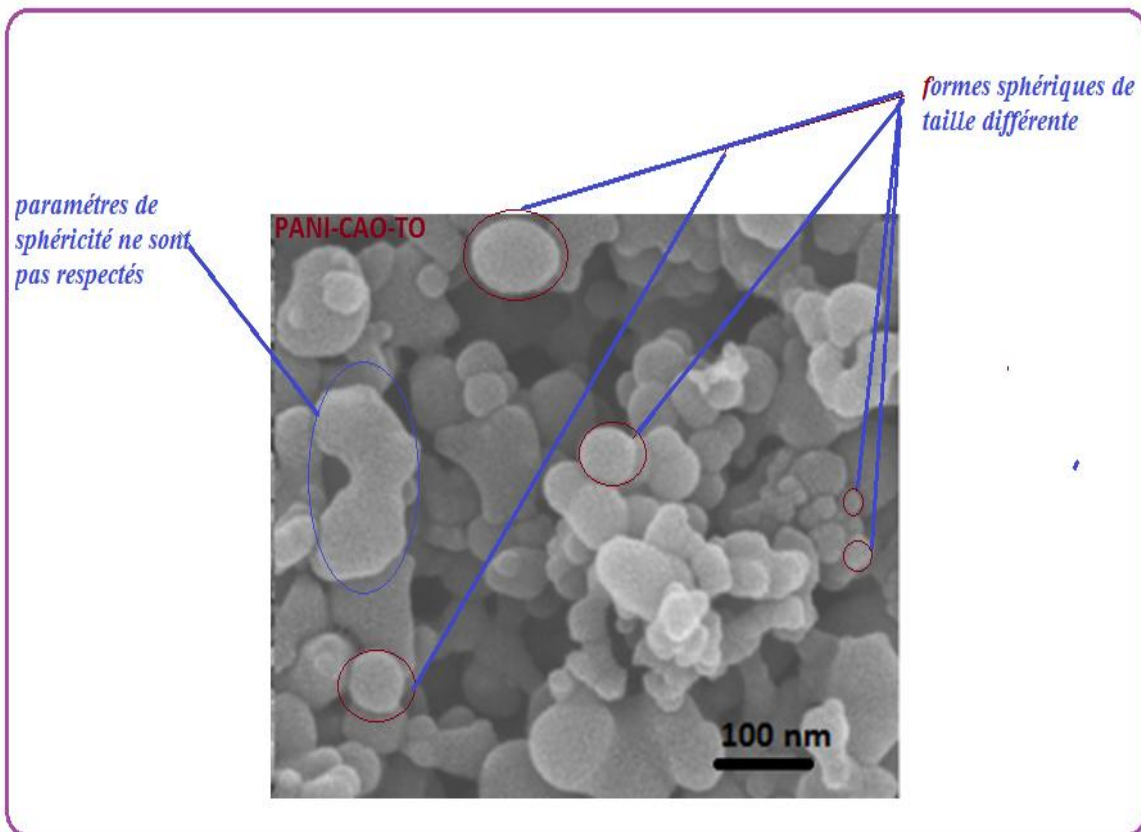


Figure.74. Micrographie MEB de la poudre PANI-CAO-TO à 100 nm.

I. Introduction

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à un polymère conducteur intrinsèque Particulier qui est la polyaniline.

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères semi-conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses propriétés Électriques, optiques et électrochimiques intéressantes. C'est un des rares polymères semi-conducteurs qui peut être dopé/dédopé par traitement acido-basique.

II. La polyaniline

II.1. Historique

Les polymères conducteurs constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymère (faible densité, mise en œuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...), parmi eux, la polyaniline (PANI) [1]. En réalité, il ne s'agit pas d'un nouveau matériau, elle est connue depuis plus d'un siècle et demi. Elle était déjà évoquée par **Runge** en 1834. Plus tard, **Fritzche** [2] a entrepris les premières tentatives d'analyses de ces produits appelés « noirs d'aniline ». En 1910, la polyaniline a été décrite par **Green** et **Woodhead**, comme colorant synthétique en textile [3].

Les propriétés de conduction de ce polymère étaient signalées pour la première fois dans les années 60. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur la PANI a Véritablement pris son essor [4].

La polyaniline constitue un cas a part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur a un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxyde[5].

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse compare aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre

aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par *Lee et al.* [2- 5].

II .2. La structure chimique de la polyaniline

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'une succession de cycles aromatiques, d'unités amines ($-NH-$) de type benzène diamine et/ou d'unités imines ($=N-$) de type quinone di-imine, elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [6]; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [7]:

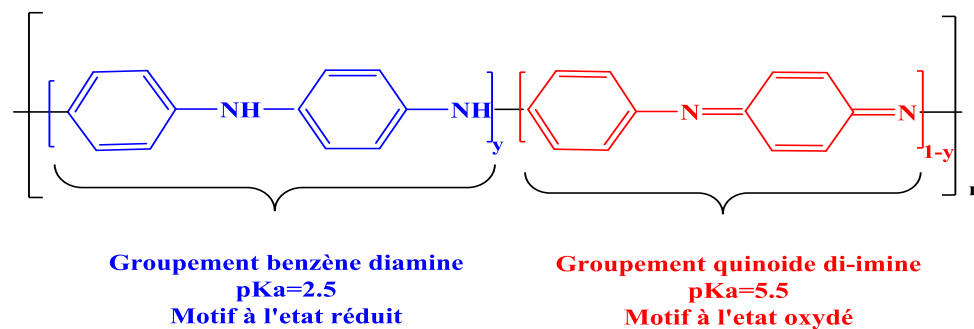


Figure .1. Représentation chimique de la polyaniline.

Son enchaînement de doubles liaisons conjuguées lui confère des propriétés semi-conductrices lorsqu'elle est dans son état non-dopé et des propriétés conductrices lorsqu'elle est dans son état dopé. Sous sa forme émeraude base (forme oxydée à 50%), la polyaniline est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV [8].

Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée expérimentalement par spectroscopie UV-visible et qui est de l'ordre de 2,0 eV [9].

II.3. Les différentes formes de polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (*Figure.2.*), les trois états principaux sont :

- **La Leucoéméraldine $y = 1$** : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- **L'éméraldine base $y = 0.5$** : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone di-imine. C'est la forme stable de la PANI.
- **La Pernigraniline $y = 0$** : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone di-imine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [10].

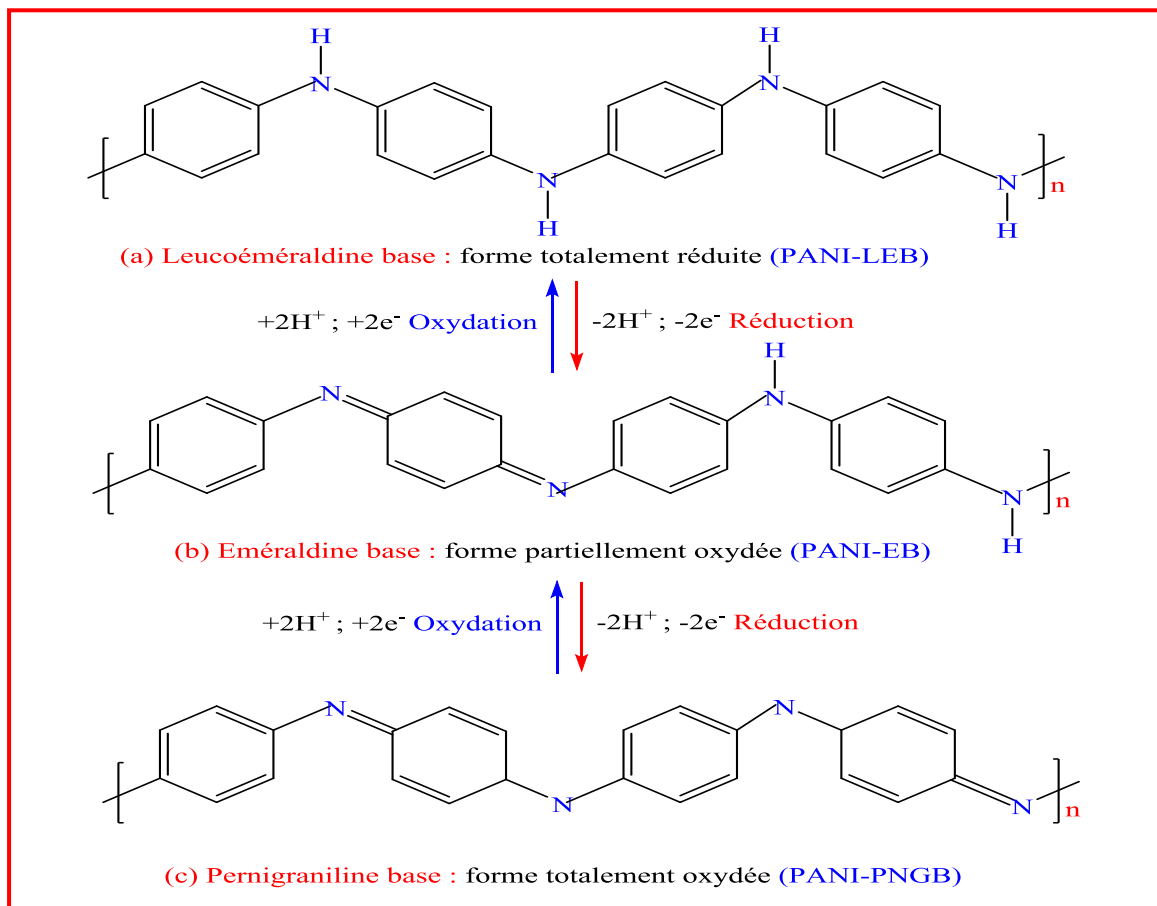


Figure .2. Structures chimiques des différents états d'oxydation de la polyaniline
Caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base [11].

Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à 10^{-5} S.cm⁻¹. En revanche la forme dopée de l'éméraldine base, le sel d'éméraldine (vert), a une conductivité à supérieurs à 10^{-5} S.cm⁻¹.

II.4. Propriétés électriques et optiques de polyaniline

II.4.1. Les propriétés électriques en fonction du pH de la synthèse

Des études menées en 1985 par *Travers et al.* [12] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de 5 S.cm⁻¹ à pH=0 et de 10^{-9} S.cm⁻¹ à pH=6 à 300 K.

MacDiarmid et al. [13] mesuraient alors une conductivité qui passe de 10^{-11} S.cm⁻¹ à 1 S.cm⁻¹ en allant des pH neutres aux pH très acides.

Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI dopés de 200% présentent une conductivité de 1000 S.cm⁻¹ à température ambiante [14].

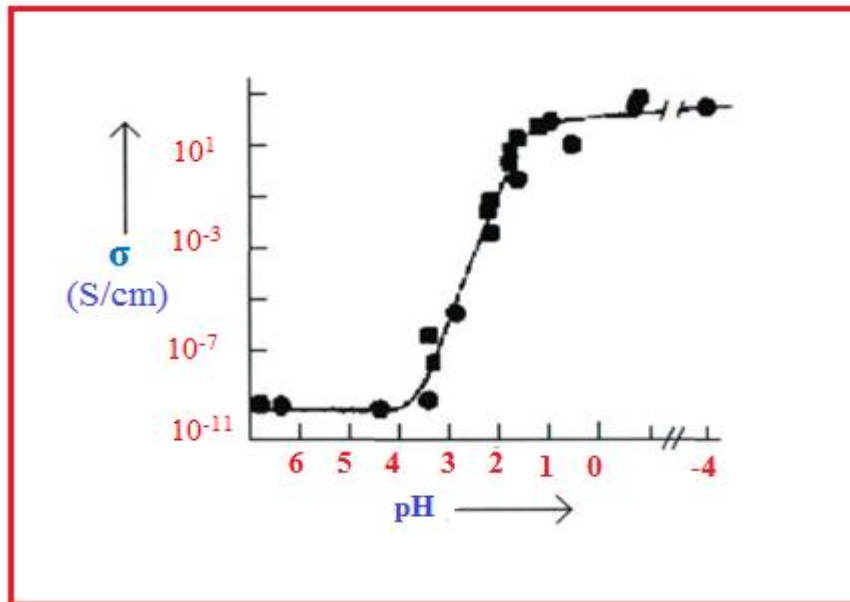


Figure.3. Transition isolant-métal de la polyaniline suite dopage de type acide de la forme éméraldine basique [15].

II.4.2. Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation [16].

La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (*Figure.4*).

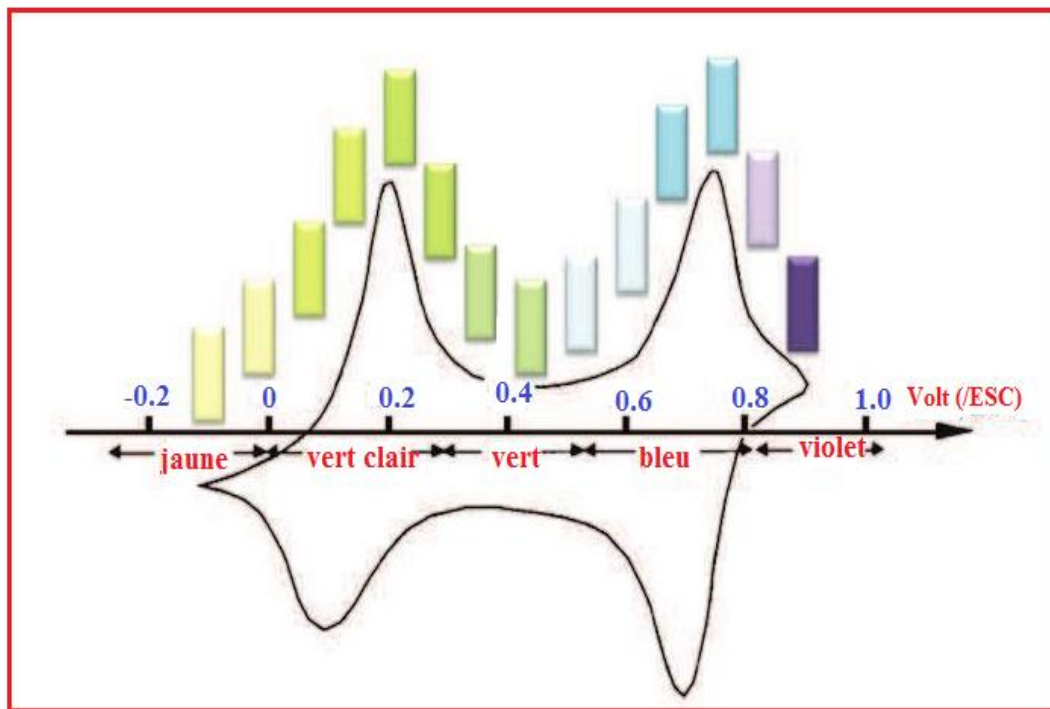


Figure .4. Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.

En effet elle est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet [17,18].

II.5. Dopage de la Polyaniline

Le dopage de la polyaniline est une réaction chimique qui augmente leur conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Phénoménologiquement, cette réaction est donc semblable au dopage des semi-conducteurs inorganiques. En réalité, les mécanismes mis en jeu sont très

différents. Le dopage de type p des polymères est une réaction d'oxydation du système π qui transforme les chaînes polymères en polycations. La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère. Lors de ce processus, la structure supramoléculaire change à cause de l'insertion de contre-ions, qui induit un réarrangement des chaînes. D'autre part, lors du processus de dopage, l'ordre de certaines liaisons diminue. Ceci change les propriétés vibrationnelles du système. Le dopage peut donc être mis en évidence par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman ou infrarouge. Le dopage induit la création de nouveaux états d'énergie dans la bande interdite, qui peuvent être caractérisés par spectroscopie UV-visible. L'identité structurale de la chaîne polymère individuelle est préservée car le système σ reste intact lors du dopage. La configuration géométrique des charges, dépend de la symétrie des chaînes comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la polyaniline subit un dopage de type p. De cette façon, on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S.cm^{-1} . Il en résulte une richesse de comportement et des propriétés tout à fait uniques qui font l'intérêt de ce polymère [19]. Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide [20-22].

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible rendant l'éméraldine base en un conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'éméraldine sans modification de l'état d'oxydoréduction de la polyaniline. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI (*Figure .5*).

En effet, des études ont montré que la PANI possède deux pKa égaux à 2,5 et 5,5 respectivement attribués aux fonctions quinone diimines et benzène diamines. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ($-\text{N}=\text{N}-$). Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un taux maximum de 50% molaire (correspondant à la protonation totale des sites imines).

Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de

type benzéniques. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères et s'accompagne également de l'incorporation d'un contre ion pour préserver l'électroneutralité.

La conductivité électrique est en fonction de deux facteurs étroitement liés l'un par rapport à l'autre : le degré d'oxydation et le degré de protonation du polymère. Pour obtenir un maximum de conductivité électrique, la polyaniline doit d'abord être oxydée à 50%, de sorte qu'il contient un nombre égal d'unité quinoïde et benzénoïde [23].

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [24, 25].

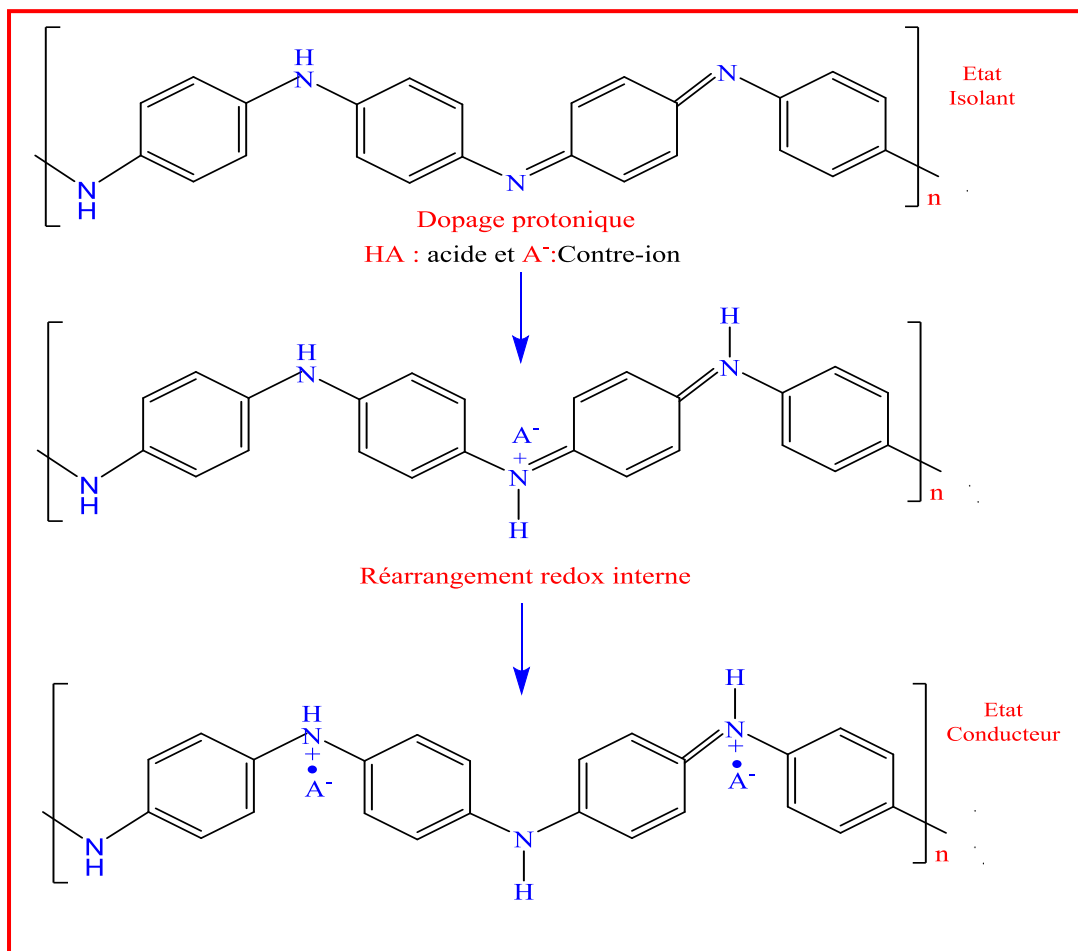


Figure .5. Dopage protonique de la polyaniline (éméraldine base).

D'autres composés ont aussi été utilisés:

- Les acides minéraux: l'acide sulfurique (H_2SO_4) [26], l'acide hydrofluorique (HF) [27], l'acide perchlorique (HClO_4) [28], etc.;
- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [29];
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [30-32], acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA) [33] etc.;
- Les acides phtaliques [34] etc.;
- Les esters des acides phosphoriques [35, 36].

II.5.1. Dopage protonique par les acides protoniques

La polyaniline a été dopée par des acides inorganiques comme le H_2SO_4 ou HCl . Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans des solvants usuels. L'utilisation d'acides organiques fut introduit en 1992 par **Cao et al** [37] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Ainsi l'acide n-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) a permis de solubiliser la polyaniline directement à l'état dopé [38]. Par là même, la PANI dopée par l'acide D L-camphre -10-sulfonique (CSA) a pu également être mise en forme à partir de solution dans le m-crésol. Les films obtenus permettant de plus d'atteindre de fortes conductivités pour un matériau polymère et ce système est devenu le système de référence et a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les différentes propriétés de ce matériau [39-42]. Dès lors, de nombreux dopants sulfoniques ont été synthétisés [42-52], comme l'acide α -naphtalène sulfonique (α -NSA), l'acide β -naphtalène sulfonique (β -NSA) et le 1, 5-naphtalène disulfonique. Ces agents de dopage rendent la chimie de polyaniline plus intéressante, en contrôlant, les diverses propriétés telles que la solubilité, le dopage thermique et la structure. Sur le principe du dopant-surfactant s'est ainsi développé le concept de dopants bi-fonctionnels, voir multifonctionnels, constitués d'une fonction acide pour le dopage et

d'une autre fonction spécifique conférant certaines propriétés à la PANI dopée. Ainsi l'utilisation de l'acide 2-acrylamido-2-propane sulfonique (AMPSA) permet ainsi de doper et mettre en œuvre la PANI à partir de la solution dans l'acide 2,2'-dichloroacétique (DCA), avec une conductivité électronique supérieure à 200 S.cm^{-1} [53,54].

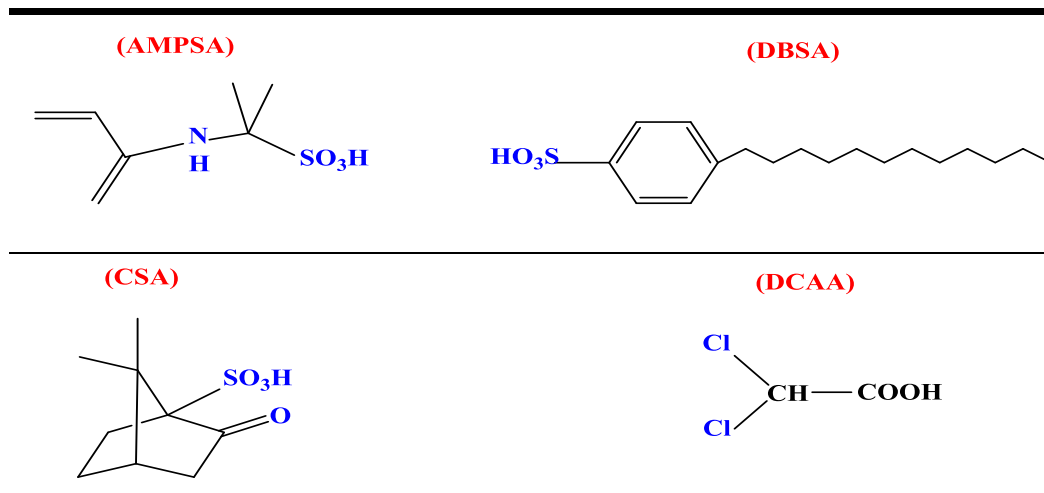


Figure.6. Exemple d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline conductrice.

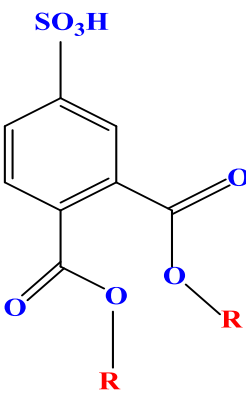
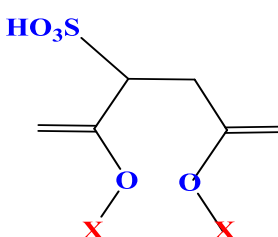

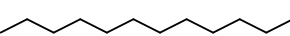
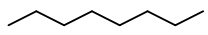
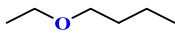
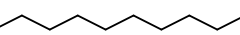
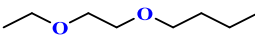
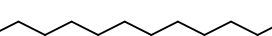

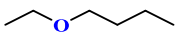
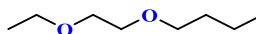

Sulfophtalates	Sulfosuccinates
	
R et abréviations	R et abréviations
 DPESA	 DDoESSA
 DOEPSA	 DBEESSA
 DDeEPSA	 DBEEESSA
 DDoEPSA	 DEHEPSA
 DBEEPSA	
 DBEEEPSA	
 DEHEPSA	

Figure.7. Structure et abréviations des dopants utilisés.

II.5. 2. Dopage de type n de la polyaniline

Ce type de dopage se fait à partir de la forme émeraude, par des bases fortes (par exemple NaH, KH) [55].

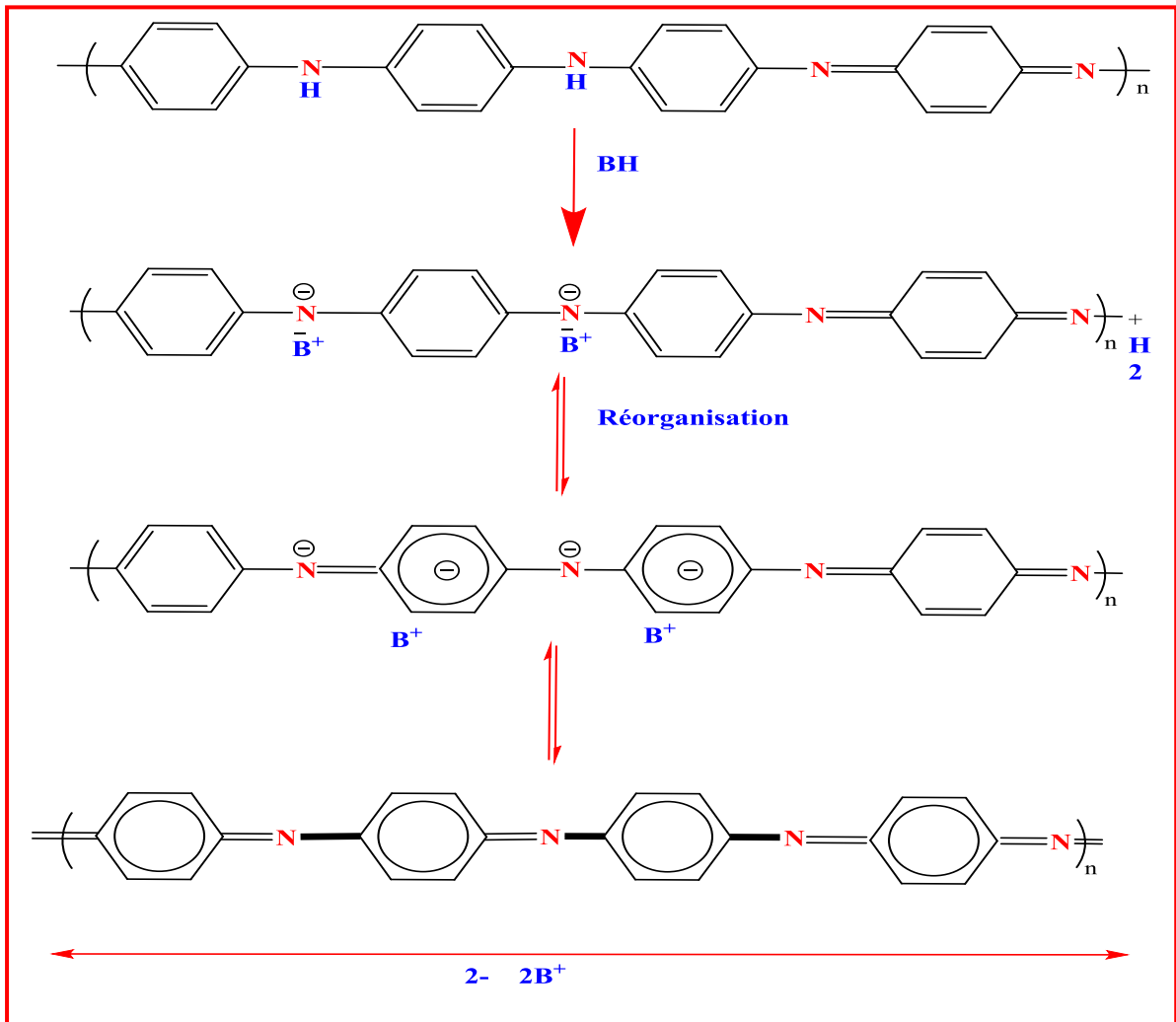


Figure .8. Mécanisme de dopage n de la polyaniline.

II.6. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative par voie chimique, électrochimique [56,57], ou par catalyse enzymatique [58] à partir de l'aniline ou par polycondensation [59].

Le mécanisme de la polymérisation oxydative a été étudié par plusieurs auteurs [60 -63]. Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base,

pernigraniline et émeraude sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

❖ La formation du cation radical d'aniline.

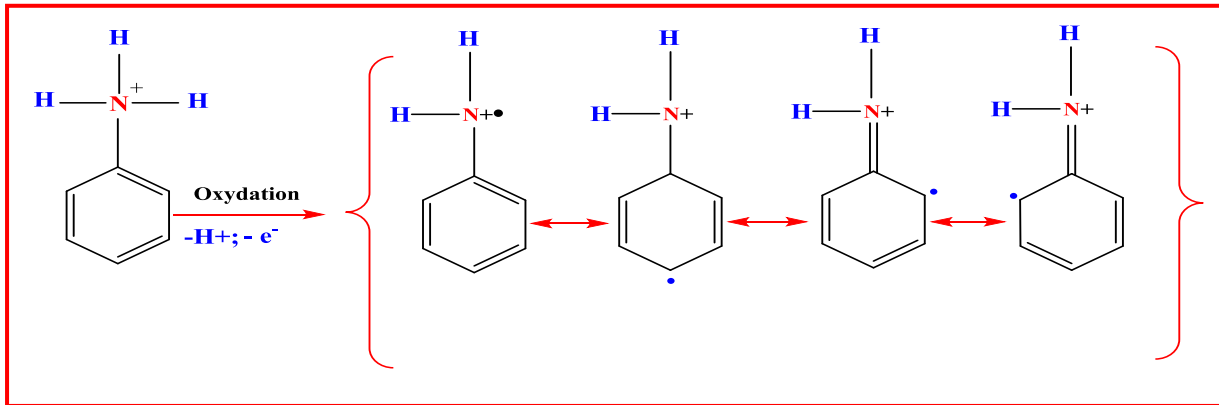


Figure .9. Formation du cation radical de l'aniline.

La substitution électrophile du cation radical forme à une molécule neutre de l'aniline

- ❖ Dimérisation de deux cations radicaux
- ❖ Première étape de la propagation de chaîne.

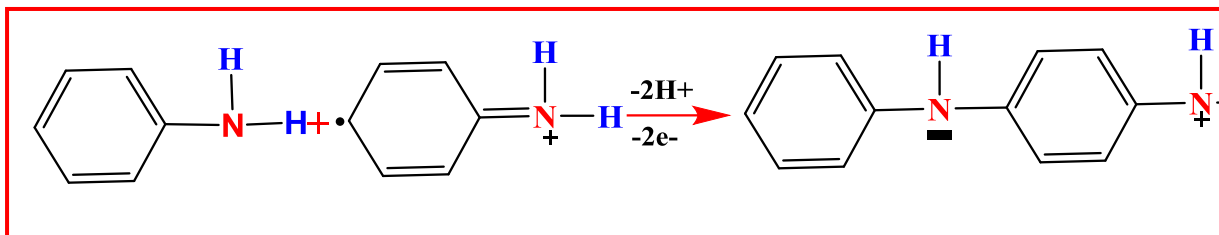


Figure .10. Couplage d'un radical cation avec une molécule neutre.

❖ Couplage de deux cations radicaux

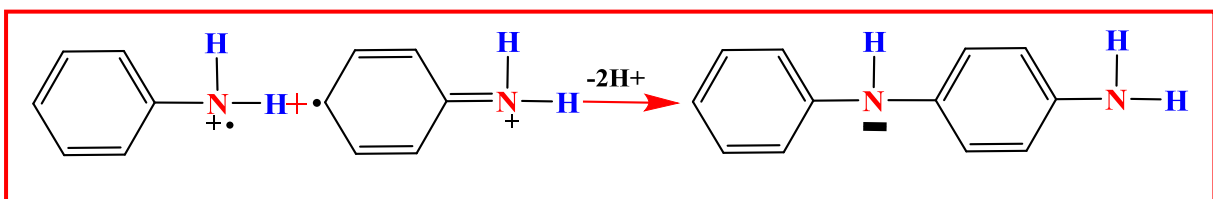


Figure .11. Couplage des deux radicaux cations.

Dans l'étape de propagation, le dimère est oxyde en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitue par l'oxydation du monomère ou a un autre dimère-type cation radical.

❖ Propagation de la chaine de polyaniline.

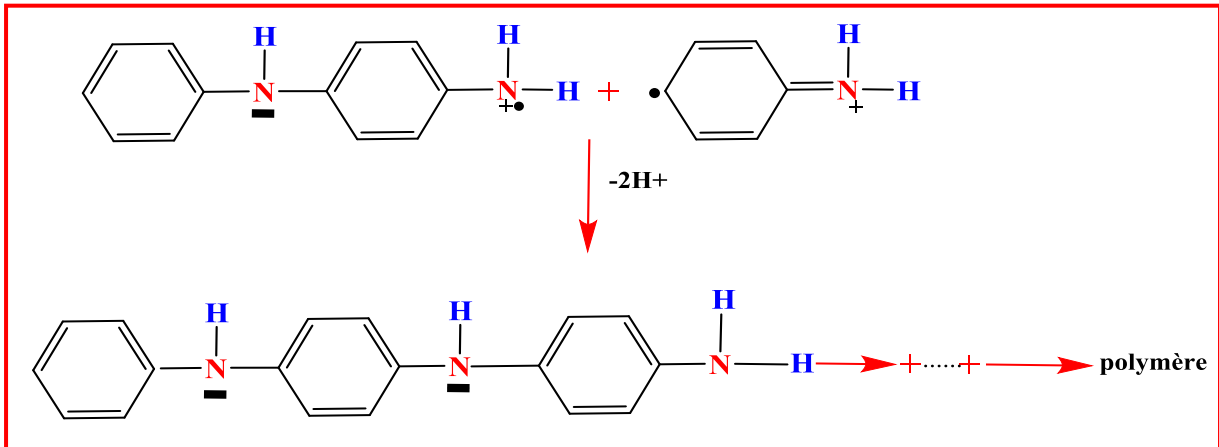


Figure .12. Propagation de la chaine de la polyaniline.

❖ Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.

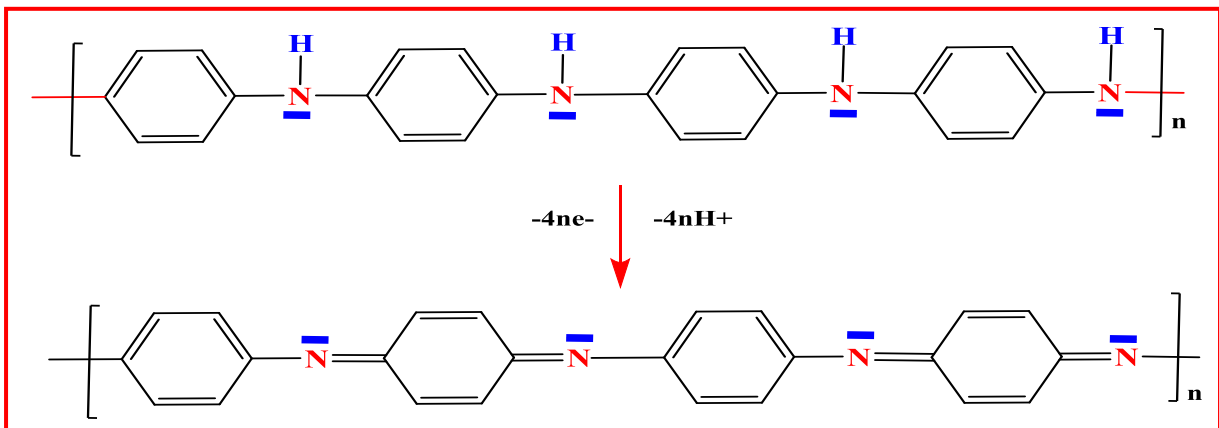


Figure .13. Oxydation de la forme leucoéméraldine base à la forme pernigraniline.

La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est Formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant L'étape de propagation, la pernigraniline subit d'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxyde ; est réduit à l'état semi-oxyde

d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère.

- ❖ Propagation de la chaîne de polyaniline.

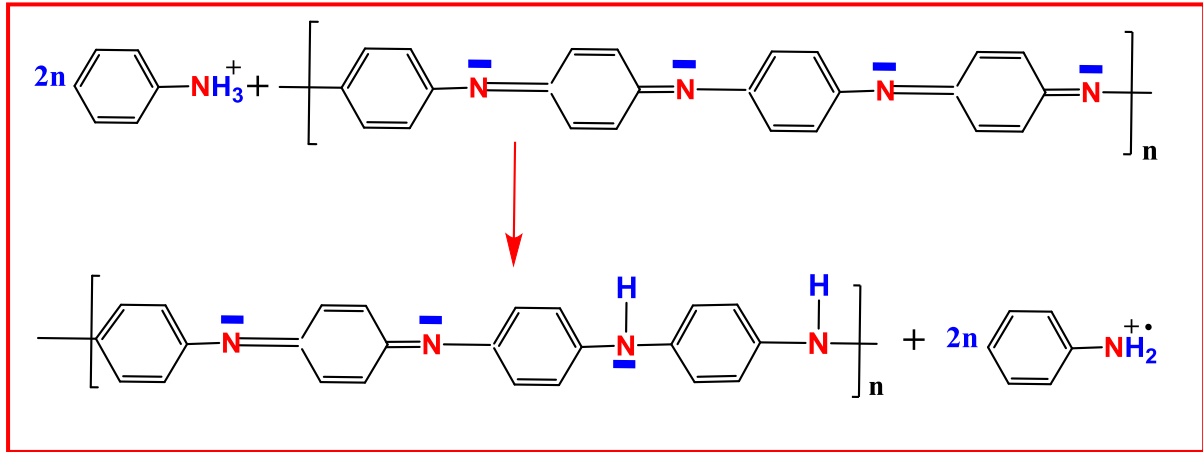


Figure .14. Propagation de la chaîne de polyaniline.

- ❖ Protonation de l'éméraldine base.

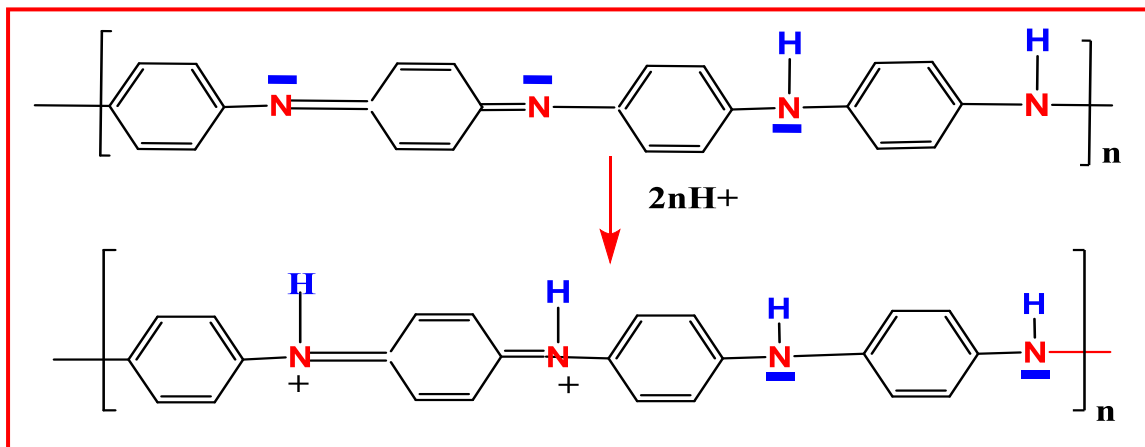


Figure .15. Protonation de la forme éméraldine base.

Enfin, il devrait être mentionné qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne p-couplée de PANI dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions secondaires ont été également identifiées [64].

- ❖ Couplage d'aniline et de ses oligomères en position ortho- ;
- ❖ Formation des groupes de benzidine (couplage queue a queue);

- ❖ Substitution de chlore en anneau aromatique (dans les systèmes avec HCl et le LiCl ou le NaCl) ;
- ❖ Formation des liens de N=N (groupes azoïques) ;
- ❖ Hydrolyse de polymère (=O et - groupes de l'OH).

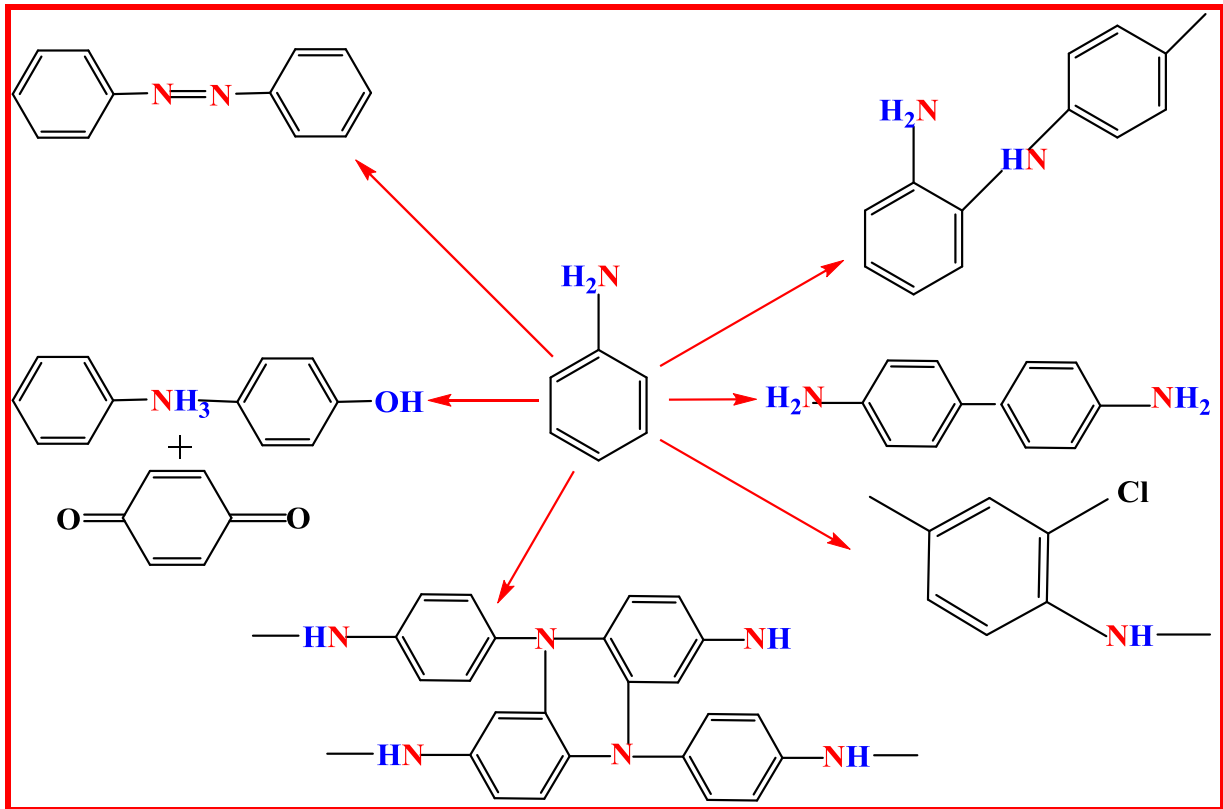


Figure .16. Formes indésirables de la polyaniline par polymérisation oxydative chimique.

Toutes ces réactions présentent des éléments indésirables a la structure de PANI et sont considères en tant que défauts de chaînes.

II.7. Les applications de la polyaniline

La PANI est un des polymères conducteurs qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles. Les études entreprises depuis 1985 au sein d'Alcatel Alsthom Corporate Research Center (AA-CRG) en collaboration avec les universités et la Direction Générale de l'armement (DGA) confirment la potentialité de la PANI pour des applications

électriques et électroniques à caractère industriel [65]. La PANI a prouvé son pouvoir d'utilisation comme par exemple :

II.7.1. Domaine électro-rhéologique

Les suspensions viscosimétriques de la PANI sous un champ électrique croît significativement. Cette propriété est importante dans des applications électro-rhéologiques (ER) [66-70]. Ce phénomène est exploité en utilisant des dispersions de particules conductrices de PANI dans l'huile silicone dans des dispositifs électromécaniques comme les amortisseurs ou les relais à cause de leur transition réversible

Les particules d'hybride de dioxyde de PANI-TITANE ont été également utilisées dans ce type d'applications [70].

II.7.2. Supercondensateur

La PANI dopée montre une capacité très élevée, ce qui la rend utile pour fabriquer des dispositifs de stockage d'énergie de type supercondensateurs [71-74].

Par exemple, un supercondensateur constitué d'un composite nanotube de carbone (CNT)/PANI a été réalisé comme montré dans la *Figure (.17.)*.

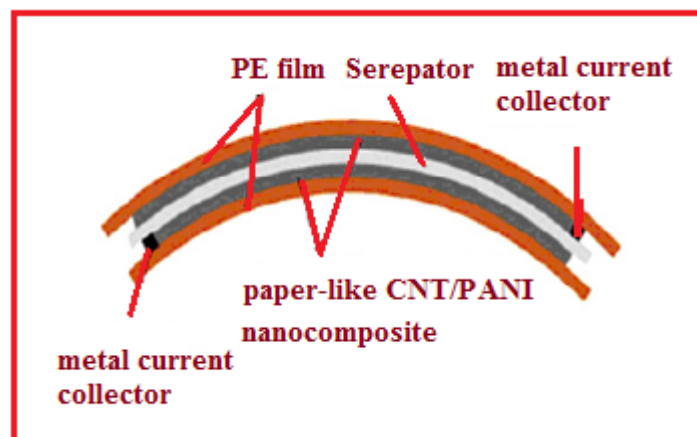


Figure .17. Schéma d'un supercondensateur à base d'un composite CNT/PANI

Réalisé par Meng et al. [74]

II.7.3. Batteries

Bien que la PANI puisse autant servir de cathode (leucoéméraldine) que d'anode (pernigraniline) d'un système électrochimique rechargeable, elle a été étudiée surtout comme

une cathode. Une batterie rechargeable a été construite par MacDiarmid et d'autres, en employant la PANI-EB comme cathode. Cette batterie a montré une capacité de ~148 Ah/kg, une densité d'énergie de ~340Wh/kg, et une bonne recyclabilité [75]. Qiao *et coll.* [76], ont utilisé le composite PANI/CNT comme matériau d'anode, tandis que « Colis » l'a utilisé comme catalyseur microbien dans des piles à combustible microbiennes très puissantes. La densité de puissance maximale était 42 mW.m⁻² pour 20 % de CNT en poids, ce qui constitue une excellente performance en comparaison avec d'autres matériaux d'anode [77].

II.7.4. Utilisation de la PANI comme capteurs analytiques

Un capteur est un dispositif qui est sensible à une grandeur physique ou chimique extérieure et qui donne une réponse mesurable sous diverses formes soit électrique, magnétique, optique, électrochimique, etc. Par exemple Bai *et coll.* [78] ont fabriqué un dispositif capteur de l'ammoniaque à base de PANI de grande sensibilité et une limite de détection remarquablement basse. Dans la littérature on trouve de nombreux exemples où la PANI est utilisée dans des composites avec différents composés organiques et inorganiques pour avoir des capteurs de dioxyde de carbone [79], monoxyde de carbone [80], chlore [81], ozone [82], composés organiques volatils[83], gaz toxiques [84] gaz de pétrole liquéfié [85], eau oxygénée [86], humidité [87], ion mercurique [88], pH [89], espèces bioactives [90], etc.

II.7.5. Absorption des ondes électromagnétiques

La PANI qui est stable thermiquement et qui a une capacité très élevée à absorber et réfléchir les ondes électromagnétiques centimétriques radio et millimétriques avec modification de sa constante diélectrique peut remplacer avantageusement les métaux dans ce type d'applications [91,92]. En particulier la PANI peut être particulièrement utile pour la protection contre les interférences électromagnétiques [93,94]. Cependant, à cause des faibles propriétés mécaniques de la PANI, il est nécessaire de l'associer à une matrice appropriée.

II.7.6. Applications dans le domaine de l'optique

Comme la PANI présente aussi des réponses d'amplitude suffisante à un champ électromagnétique dans le régime optique, on peut envisager de l'utiliser dans des dispositifs de stockage de l'information et pour des utilisations basées sur des propriétés d'optique non linéaire (NLO) [95-99]. Les changements photo-induits dans différentes formes de la PANI sont de très grande longévité en raison de la rotation des cycles de benzène.

La PANI a aussi montré de bonnes propriétés optiques non linéaires (NLO) qui pourraient être encore améliorées par des améliorations de sa régularité structurale [97-99].

II.7.7. Utilisations de la PANI comme conducteur électronique

La PANI dopée pouvant devenir un bon conducteur électrique, de nombreuses utilisations sont envisageables dans ce cadre. Un exemple intéressant est celui de fibres textiles intégrées dans des tissus « intelligents » chargés de contrôler l'état physiologique de sportifs et de militaires portant ces textiles. Ici, le mot intelligent recouvre le pouvoir de réagir à différents environnements et un contrôle thermique du textile. Bowman et Mattes ont préparé des fibres textiles fortement conductrices par le filage humide de hautes masses molaires de PANI [100].

II.7.8. PANI comme élément de mémoire

La PANI peut être convertie d'un polymère fortement conducteur à un polymère isolant par dédopage. Cette propriété est utile pour la fabrication des dispositifs de mémoire et on peut citer l'exemple d'un dispositif formé à partir de nanofibres de la PANI [101] (*Figure.18.*)

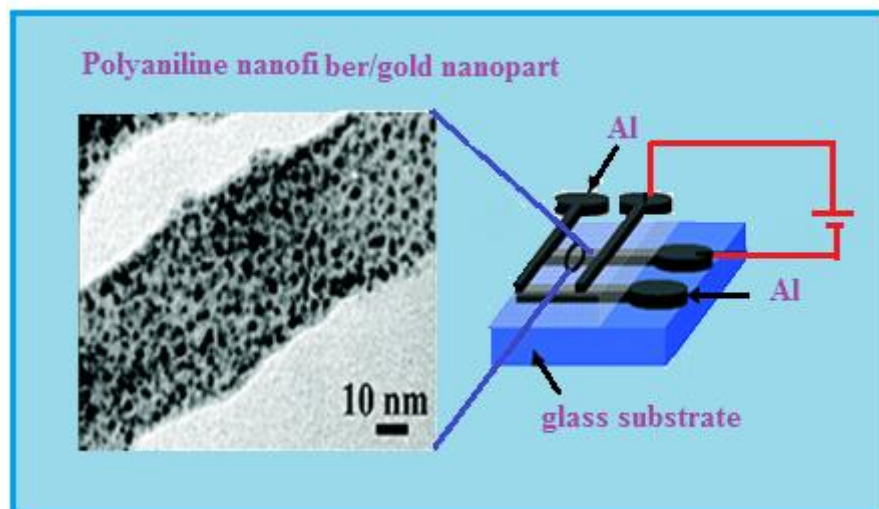


Figure.18. Image de microscopie électronique en transmission d'un composite à base des nanofibres de PANI/nanoparticules d'or, des nanoparticules d'or de ~1 nm avec des nanofibres de PANI de ~30nm de diamètre et schéma la structure mémoire utilisée (Tseng et al. [101]).

II.7.9. Muscles artificiels

Le dopage et le dédopage électrochimique de la PANI peuvent induire des mouvements

mécaniques des films auto-supportés de ce polymère. Cette propriété peut être exploitée pour la mise au point de muscles artificiels [102,103]

II.7.10. PANI dans des dispositifs électrochromes

La PANI a été employée avec succès dans la fabrication de fenêtres électrochromes [104-107]. Les processus d'oxydo-réduction, l'activité électrochimique de la PANI dans la gamme de potentiel appliqué de $\pm 1V$ surviennent de manière concomitante à des changements du spectre d'absorption optique du matériau dans la gamme du visible (400-800 nm). Une fenêtre électrochrome sous forme de plusieurs couches est présentée dans la *Figure (.19.)*.

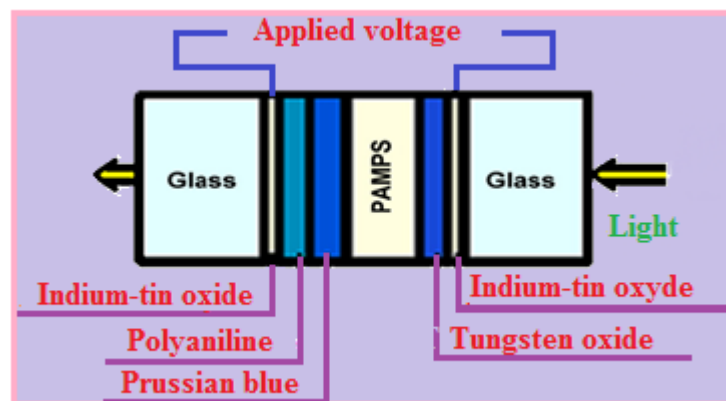


Figure.19. Schéma d'une fenêtre électrochrome à base de PANI et de poly (acide 2-acrylamido-2-méthyle-propane-sulfonique) (PAMPS)

II.7.11. Diodes

Comme on l'a signalé plus haut, la PANI peut être considérée aussi comme un semi-conducteur de type p. A ce titre elle peut entrer dans la composition d'une hétéro-jonction p-n [108,109]. De telles hétérojonctions p-n à base de PANI associée à un semi-conducteur de type n ont été incluses dans des dispositifs de type cellules photovoltaïques [110] ou de diodes électroluminescentes [111, 112,113]. Une diode électroluminescente organique (OLED) a été fabriquée, en utilisant l'émeraldine base (EB) comme couche d'émission, l'ITO comme injecteur de trous et une couche d'aluminium (ou de magnésium) comme injecteur d'électrons. La lumière émise est presque blanche couvrant la gamme complète de lumière visible (380-750 nm) [112]. Gaponik *et coll.* [114] ont utilisé des films hybrides à base de nanocristaux de Cadmium Telluride (CdTe) et la PANI qui peuvent fonctionner à des valeurs de tension plus basses $\sim 2.5V$ pour un dispositif avec une cathode de Mg et une anode à base

d'oxyde d'étain indium (ITO)]. Dans ce cas, la couleur de la lumière émise dépend de la taille des nanocristaux (*Figure.20.*) .

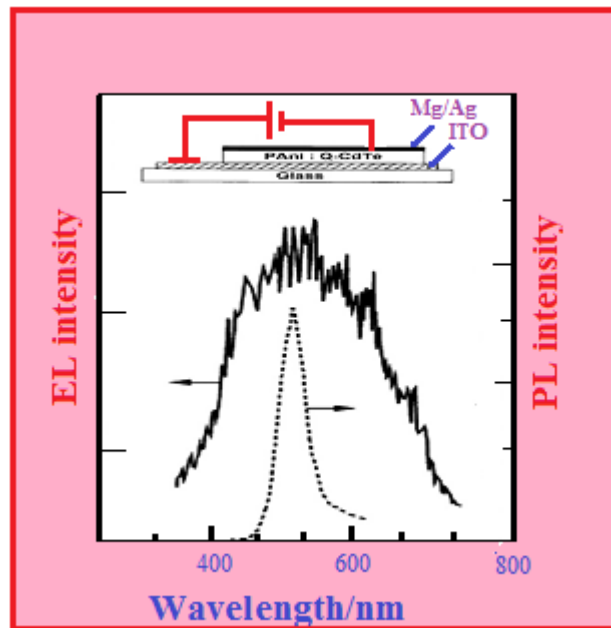


Figure.20. Spectre d'électroluminescence (EL) d'ITO//PANI: à base d'une diode CdTe//Mg/Ag à 6V et un spectre de photoluminescence (PL) à base de nanocristaux de CdTe dans une solution aqueuse

D'après Gaponik et al. [114]

III. Étude morphologique de la polyaniline

Dans la littérature, des dizaines de paramètres de forme permettent de caractériser la morphologie des particules. Une des difficultés de l'analyse morphologique réside dans le choix du paramètre de forme le plus adapté à la nature des particules. Les normes ISO 13322-1[115] et USP <776> [116] donnent quelques indications pour l'analyse morphologique de la plupart des types de particules.

III. 2. Définition des paramètres morphologiques

III. 2. 1. Diamètres de Féret

Les diamètres de Féret sont les distances entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule.

Une représentation des diamètres Féret Min et Féret Max sont indiqués sur la (*Figure.21.*).

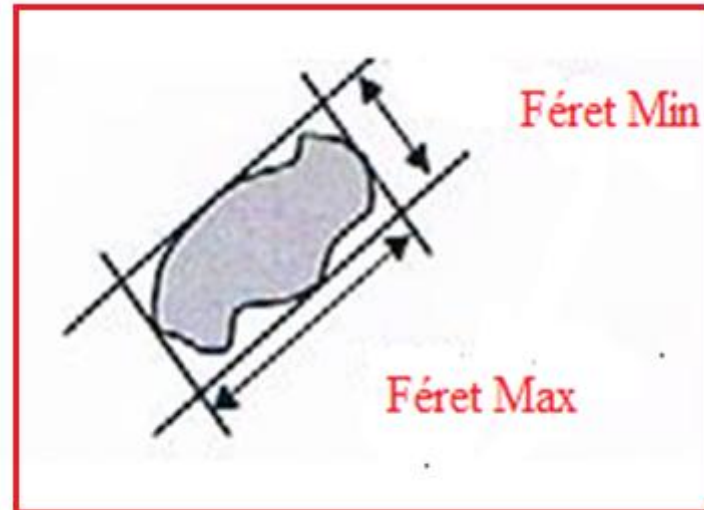


Figure.21. Représentation des diamètres de Féret Min et Max.

III. 2. 2. Rapport d'aspect (RA)

Le rapport d'aspect permet de caractériser l'anisotropie de forme de la particule, c'est-à-dire son allongement. Il est défini comme le rapport des diamètres de Féret Min et Max.

$$\mathbf{RA} = \frac{\mathbf{Féret\ Min}}{\mathbf{Féret\ Max}}$$

III. 2. 3. Facteur de compacité (FC)

Le facteur de compacité traduit le rapport entre la surface de la particule et la surface du plus petit rectangle qui peut la contenir.

$$\mathbf{Facteur\ de\ Compacité} = \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{A \times H}}$$

Où A est la surface de la particule, W et H la largeur et la longueur du plus petit rectangle contenant la particule (**Figure.22.**).

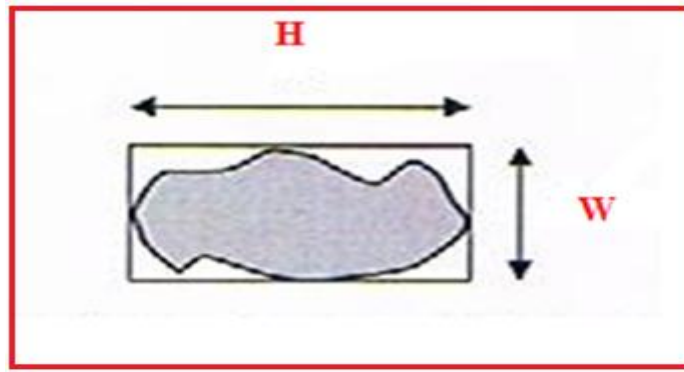


Figure.22. Longueurs caractéristiques du plus petit rectangle contenant la particule.

III. 2. 4. Sphéricité

Le paramètre de sphéricité met en évidence l'écart entre la forme de la particule par rapport à une particule sphérique. (**Figure.23.**)

Où $R_{\text{circonsrit}}$ est le rayon du cercle circonscrit et R_{inscrit} est le rayon du cercle inscrit.

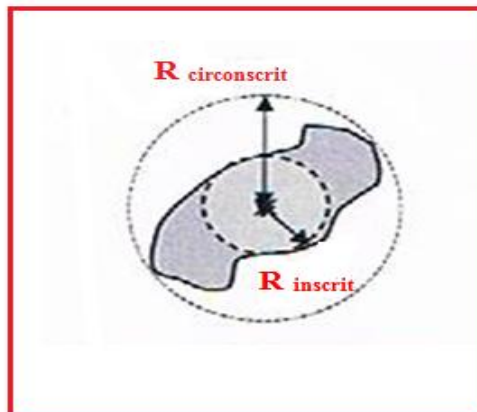


Figure.23. Représentation des rayons inscrit et circonscrit.

III. 3. Les principales types morphologies des particules

Pour caractériser de manière simple la plupart des formes de particules, il est possible d'utiliser 5 types de particules représentatifs de l'ensemble des types de particules existants. (**Figure.24.**)



Figure.24. Principales morphologies de particules.

III. 3.1. Particules sphériques

Si les particules sont plutôt sphériques, (*Figure.25.*), il convient d'utiliser les paramètres de sphéricité qui traduit le rapport entre les surfaces des cercles inscrit et circonscrit.



Figure.25. Particules à tendance sphérique.

III. 3.2. Particules rectangulaires

Dans le cas de particules qu'il est possible d'inclure dans un rectangle, il convient d'utiliser le facteur de compacité (FC).

Ce paramètre met en avant l'influence du caractère cubique des particules et l'écart de la surface de la particule à la surface d'un rectangle. (*Figure.26.*)



Figure.26. Particules à tendance rectangulaire.

III. 3.3. Particules à forte anisotropie de forme

Pour les particules avec une forte anisotropie de forme, c'est-à-dire dont la longueur est très largement supérieure à la largeur, les facteurs suivants les plus pertinents. (*Figure.27.*)

Le rapport d'aspect (RA) permet d'avoir une information sur l'allongement de la particule.



Figure.27. Particules à forte anisotropie de forme.

Dans ce cas, les valeurs de longueur et de largeur de fibre peuvent être utilisées pour caractériser les aspects dimensionnels de la particule.

Le paramètre de courbure de fibre (C) donne une information supplémentaire sur la géométrie de la particule et sur sa courbure. (*Figure.28.*)



Figure.28. Particules courbées.

III. 3.4. Particules dont l'état de surface est très irrégulier

Si les particules ont un état de surface très irrégulier, il est possible d'utiliser le rapport de circularité (RC). (*Figure.29.*)



Figure.29. Particules à état de surface irrégulier.

III. 4. Exemples concrets

III. 4.1. Cas des particules de laine d'acier

La laine d'acier se présente sous la forme de fibres dont la longueur peut varier (*Figure.30.*). Dans ce cas, la mesure des diamètres de Féret ou des dimensions d'une boîte rectangulaire comportant la particule (Bounding box) n'est pas pertinente (*Figure.31.*).

Il est nécessaire de prendre en compte la longueur de la fibre ainsi que sa courbure. Ces paramètres sont très utiles pour caractériser toutes les natures de matériaux fibrillaires, comme les fibres métalliques, céramiques ou polymériques.



Figure.30. Fibres de laine d'acier (Grandissement x4).

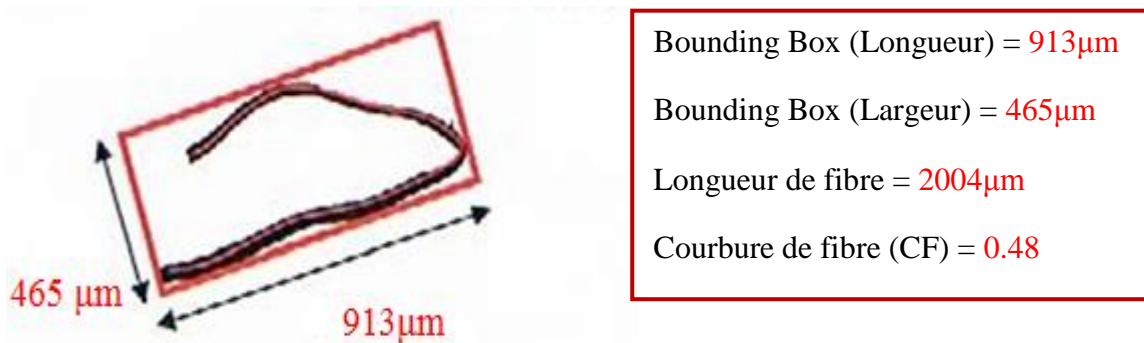


Figure.31. Image détaillée seuillée.

III. 4.2. Cas des particules de vermiculites

Dans ces exemples, les particules de vermiculite peuvent être caractérisées à l'aide de plusieurs paramètres dont le rapport de circularité qui évalue la rugosité de surface mais également le rapport d'aspect pour mettre en évidence une anisotropie de forme (*Figure 32* et *Figure 33*).



Figure.32. Vermiculite (Grandissement x4).

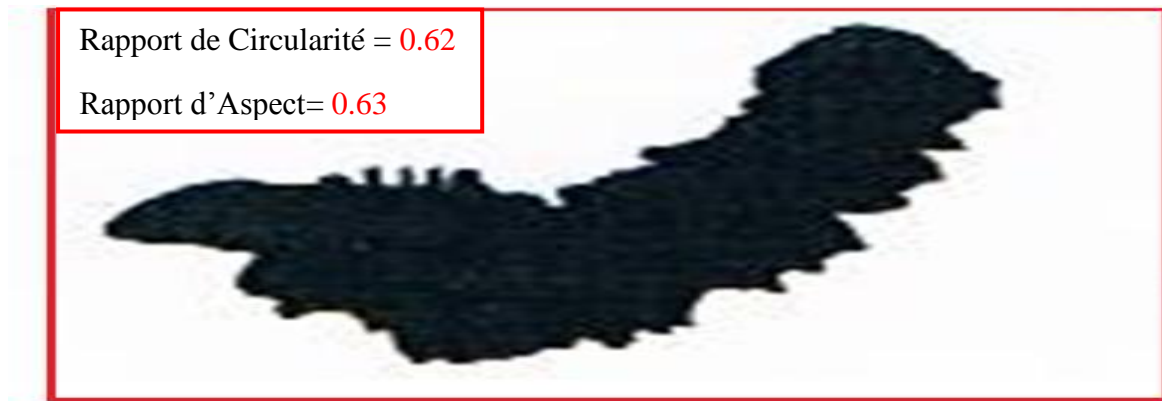


Figure.33. Image seuillée.

III. 4.3. Cas des particules de quartz

Ce type de particules ne présente pas une morphologie caractéristique (*Figure 34 et 35*) et le choix d'un paramètre de forme représentatif est par conséquent plus difficile que dans les cas précédemment présentés.



Figure.34. Particules des Quartz

(Grandissement x10).



Figure.35. Particules des Quartz

(Grandissement x20).

L'utilisation d'un graphique de tendance permet de visualiser un paramètre morphologique spécifique et d'évaluer la répartition des particules autour de la valeur moyenne (*Figure 36 et 37*).

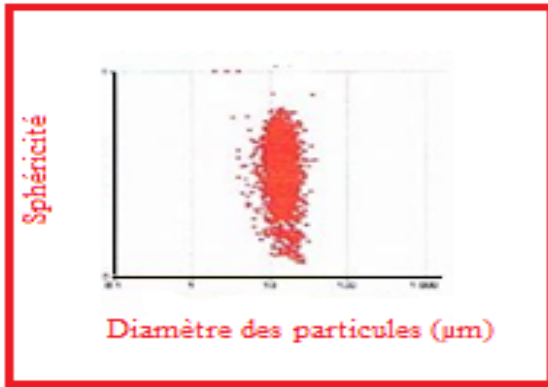


Figure.36. Graphique de tendance

(Sphéricité).

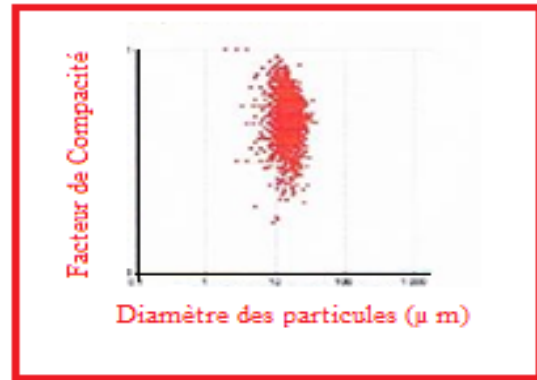


Figure.37. Graphique de tendance

(Facteur de compacité).

Dans cet exemple, le facteur de compacité est une valeur plus représentative pour l'analyse morphologique car le nuage de points est plus resserré autour de la valeur moyenne (FC=0.72).

Son utilisation pour la caractérisation de la forme de ces particules est donc plus adaptée.

III.5. Les principales types des appareils utilisée dans la morphologie

L'observation des matériaux à l'échelle micrométrique et nanométrique peut nous aider à mieux comprendre ses propriétés mécaniques et électriques. Pour ces études morphologiques, on peut utiliser principalement deux types d'appareil :

- Le Microscope à Balayage Électronique (MEB) dont la résolution est de l'ordre de dizaine de nanomètre,
- Le Microscope électronique en transmission (MET) ou à Force Atomique (AFM) permet d'atteindre des détails de quelques dixièmes de nanomètres.

Dans cette partie, nous nous focalisons essentiellement sur l'étude de la polyaniline.

III.5.1. Observation au MEB (Microscopie à Balayage Electronique)

La microscopie à balayage électronique donne une bonne résolution jusqu'à l'échelle du Micromètre ou de la centaine de nanomètre. Elle est souvent utilisée dans de nombreux articles pour étudier la morphologie de la polyaniline [117à 126].

Les résultats des observations au MEB font apparaitre différentes formes de structures : sphériques (*Figure.38.*), cylindriques (*Figure.39.*), hexagonales (*Figure.40.*), ou confondues avec la matrice hôte (*Figure.41.*).

Mais dans la plupart des cas, on trouve une structure de type réseau interpénétré (*Figure.42.*).

Les études montrent que les paramètres électriques et mécaniques sont sensibles à la forme de ces microstructures. Il est donc important de les étudier.

Les différences de morphologie visibles à cette échelle proviennent des différents paramètres utilisés lors de la préparation de la solution comme par exemple les procédures de polymérisation, le mode de séchage, les solvants utilisés, ou encore le type de polymère hôte.

Ces procédés technologiques totalement différents engendrent des résultats dispersés de la conductivité, de la permittivité, de l'élasticité, etc.

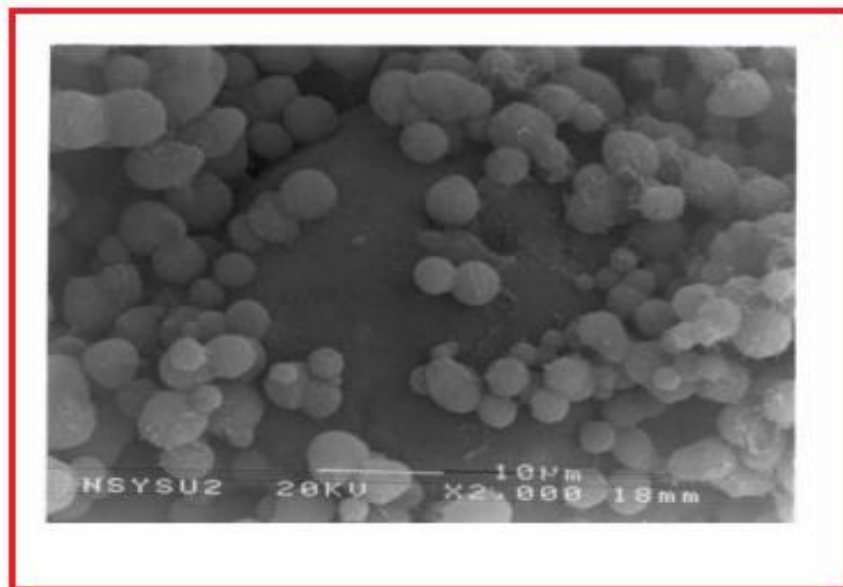


Figure.38. PANI(MSA)/P4VP(MSA)-50/50 [123] : structure sphérique.

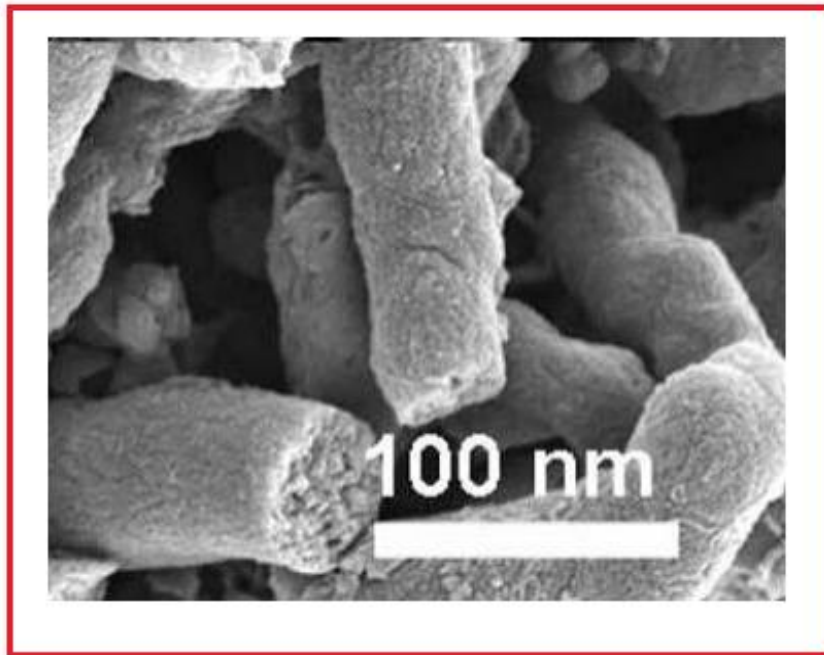


Figure.39. PANI (N-phenyl-1,4-phenylenediamine (4-PPD)) [120] : structure cylindrique.

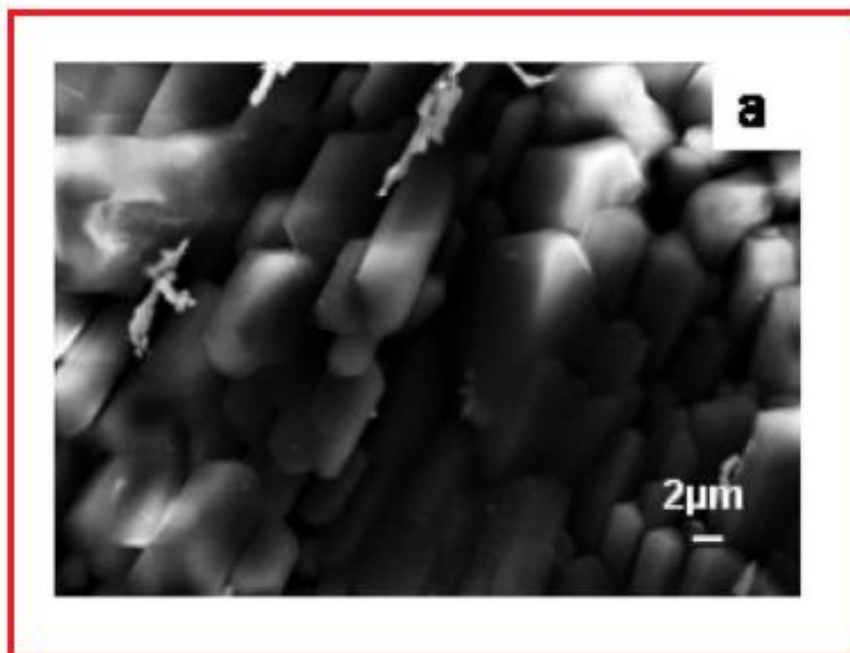


Figure.40. PANI(CSA) déposée par sol-gel [118] : structure hexagonale.

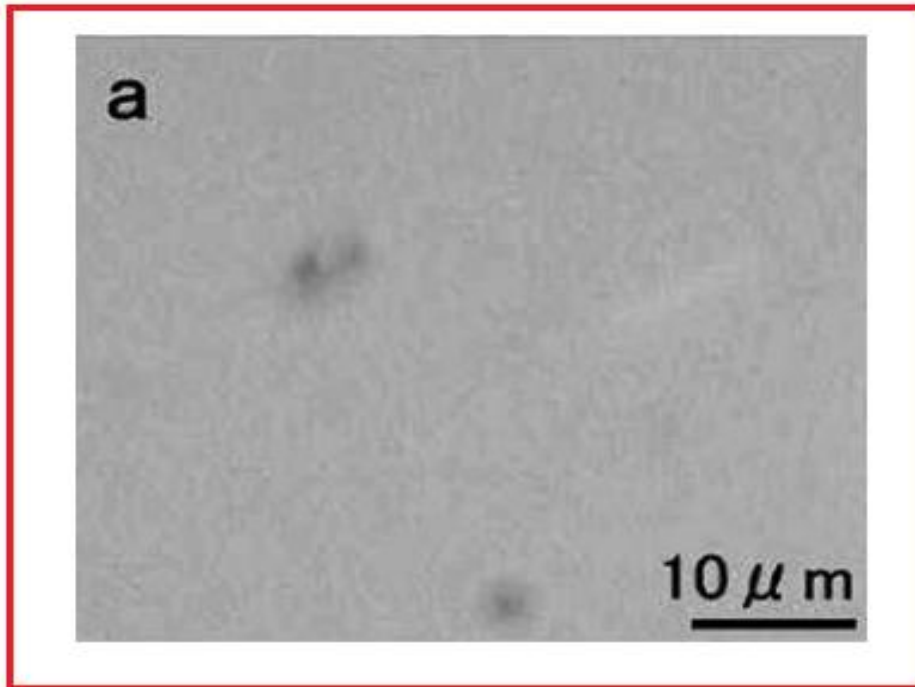


Figure .41. PANI/PU (20/80, v/v) [125] : structure confondue à la matrice hôte.

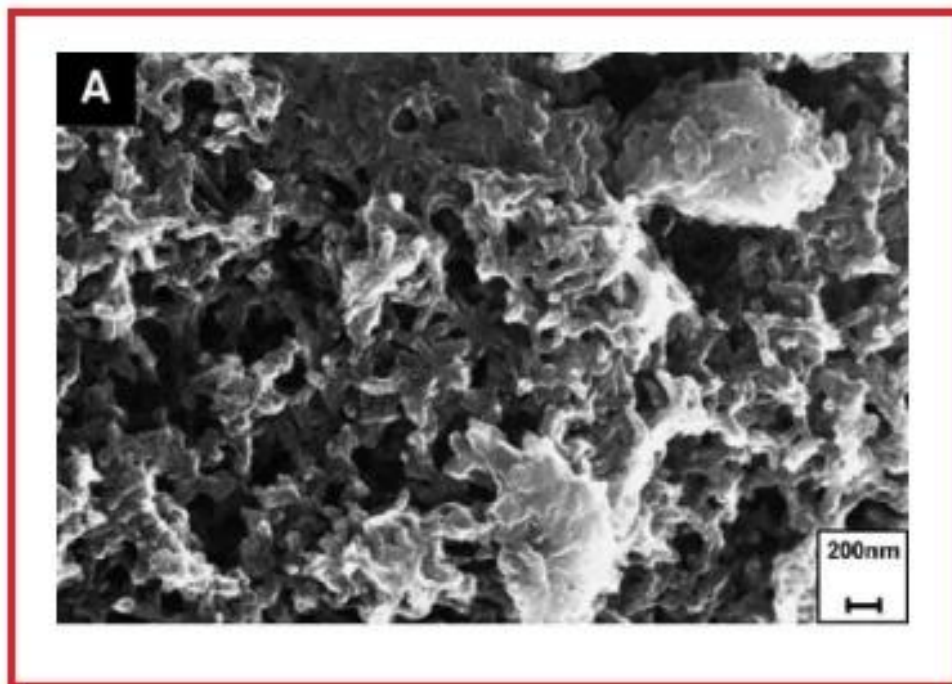


Figure.42. PANI (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acide (AMPSA)) synthétisée par la polymérisation oxydative [126] : structure de type réseau interpénétré.

III.5.2. Observation au MET (Microscope électronique en transmission)

La résolution des MEB peut atteindre une dizaine de nanomètres dans de très bonnes conditions d'utilisation. Pour effectuer des analyses sur une échelle plus petite, il est nécessaire d'utiliser d'autres appareils plus performants comme par exemple le MET (Microscope électronique en transmission) ou l'AFM (Microscope à force atomique).

Ces appareils ont des résolutions pouvant atteindre l'ordre de l'Angström. C'est à cette échelle que l'on peut voir au mieux les formes moléculaires des polymères.

En général les études morphologiques sont réalisées par MEB et dans la littérature on trouve relativement peu de résultats issus d'imagerie par MET ou AFM.

Nous montrons sur *Les Figures (43, 44, 45)* quelques résultats issus de la littérature montrant des photos de PANI prises à l'aide d'un MET.

Toutes ces images font apparaître une sorte de réseau constitué de chaînes à l'échelle nanométrique.

Ces chaînes sont constituées de particules de PANI et malgré leurs petites tailles se rassemblent pour construire un réseau.

Ce processus peut être expliqué par le phénomène de l'auto-organisation.

En chimie l'auto-organisation est présentée comme un auto-assemblage, et peut être interprétée par la formation de supermolécules qui ont la particularité de s'assembler toutes seules dès que les premiers éléments sont mis en place.

Même si l'origine thermodynamique de ce phénomène reste encore inconnue dans nos systèmes constitués de nombreux composants (polymère conducteur, dopant, matrice hôte, solvant), cette description a été plusieurs fois utilisée [127].

A l'échelle nanométrique, les composites sont ainsi constitués de chaînes conductrices formées de PANI dans une matrice isolante (PU par exemple).

La taille des particules de PANI est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres. Cette valeur correspond à celle que nous avons estimée sur nos échantillons à partir d'une image MEB (*Figure.46.*).

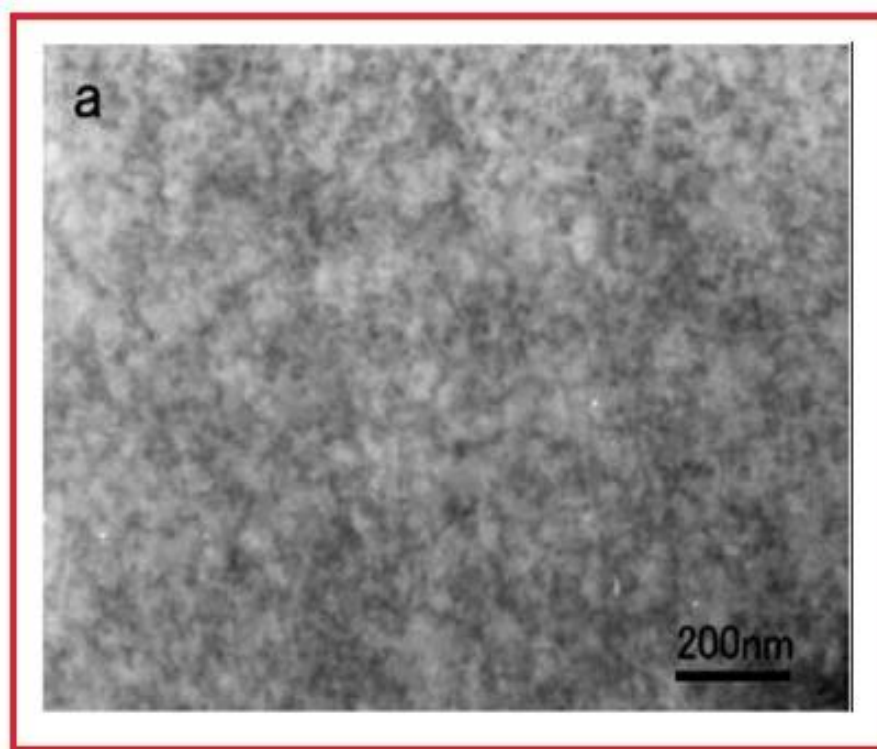


Figure.43. MET de PANI/PU (20/80, v/v), les zones noires de 20 nm environ correspondent à la phase de PANI [125].

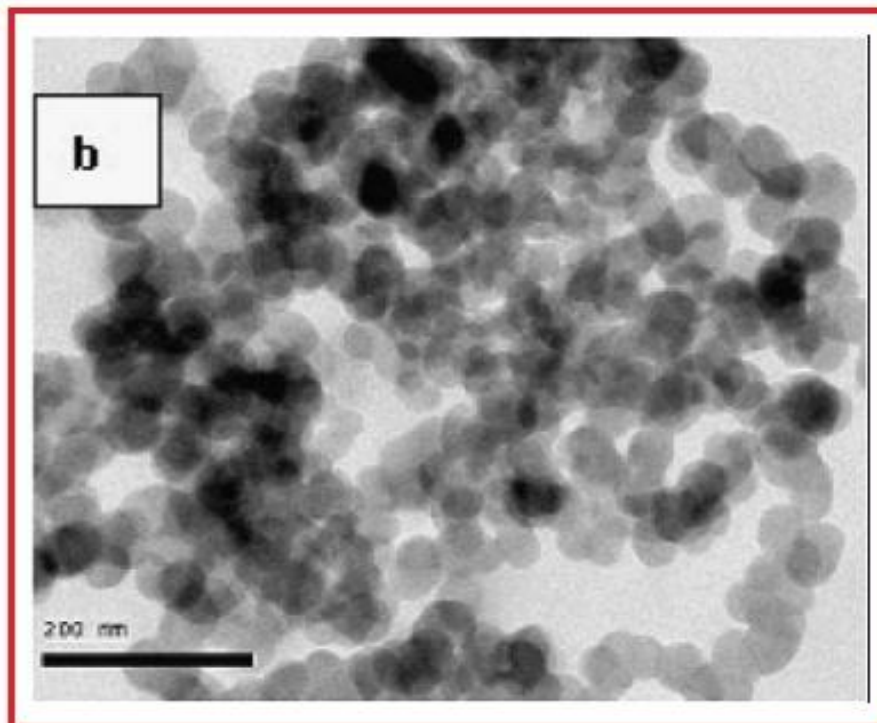


Figure.44. MET de PANI (HCl/SmCl₃), le diamètre des particules de PANI est de l'ordre de 30 à 50 nm [128].

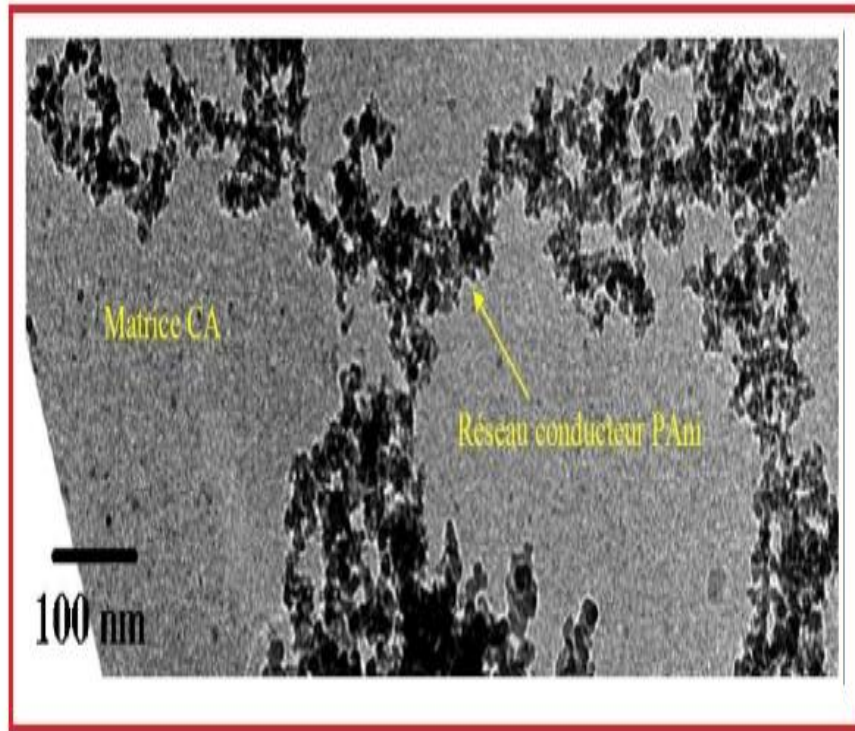


Figure.45. MET de PANI(PPA)/CA, $p = 0.13\%$ (PPA : acide phényl phosphonique ; CA : acétate de cellulose), le diamètre des particules est de l'ordre de 10 à 20 nm [127].

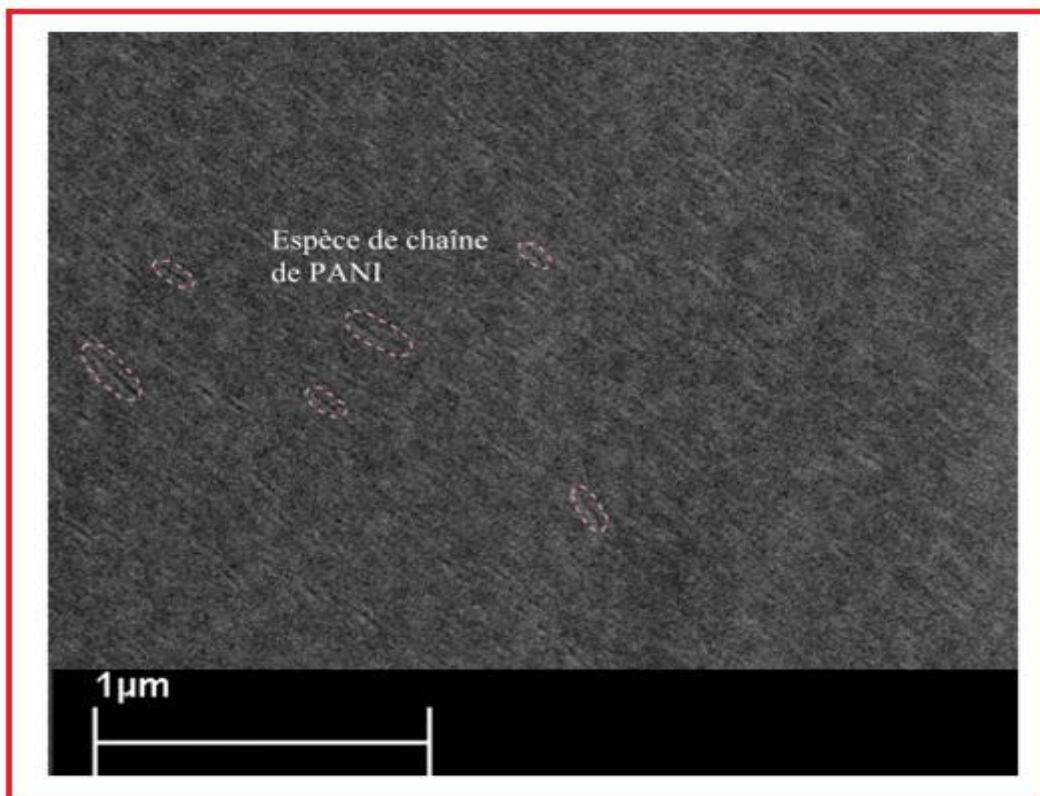


Figure.46. Morphologie de PANI (100%) déposé par voie sol-gel.

En résumé selon si on se place sur une échelle micrométrique ou nanométrique, les observations peuvent aboutir à des résultats différents :

➤ à une échelle micrométrique, les composites font apparaître des structures composées de bâtonnets de différentes tailles, complètement désorientées et qui sont fortement liées au mode d'élaboration du matériau,

➤ à une échelle nanométrique, on voit apparaître des réseaux formés de chaînes elles mêmes composées de particules de PANI, le tout se trouvant dans une matrice isolante. Cette structure ainsi constituée est souvent imagée par un plat de « Spaghetti » [129].

IV. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. La polyaniline peut être synthétisée par l'une des techniques suivantes [130-133] :

- ✚ La polymérisation électrochimique ;
- ✚ La polymérisation par émulsion inverse ;
- ✚ La polymérisation par plasma ;
- ✚ La polymérisation interfaciale;
- ✚ La polymérisation enzymatique.

IV.1. La synthèse par voie chimique

Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide (H_2SO_4), et un pH compris entre 1 à 3.

A priori, cette polymérisation oxydative requiert deux électrons par molécule d'aniline.

Le rapport molaire (oxydant/monomère) influe sur les propriétés du polymère et devrait donc être (1:1), mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte).

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol/L, un rapport molaire oxydant / monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈)/aniline) inférieur ou égal à 1,15 [134] et un temps de polymérisation de deux heures.

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres.

IV.1.1. Effet de la température de polymérisation

A température ambiante [135,136], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.

Entre 0 et 5°C [137] (domaine de températures largement utilisées), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g/mol (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

A basse température (<-30°C) [138,139-141], température atteinte par addition de sels tels que (LiCl) et (CaF₂), la masse molaire de la polyaniline est élevée (> 400 000 g/mol) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

IV.1.2. Effet de la nature de l'acide

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires.

La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la

morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [142,143].

IV.1.3. Effet de la nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), le trioxochlorate de potassium (KClO₃) et le trichlorure de fer (FeCl₃) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline.

Par exemple, l'utilisation de (FeCl₃) [144] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

IV.1.4. Effet de la nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [145].

IV.2. La synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [146]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- ✚ La méthode à courant constant ou galvanostatique ;
- ✚ La méthode à potentiel constant ou potentiostatique ;
- ✚ La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

L'oxydation anodique de l'aniline est généralement effectuée sur anode métallique, le plus souvent est le platine, il permet d'avoir un polymère propre et avec un ordre élevée sous la forme d'un film très mince. Cette méthode offre aussi l'opportunité de réaliser des études spectroscopique in situ et même de déterminer des niveaux de dopage à différents potentiels en utilisant une microbalance à cristal en quartz. La polymérisation de la PANI se déroule dans une cellule à un seul compartiment contient une solution aqueuse acide d'aniline, en utilisant soit la méthode galvanostatique ou la densité de courant maximale utilisée ne dépasse pas généralement 10 mA.cm⁻², ou la méthode potentiostatique. Dans les dernier cas,

le potentiel est peut-être fixé ($E/E_{ECS}=0.7-1.2V$) ou cyclique dans l'intervalle de ($E/E_{ECS}= -0.2$ à $0.7-1.2V$) et cela donne une PANI homogène.

Malheureusement, la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes, et en plus il est impossible d'avoir des matériaux sous forme de fibre [147]. La méthode électrochimique est désirable pour l'enrobage et la préparation des films.

IV.3. Polymérisation de polyaniline par plasma

La polymérisation plasma a un rôle essentiel puisqu'elle a été utilisée en modes continu et pulsé comme méthode principale pour synthétiser les polyanilines et les poly (3-fluoroanilines) étudiées en vue d'une application capteur.

Cette technique originale implique des mécanismes de polymérisation différents de ceux rencontrés lors de polymérisations classiques.

IV.3.1. Structure chimique

Diverses techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser la structure chimique de la PANI plasma comme la spectroscopie IR [148-150,15-157,158-165], la spectroscopie UV-visible [151, 153, 160, 164, 165], la diffraction des rayons X [157,158], des analyses thermiques [149, 154, 157, 158, 159] et des analyses XPS [151, 166, 159, 164, 165].

La polyaniline plasma est généralement amorphe mais peut avoir de petites parties cristallines (seulement quelques pourcents) comme l'a démontré l'équipe de Olayo [157]. Certaines équipes de recherches obtiennent une polyaniline plasma proche de la leucoéméraldine [150, 153] contenant des chaînes conjuguées, d'autres une polyaniline plasma proche de l'éméraldine base [155, 156].

Le monomère utilisé a une influence sur la structure du polymère obtenue. Ainsi, l'utilisation d'aniline comportant un halogène (Cl ou I) en position méta du cycle aromatique [158] a permis l'obtention d'une polyaniline plus linéaire comportant de petites zones cristallines, 2% de zones cristallines pour la m-PANII, 11 % pour la m-ANiCl contre 0% pour l'ANI, et ayant subi moins d'ouvertures de cycle par rapport à l'aniline non substituée. D'ailleurs, leur conductivité est plus importante ($\sim 10^{-4}$ S.cm⁻¹) que celle obtenue dans les mêmes conditions avec de l'aniline ($\sim 10^{-12}$ S.cm⁻¹).

IV.3.2. Morphologie

La morphologie des films de polyaniline dépend de la méthode de préparation [166], de la nature du substrat [148, 165] et de la nature du monomère [158].

Tout d'abord, la méthode employée pour la polymérisation de l'aniline ou de ses dérivés influe sur l'état de la surface du film obtenu. *Hernandez* [166] a comparé les surfaces de films obtenus par polymérisations plasma et électrochimique de la 3,5-bis(trifluorométhyl)aniline. Le film préparé électrochimiquement a une rugosité observée par microscopie à balayage plus de 100 fois supérieure à celle observée pour le film polymère plasma, lisse et sans défauts.

D'autre part, il semble que la nature du substrat ait un effet sur la morphologie [148] et la rugosité [165].

Un film de PANI plasma (*Figure.47.a*) constitué d'un empilement de couches a aussi été observé par l'équipe *d'Olayo* [158]. En utilisant deux de ses dérivés halogénés en méta : un par de l'iode (m-iodoaniline : m-ANiI) et l'autre par du chlore (m-chloroaniline : m-ANiCl). Les différentes morphologies obtenues sont présentées dans la (*Figure.47.*).

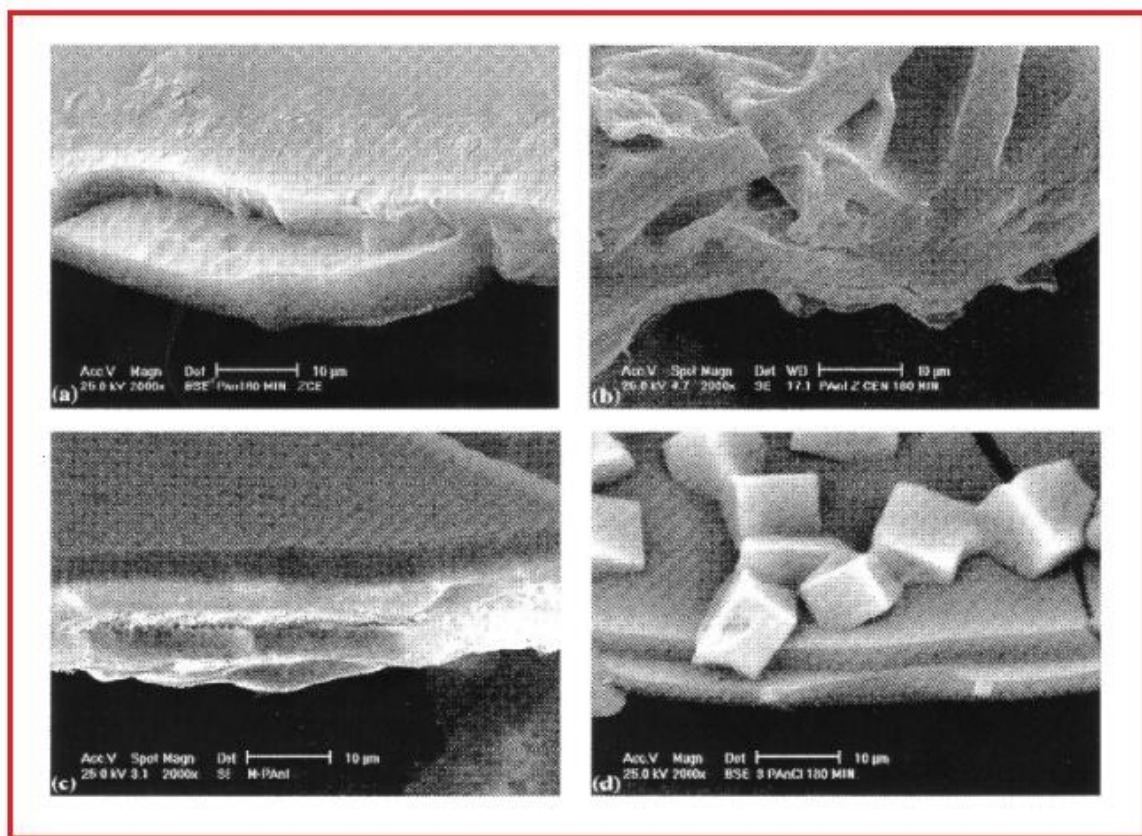


Figure.47. Les différentes morphologies obtenues par polymérisation par plasma.

IV.4. Polymérisation de polyaniline par émulsion

La polymérisation en émulsion consiste à polymériser un monomère insoluble dans un solvant (le solvant le plus utilisé pour l'émulsion est l'eau) en présence d'un tensioactif. Le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion a été proposé par *Ewart* et *Harkin* dans les années 1940 [166,168]. Par la suite, ce mécanisme a été complété. [169-172]

La polymérisation est réalisée dans des micelles stabilisées par le tensioactif. Une émulsion de particules stabilisées par le tensioactif est obtenue à la fin de la réaction. La taille des particules obtenues par émulsion peut varier de 0,05 à 5 µm.

IV.4.1. Structure chimique

A l'état non dopé, la polyaniline est partiellement soluble dans certains solvants Organiques (N-vinylpyrrolidone, chloroforme, DMF, DMSO,..). Sa solubilité est faible à l'état Dopé. La polymérisation de l'aniline en présence d'un stabilisant permet ainsi de préparer des Particules de polyaniline dispersibles dans l'eau.

Dans la littérature, de nombreux articles décrivent la synthèse de latex de polyaniline en utilisant différentes techniques de polymérisation en émulsion et en dispersion.

Plusieurs types de stabilisants ont été utilisés : dodécylsulfate de sodium (SDS) [173-15], l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) [176-178], poly (alcool vinylique) (PVA) [179-187], poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) [188,189], poly (oxyde d'éthylène) (PEO) [190-193], poly (styrènesulfonate) (PSS) [194,195], poly (méthylvinylether) [196,197], poly (Acide acrylique) (PAA) [198,199], méthylcellulose [200,201].

La cinétique de la polymérisation est un paramètre très important qui détermine la stabilité et la forme des particules. *Hwang* et *al.* [202] ont expliqué que des particules sphériques peuvent être obtenues si la vitesse d'adsorption du stabilisant est supérieure à la vitesse de la polymérisation. Cela a été démontré par *Stejskal* et *al.* [203] qui ont obtenu des particules sphériques de PANI stabilisées par l'hydroxypropylcellulose à 0°C.

Ces particules s'agglomèrent pour former des fibres, lorsque la polymérisation est accélérée sous l'effet de la température ou par l'addition de p-phenylènediamine, qui active la réaction (*Figure .48.*).

IV.4.2. Morphologie

Différentes morphologies de PANI ont été obtenues : particules sphériques, grains de riz, nanotubes et fibres. Cette morphologie est affectée par plusieurs paramètres comme le stabilisant, l'oxydant, la température et le solvant. Des particules sphériques de polyaniline stabilisées par le poly (N-vinylpyrrolidone-co-4-aminostyrène) [204] ont été obtenues lorsque le persulfate d'ammonium a été utilisé comme stabilisant.

La forme des particules change lorsqu'on change l'oxydant. Par exemple, avec KIO_3 , des particules sous forme de grain de riz sont obtenues.

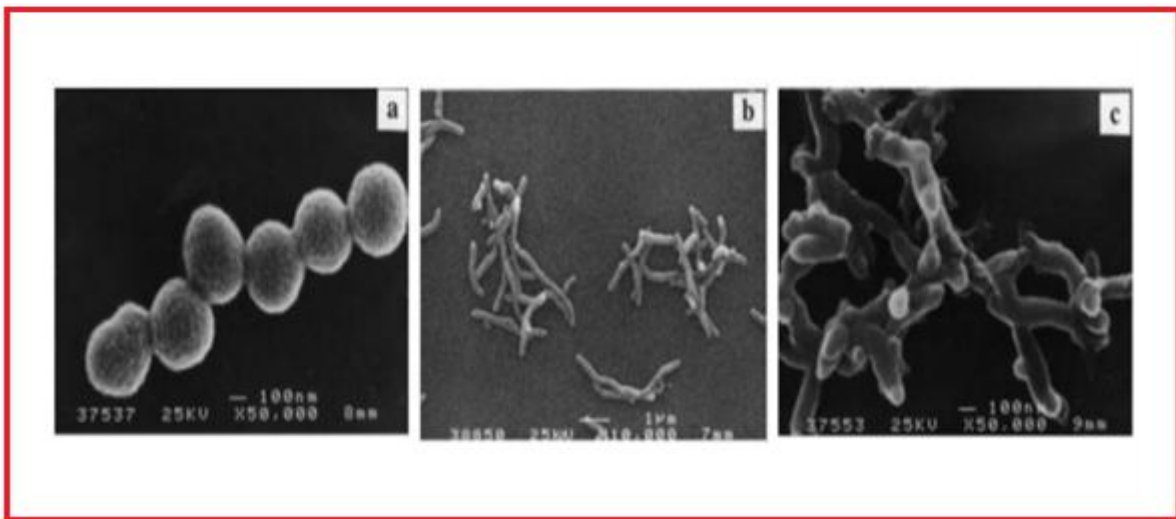


Figure .48. Particules de polyaniline stabilisée par l'hydroxypropylcellulose, [203]

a) à 0°C, b) à 0°C en présence de phenylènediamine $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, c) à 40°C.

Zhang et **Wan** ont démontré qu'il est possible d'obtenir des vésicules et des nanotubes de PANI en polymérisant l'aniline en présence de l'acide salicylique (SA).[205] Des nanotubes ou des vésicules sont obtenues en fonction de la concentration en acide salicylique (**Figure.49.**).

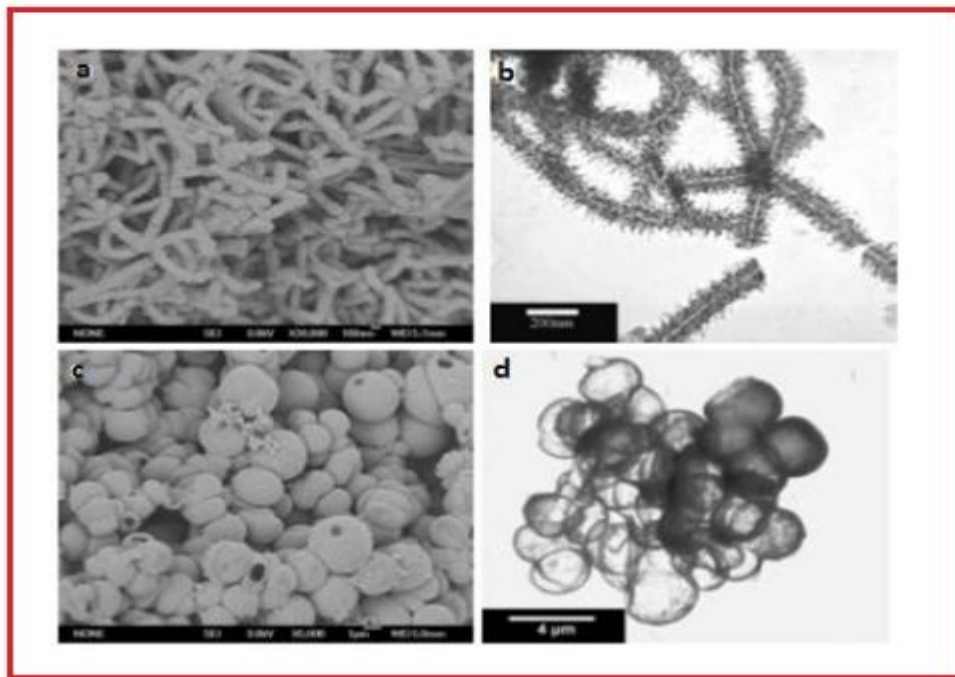


Figure.49. Effet de la proportion de l'acide salicylique/aniline $[SA]/[Ani]$ sur la morphologie de la polyaniline.[205] **a,b)** $[SA]/[Ani] = 0.1$ (nanotubes) **c,d)** $[SA]/[Ani] = 1$ (vésicules).

Il existe un autre type de polymérisation en émulsion qui est l'émulsion inverse [206-208]

IV.4.1. Polymérisation de polyaniline par émulsion inverse

La polymérisation en l'émulsion inverse [206-208] appelée eau-dans-huile (water in oil). Dans cette émulsion une solution aqueuse de monomère est émulsifiée dans un solvant organique.

Dans de tels systèmes, il n'existe pas de gouttelettes, seules les micelles sont présentes. Néanmoins, les latex préparés par polymérisation en émulsion classique sont plus stables que ceux préparés par polymérisation en émulsion inverse.

La technique de polymérisation en émulsion inverse a été utilisée pour obtenir des latex de polymères semi-conducteurs stables dans les solvants organiques [209-213].

Dans cette technique, les tensioactifs à courte chaîne comme le DBSA et le SDS sont utilisés pour stabiliser la phase dispersée (phase aqueuse) dans la phase continue (phase organique).

La polymérisation est réalisée dans la phase aqueuse, et comme le stabilisant est soluble dans la phase organique, des particules dispersibles dans un solvant organique sont obtenues.

Han et al. [209] ont préparé un latex de polyaniline par émulsion inverse dans l'hexane. L'aniline et le DBSA sont solubilisés dans l'hexane. Une solution aqueuse contenant l'oxydant (APS) est ensuite ajoutée pour obtenir un latex de polyaniline dispersibles dans l'hexane.

La morphologie du latex montre que la PANI-DBSA est composée de particules de diamètre de 40-60 nm qui s'agglomèrent pour former des particules plus grandes de 1 μ m (*Figure.50.*).

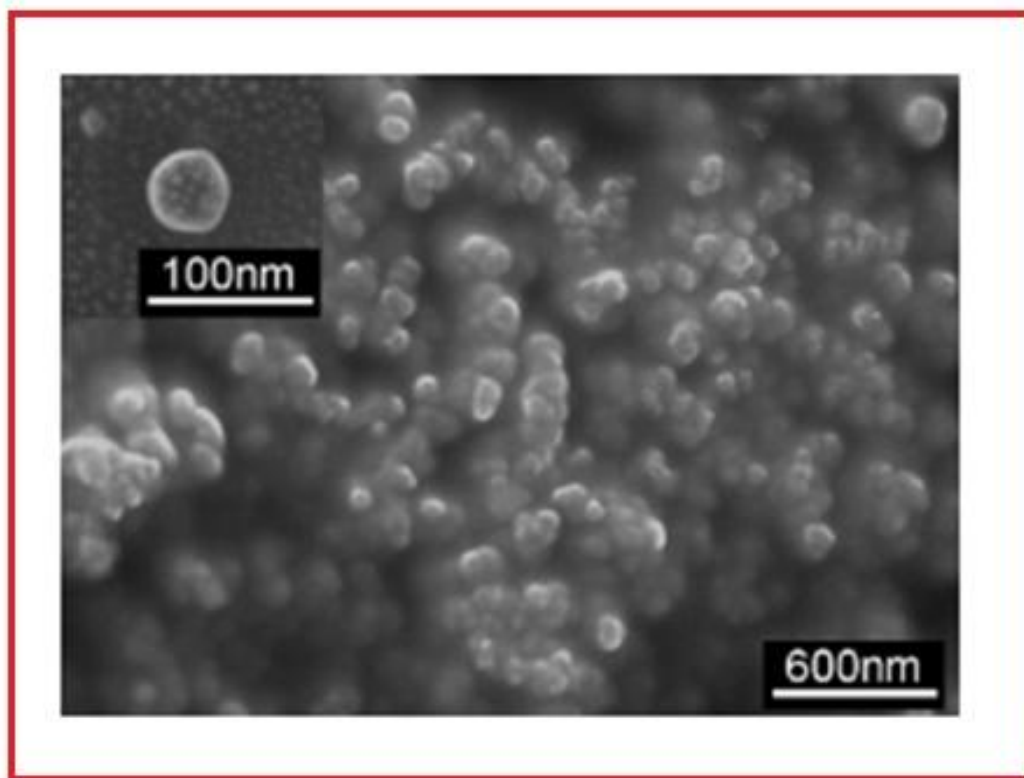


Figure.50. Image MEB de PANI préparé par émulsion inverse. [209]

IV.5. Polymérisation enzymatique de polyaniline

Dans ce cas, la peroxydase de raifort et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés comme catalyseurs [214] [215]. Premièrement, l'initiateur est oxydé par le peroxyde d'hydrogène donnant un réactif intermédiaire, ce dernier est capable d'oxyder l'aniline et initier sa polymérisation.

L'addition de polystyrène sulfoné [216], d'acide polyvinyle phosphorique [217] au d'autres matrices dans le milieu réactionnel, favorise un couplage para et mène à une

polyaniline ayant chaîne de meilleur régularité et de masse moléculaire plus élevée par rapport à la polyaniline obtenue sous matrice résine, dans le fait que la réaction a lieu dans des conditions douces, avec un pH proche de 4. Néanmoins, la polyaniline obtenue par préparation enzymatique une fois que dopée montre une conductivité plus faible que la polyaniline dopée obtenue par polymérisation chimique à des températures inférieure à zéro [218].

IV.6. Polymérisation Interfaciale

La polymérisation interfaciale s'effectue dans les interfaces de deux solvants non-miscibles. La polyaniline a été synthétisée par cette technique, en utilisant un mélange de deux solvants comme l'eau et le chloroforme en présence de plusieurs dopants protonique. La réaction est amorcée par un oxydant comme l'APS, H_2O_2 , préférable en présence ou l'absence d'un surfactant. Le produit final est isolé par centrifugation [219,220]. Chen et ses collaborateurs, ont obtenu des formes nanofibres et des formes sphériques en utilisant la polymérisation interfaciale et en variant seulement le rapport molaire aniline : acide salicyliques et les formes obtenues sont présentés dans la figures ci-dessous.

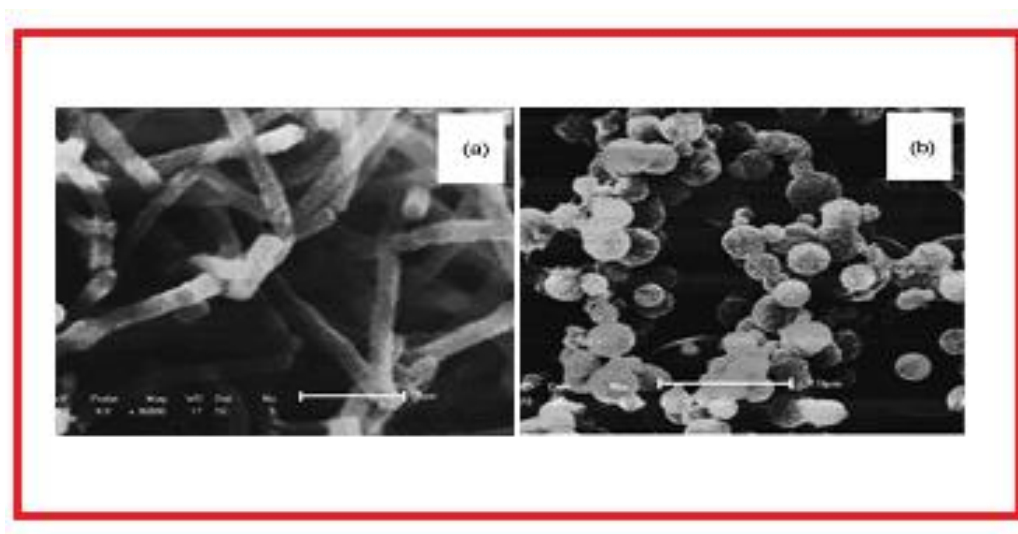


Figure.51. Les micrographes de la PANI-AS (l'acide salicylique) pour deux rapport [SA]/[aniline] différents. (a), 5:10 (b), 9:10, d'après .Chen et al. [220]

Références bibliographiques

- [1] S. MARTINS, tétra- et poly(aniline) dopées par des a n-alcanesulfoniques:structures et propriétés électroniques, Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble I, Chapitre I, (2007).
- [2] M. Nazef, Mémoire de magister, Université de Boumerdès (2005), p70.
- [3] S. Carayon, Thèse doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2005), p198.
- [4] P. Rannou, Poly(aniline) : Synthèse, mise en œuvre et vieillissement, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, chapitre I, (1998), p 26.
- [5] K. Lee, S. Cho, S.H.Park, A.J. Heeger, C.W. Lee,S.H. Lee., Metallic transport in polyaniline, Nature, 441, (2006), p 65.
- [6] A. Pron, P. Rannou, Polymer science 27 (2002), p135.
- [7] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007) p13.
- [8] Vignolo P., Farchioni R., Grosso G., Tight-binding effective hamiltonians for the electronic states of polyaniline chains, Physica Status Solidi B 223 (2001), p 853-866.
- [9] McCall R.P., Ginder J.M., Leng J.M., Ye H.J., Manohar S.K., Masters J.G., Asturias G.E., MacDiarmid A.G., Epstein A.P., Spectroscopy and defect states in polyaniline, Physical Review B 41 (1990), p 5202-5213.
- [10] Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [11] J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, (2004), p40.
- [12] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985), p 195.
- [13] A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri;W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg,M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; *Springer Series in Solid State Sciences*, 63 (1985), p218.
- [14] W. Li, M. Wan, *Synth. Met.*, 92 (1998), p121.
- [15] A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2001, p 2581.
- [16] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993).

- [17] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997), p1347.
- [18] J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, *Synth. Met.*, 85 (1997), p1381.
- [19] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines), *Chem. Mater.*, 7, (1995), p33.
- [20] M. Geniès, P. Noel, , *J. Electroanal. Chem.*, 310, (1991), p89.
- [21] J.W. Chevalier, J.Y. Bergeron, L.H. Dao, *Macromolecules*, 25, (1992), p3325.
- [22] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, , *Synth. Met.*, 48, (1992), p91.
- [23] Nicolas Drolet, Mémoire de maître des sciences (M. Sc) Université de LAVAL (2001).
- [24] J. Stejskal, I. Spurina, *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005), p815.
- [25] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002), p857.
- [26] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synthetic Metals*, 26 (1988), p383.
- [27] M. Lapkowski, *Synthetic Metals*, 35 (1990), p169.
- [28] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, *Synthetic Metals*, 101 (1999), p 752.
- [29] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (2005), p1.
- [30] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, *Synthetic Metals*, 68 (1995) , p 207.
- [31] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, *Synthetic Metals*, 84 (1997) , p 777.
- [32] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, *Synthetic Metals*, 84 (1997) , p 585.
- [33] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 52 (1992) , p 193.
- [34] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, *Synthetic Metals*, 114 (2000) , p 125.
- [35] A. Pron, J. E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska, *Synthetic Metals*, 57 (1993) , p 3520.

- [36] A. Proń, W. Łuzny, J. Laska, *Synthetic Metals*, 80 (1996) , p 191.
- [37] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 48 (1992), p 91.
- [38] O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi, *Chem. Phys*, 103 (1995) , p 9855.
- [39] O. T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm, *Synth. Met.*, 84 (1997), p 55.
- [40] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee. , *Nature*, 441 (2006) , p 65.
- [41] R. S. Biscaro, M. C. Rezende, R. Faez, *Polym. Adv. Technol.*, 20 (2009) , p 28.
- [42] P. Vacca, M. G. Maglione, C. Minarini, G. Salzillo, E. Amendola, D. D. Sala, *Macromol. Symp.*, 228 (2005) , p 263.
- [43] P.N. Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abell, A.P. Monkman, *Condens. Matter.*, 10 (1998) , p 8293.
- [44] S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, *Adv. Mater.*, 10 (1998), p 1351.
- [45] M. Wan, J. Huang, Y. Shen, *Syth. Met.*, 101 (1999), p 708.
- [46] J. Huang, M. Wan, *Polymer Chemistry*, 37 (1999) , p 1277.
- [47] B.J. Kim, S.G. Oh, M.G. Han, S.S. Im, *Synth. Met.*, 122 (2001) , p 297.
- [48] M.W an, J. Li, *Polymer Chemistry*, 38 (2000), p 2359.
- [49] Z.Wei, Z. Zhang, M.Wan, *Langmuir*, 18 (2002) , p 917.
- [50] T. Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla, *Applied Polym. Science*, 105 (2007) , p 576.
- [51] J. Yang, Y. Ding, J. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) , p 322.
- [52] M. Wan, *Adv. Mater*, 20 (2008), p 2926.
- [53] D. Poussin, H. Morgan, P. JS Foot, *Polymer International*, 52 (2003), p 433.
- [54] P. Saini, V. Choudhary, S. K. Dhawan, *Polymer Adv. Technol.*, 20 (2009), p 355.
- [55] M.Y. Hua; G.W. Hwang; Y.H. Chuang; S.A. Chen; R.Y. Tsai, *Macromolecules*, 33,

2000, ,p 6235-6238.

[56] B. M.Sheikh-Ali and G. Wnek, « Advanced polymeric materials: functional electroactive polymers, in chemistry of advanced materials »: an overview, Ed. L. V. Interrante et M.J.Smith, ISBN., Wiley, (1998).

[57] A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, Pure, Appl. Chem., 77, (2005) , p 339

[58] X.X. Zhang, J. P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., 122, (2000) , p 7606.

[59] M. Breitenbach, K.H. Heckner, J. Electroanal. Chem. 43, (1973) , p 267.

[60] G. Zotti, S. Catarin, N. Comisso, J. Electroanal. Chem. 239, (1988) , p 387.

[61] M. Takakubo, Synth. Met. 33, (1989) , p 19.

[62] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, J. Phys. Chem. 94, (1990) , p 7716.

[63] I. Wielgus, Ph.D.dissertation, Warsaw University of Technology, 2000, p.13-14.

[64] J. STEJSKAL, R. G. GILBERT, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, (2002), p 857–867.

[65] D. Cottevielle, A. Le Méhauté, C. Challioui, J. Chim. Phys.95, (1998), p 1502,

[66] H. J. Choi, T.W. Kim, M. S. Cho, S. G. Kim, M. S. Jhon, *Eur. Polym. J.*, 33, (1997), p 699.

[67] M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon, *Langmuir*, 19, (2003), p 5875.

[68] M. S. Cho, H. J. Choi, W. S. Ahn, *Langmuir*; 20, (2004), p 202.

[69] I. S. Lee, M. S. Cho, H. J. Choi, *Polymer*, 46, (2005) , p 1317.

[70] I. S. Lee, J. Y. Lee, J. H. Sung, H. J. Choi, *Synth. Met.* (2005), p152, 173.

[71] J. H. Sung, S. J. Kim, K. H. Lee, *J. Power Sources*, 126, (2004), p 258.

[72] V. Gupta, N. Miura, *Electrochim. Acta.*, 52, (2006) , p 1721.

[73] J. Lu, K. S. Moon, B. K. Kim, C. P. Wong, *Polymer*, 48, (2007) , p 1510.

[74] C. Meng, C. Liu, S. Fan, *Electrochem. Commun.*, 11, (2009) , p 186.

[75] N. L. D. Somasiri, A. G. MacDiarmid, *J. Appl. Electrochem.*, 18, (1988), p 92.

- [76] Y. Qiao, C.M. Li, S.J. Bao, Q.L. Bao, *J. Power Sources*, 170, (2007), p 79.
- [77] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, S. Niizuma, 20, (1987), p 1793.
- [78] H. Bai, Q. Chen, C. Li, C. Lu, G. Shi, *Polymer*, 48, (2007), p 4015.
- [79] M. Irimia-Vladu, J.W. Fergus, *Synth. Met.*, 156, (2006), p 1401.
- [80] V. Dixit, S. C. K. Misra, B. S. Sharma, *Sensor Actuator B*, 104, (2005), p 90.
- [81] S. Jain, A. B. Samui, M. Patri, V. R. Hande, S.V. Bhoraskar, *Sensor Actuator B*, 106, (2005), p 609.
- [82] M. Ando, C. Swart, E. Pringsheim, V. M. Mirsky, O. S. Wolfbeis, *Sensor Actuator B*, 108, (2005), p 528.
- [83] J. S. Kim, S. O. Sohn, J. S. Huh, *Sensor Actuator B*, 108, (2005), p 409.
- [84] S. H. Hosseini, A. A. Entezami, *Polym. Adv. Technol.*, 12, (2001), p 482.
- [85] S. S. Joshi, C. D. Lokhande, S. H. Han, *Sensor Actuator B*, 123, (2007), p 240.
- [86] Y. Zou, L. Sun, F. Xu, *Talanta*, 72, (2007), p 437.
- [87] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, K. *Sensor Actuator B*, 114, (2006), p 218.
- [88] C. Muthukumar, S.D. Kesarkar, D.N. Srivastava, *J Electroanal Chem.*, 602, (2007), p 172.
- [89] A. Talaie, J.H. Lee, Y.K. Lee, J. Jang, J.A. Romagnoli, T. Taguchi, and al., *Thin Solid Films*, 363, (2000), p 163.
- [90] K. Arora, G. Sumana, V. Saxena, R. K. Gupta, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, and al., *Anal. Chim. Acta.*, 17, (2007), p 594.
- [91] R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, K. A. Coplin, H. J. Ye, A. J. Epstein, and al., *Synth. Met.*, 41, (1991), p 1329.
- [92] J. Joo, E. J. Oh, G. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69, (1995), p 251.
- [93] D. Yuping, L. Shunhua, G. Hongtao, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 6, (2005), p 513.
- [94] J. Joo, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, 65, (2009), p 2278.
- [95] J. M. Leng, R. P. McCall, K. R. Cromack, J. M. Ginder, H. J. Ye, Y. Sun, and al., *Phys. Rev. Lett.*, 68, (1992), p 1184.
- [96] K. A. Coplin, J. M. Leng, R. P. McCall, A. J. Epstein, S. K. Manohar, Y. Sun, and al., *Synth. Met.*, 7, (1993), p 55.

- [97] A.J. Epstein, J.W. Blatchford, K. Kim, L.B. Lin, T.L. Gustafson, K.A. Coplin, and al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1994), p 256, 399.
- [98] W. C. Chen, S. A. Jenekhe, J. S. Meth, H. Vanherzeele, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 32, (2003), p 195.
- [99] J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, H. Vanherzeele, J. S. Meth, Y. Sun, A. G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), p 2830.
- [100] D. Bowman, B. R. Mattes, *Synth. Met.*, 154, (2005), p 29.
- [101] T. E. Herod, J. B. Schlenoff, *Chem. Mater.*, 5, (1993), p 951.
- [102] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, 71, (1995), p 2211.
- [103] B. Geoffrey, M. Sinks, V. Mottaghitlab, M. Bahrami-Samani, P. G Whitten, G. G. Wallace, *Adv. Mater.*, 18, (2006), p 637.
- [104] M. A. Rodrigues, M. A. De Paoli, M. Mastragostino, *Electrochim. Acta.*, 36, (1991), p 2143.
- [105] B. P. Jelle, G. Hagen, S. M. Hesjevik, R. Odegard, *Mater Sci. Eng. B*, 13, (1992), p 239.
- [106] B.P. Jelle, G. Hagen, S. Sungle, R. Obegard, *Synth. Met.*, 54, (1993), p 315.
- [107] R. Yuan, Y. Liu, H. Yuan, Y. Wang, X. Zheng, J. Xu, and al., *Synth. Met.*, 57, (1993), p 4087.
- [108] E. Dalas, S. Sakkopoulou, E. Vitoratos, G. Maroulis, L. Kobotiatis, *J. Mater. Sci.*, 28, (1993), p 5456.
- [109] P.Y. Stakhira, Y. I. Vertsimaha, O. I. Aksimentyeva, B. R. Cizh, V. V. Cherpak, *Phys. Chem. Solid. State.*, 6, (2005), p 96.
- [110] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, *Synth. Met.*, 156, (2006), p 721.
- [111] S. Xing, C. Zhao, L. Niu, Y. Wu, J. Wang, Z. Wang, *Solid-State Electron*, 50, (2006), p 1629.
- [112] C. Zhao, S. Xing, Y. Yu, W. Zhang, C. Wang, *Microelectron. J.*, 38, (2007), p 316.
- [113] S. A. Chen, K. R. Chuang, C. I. Chao, H. T. Lee, *Synth. Met.*, 82, (1996), p 207.
- [114] N. P. Gaponik, D. V. Talapina, A. L. Rogach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, (1999), p 1787.
- [115] Norme ISO 13322-1: Particle Size Analysis, Image Analysis Methods-Static Image Analysis Methods (2004).
- [116] Norme USP <776> : Optical Microscopy.

- [117] Chang He, Yiwei Tan, Yongfang Li, Journal of Applied Polymer Science, Volume 87 Issue 9, (2002), pp. 1537 - 1540
- [118] Deepak Verma, V. Dutta, J. Phys.: Condens. Matter 19, (2007), p186-212
- [119] Miroslava Trchová, Pavel Matějka, Jitka Brodinová, Andrea Kalendová, Jan Prokeš, Jaroslav Stejskal, Polymer J Volume 91, Issue 1, (2006), p 114-121.
- [120] Qunhui Sun, Yulin Deng, European Polymer Journal Volume 44, Issue 11, (2008), p 3402-3408.
- [121] Shuangxi Xing, Chun Zhao, Shengyu Jing, Yan Wu, Zichen Wang, European Polymer Journal Volume 42, Issue 10, (2006), p 2730-2735.
- [122] Li-Jie Sun, Xiao-Xia Liu, European Polymer Journal Volume 44, Issue 1, (2008), p 219-224.
- [123] M. -C. Su, J. -L. Hong, Polymer Volume 42, Issue 7, (2001), p 3297-3300.
- [124] Donghua Zhang, Yangyong Wang, An overview Materials Science and Engineering: B Volume 134, Issue 1, (2006), p 9-19.
- [125] Hitoshi Yoshikawa, Tetsuo Hino, Noriyuki Kuramoto, Synthetic Metals Volume 156, Issues 18-20, (2006), p 1187-1193.
- [126] Xinyu Zhang, Roch Chan-Yu-King, Anil Jose, Sanjeev K. Manohar, Synthetic Metals Volume 145, Issue 1, (2004), p 23-29.
- [127] Jérôme Planès, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, HDR de l'Université Joseph Fourier, (2000).
- [128] Jinqing Kan, Su Zhou, Ya Zhang, Mishal Patel, European Polymer Journal Volume 42, Issue 9, (2006), p 2004-2012.
- [129] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/press.html
- [130] Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., Synthetic Metals, 128(3): 2002. p311-316.
- [131] Liao, C. and Gu, M., Electroless, Thin Solid Films, 408(1-2): 2002. p 37-42.
- [132] Xu, P., Singh, A., and Kaplan, D., Polymers. 2006. p 69-94.
- [133] Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., Synthetic Metals, 119(1-3): 2001. p 337-338.
- [134] Syed, A.A. and Dinesan, M.K., Review: Polyaniline-A novel polymeric material. Talanta, 38(8): 1991. p 815-837.
- [135] Adams, P.N., Apperley, D.C., and Monkman, A.P., Polymer, 34(2): 1993. p 328-332.

- [136] Kenwright, A.M., et al., Polymer, 33(20): **1992**, p 4292-4298.
- [137] Alcacer, L., Conducting Polymers, Special Applications. D. Reidel Publishing Company. **1987**, p 105.
- [138] Stejskal, J., et al., Synthetic Metals, 96(1): **1998**, p 55-61.
- [139] Adams, P. N., et al., Polymer. 37(15): **1996**, p 3411-3417.
- [140] Adams, P.N. and Monkman, A.P., Synthetic Metals, 87(2): **1997**, p 165-169.
- [141] Beadle, P.M., et al., Synthetic Metals, 95(1): **1998**, p 29-45.
- [142] Cao, Y., et al., Polymer, 30(12): **1989**, p 2305-2311.
- [143] Morales, G.M., Miras, M.C., and Barbero, C., Anion effects on aniline polymerisation. Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic, 101(1-3): **1999**, p 686.
- [144] Yasuda, A. and Shimidzu, T., Synthetic Metals, 61(3): **1993**, p 239-245.
- [145] Geng, Y., et al., Synthetic Metals, 96(1): **1998**, p 1-6.
- [146] Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., J. Am. Chem. Soc., 84(19): **1962**, p 3618-3622.
- [147] D. Catedral, Science Diliman, **2004**, p 41-46.
- [148] Bhat, N.V. and Joshi, N.V., Plasma Chemistry and Plasma Processing, 14(2): **1994**, p 151-161.
- [149] Cruz, G.J., et al., Synthetic Metals, 88(3), **1997**, p 213-218.
- [150] Drachev, A.I., Demidova, E.N., and Gil'man, A.B., High Energy Chemistry, 42(1); **2008**, p 64-68.
- [151] Gong, X., et al., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 36(4): **1998**, p 633-643.
- [152] Mathai, C.J., et al., Journal of Physics D: Applied Physics, 35; **2002**, p 240-245.
- [153] Mathai, C.J., et al., Journal of Physics D: Applied Physics, 35(17): **2002**, p 2206-2210.

- [154] Morales, J., et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 40(17), 2002, p 1850-1856.
- [155] Nastase, C., and al., Proceedings of Symposium F. E-MRS Spring Meeting., 147(1-3) ; 2004, p133-138.
- [156]. Nastase, C., and al., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Filled and Nano-Composite Polymer Materials, 36(4); 2005, p 481-485.
- [157]. Olayo, M.G., et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 39(1); 2001, p 175-183.
- [158]. Olayo, M.G., et al., Journal of applied polymer science, 102(5) ; 2006, p 4682-4689.
- [159]. Paterno, L.G., Manolache, S., and Denes, F., Synthetic Metals, 130(1); 2002, p 85-97.
- [160]. Sajeev, U.S., and al., Bulletin of Materials Science, 29(2); 2006, p 159-163.
- [161]. Saravanan, S., and al., New Journal of Physics, 6; 2004, p 64-76.
- [162]. Saravanan, S., and al., Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Biosystems, Bangalore-INDIA, January 4-8th, 155(2); 2005, p 311-315.
- [163]. Takeda, S., Thin Solid Films, 343-344: 1999, p 313-316.
- [164]. Tong, Z. S., and al., Synthetic Metals, 68(2): 1995, p 125-131.
- [165]. Wang, J., and al., Journal of Colloid and Interface Science, 251(1); 2002, p 214-224.
- [166]. Hernandez, R., et al., The journal of physical chemistry, 88(15); 1984, p 3333-3337.
- [167] W. V. Smith, R. H. Ewart. J. Chem. Phys. 16, 1948, p 592.
- [168] W. D. Harkins. J. Am. Chem. Soc. 69, 1947, p 1428.
- [169] D. C. Blackley. Emulsion polymerization. Applied Science Publisher. London, 1975.
- [170] J. L. Gordon. Emulsion polymerization. Wiley Interscience, 1977.
- [171] B. S. Casey, I. A. Maxwell, B. R. Marrison, R. G. Gilbert. Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1990, p 31, 1.
- [172] R. G. Gilbert. Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach, Academic Press, London, 1995.
- [173] G. Wang, P. Liu. Hecheng Shuzhi Ji Suliao 2011, p 28, 23.
- [174] A. Khan, A. S. Aldwayyan, M. Alhoshan, M. Alsalhi. Polym. Int. 59, 2010, p 1690.
- [175] A. Mani, S. Tamil Selvan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani. J. Mater. Sci. Lett. 17, 1998,

p 385.

[176] M. Hosoda, T. Hino, N. Kuramoto. Polym. Int. 56, **2007**, p 1448.

[177] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, Z. Lv. Colloids and surfaces A Physicochem. Eng. Aspects, **2005**, p 259, 179.

[178] Y. –G. Han, T. Kusunose, T. Sekino. Synth. Met. **2009**, p159, 123.

[179] S. P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J. G. Beer, S. Gottesfeld. Langmuir, 7, **1991**, p 1447.

[180] K. Shannon, J. E. Fernandez. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, p 643.

[181] H. Eisazadeh, G. Spinks, G. G. Wallace. Polym. Int. 37, **1995**, p 87.

[182] N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**, p 923.

[183] J. Stejskal, P. Kratochvil, N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Morkova. Polymer, 33, **1992**, p 4857.

[184] M. Chakraborty, D. C. Mukerjee, B. M. Mandal. Langmuir, 16, **2000**, p 2482.

[185] R. Gangopadhyay, A. De, G. Ghosh. Synth. Met., 123, **2001**, p 21.

[186] A. Mirmohseni, G. G. Wallace. Polymer, 44, **2003**, p 3523.

[187] M. Mumtaz, C. Labrugere, E. Cloutet, H. Cramail. Langmuir 25(23), **2009**,p 13569.

[188] J. Stejskal, P. Kratochvil, M. Helmstedt. Langmuir, 12, **1996**,p 3389.

[189] A. Riede, J. Stejskal, M. Helmstedt. Synth. Met. 121, **2001**, p1365.

[190] P. Tadros, S. P. Armes, S. Y. Luk. J. Mater. Sci. 2, **1992**, p 125.

[191] H. Eisazadeh, K. J. Gilmore, A. J. Hodgson, G. Spinks, G. G. Wallace. Colloids Surf. A 103, **1995**, p 281.

[192] B. Vincent, J. Waterson. J. Chem. Sci. Chem. Commun. **1990**, p 683.

[193] J. N. Barisci, P. C. Innis, L. A. P. Kane-Maguire, I. D. Norris, G. G. Wallace. Synth. Met. 84, **1997**, p 181.

[194] S. P. Armes, B. Vincent. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, p 288.

[195] S. Xiong, J. Wei, P. Jia, L. Yang, J. Ma, X. Lu. ACS Appl. Mater. Interfaces 3, **2011**, p 782.

- [196] P. Banerjee, B. M. Mandal. *Macromolecules* 128, **1995**, p 3940.
- [197] P. Banerjee, B. M. Mandal. *Synth. Met.* 74, p 257.
- [198] S. M. Yang, H. Lee. *Synth. Met.* 102, **1999**, p 1226.
- [199] H. Hu, M. Saniger, J. G. Banuelos. *Thin Solid films*, 347, **1999**, p 241.
- [200] M. Ghosh, A. Barman, S. K. De, S. Chatterjee. *Solid State Commun.* 103, **1997**, p 629.
- [201] D. Chattopadhyay, B. M. Mandal. *Langmuir*, 12, **1996**, p 1585.
- [202] J.Y. Hwang, M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 135, **2003**, p 21.
- [203] J. Stejskal, M. Spirkova, A. Riedeb, M. Helmstedt, P. Mokrevac, J. Prokes. *Polymer* 40, **1999**, p 2487.
- [204] C. Dearmitt, S. P. Armes. *J. Colloid. Interf. Sci.* 150, **1992**, p 134.
- [205] L. Zhang, M. Wan. *Adv. Functional Mat.* 13, **2003**, p 815.
- [206] G. W. Poehlein. Emulsion polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 6, p. 1-51. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges. Eds Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [207] F. Candau. . Micromulsion polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 9,. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges. Eds Wiley-Interscience, New York, **1987**. p 718-724.
- [208] G. Odian. *Principles of polymerization*. Wiley Interscience, **2004**.
- [209] Y. –G. Han, T. Kusunose, T. Sekino. *Synth. Met.* 159, **2009**, p 123.
- [210] P. S. Khiew, N. M. Huang, S. Radiman, Md. Soot Ahmad. *Mater. Lett.* 58, **2004**, p 516.
- [211] J. Jiang, L. Ai, L. –C. Li, *J. Mater. Sci.* Published online **2009**.
- [212] Y. Sun, E. Ruckenstein. *Synth. Met.* 72, **1995**, p 261.
- [213] M. Han, Y. Chu, L. Li. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, p 324, 143.
- [214] S. Bhadra, « *Progress in polymer science*, » vol. 34.
- [215] N. F. cherif, dopage de la polyaniline par l'acide lactique et étude des mélanges polyaniline / poly (acide lactique), EMP, Éd., **2010**.

[216] R. Nabid, Eur polym J, **2003**, p 69-75.

[217] R. Nagarajan, Macromolecules, **2000**.

[218] E. Fayad, caractérisation Optiques, Morphologiques et Électriques D'oligoonilines : Application pour les Capteurs, U.d. Nantes, Éd., **2002**.

[119] P. Dallas, D. Stamopoulos, N. Boukos, V. Tzitzios, D. Niarchos, D. Petridis, Polymer 48, (**2007**) , p 3162.

[220] J. Chen, D. Chao, X. Lu, W. Zhang, Mater Lett., 61, (**2007**), p 1419.

I-Introduction

Il ya plusieurs méthodes pour produire la polyaniline (par voie chimique, Electrochimique, plasma et par le modèle enzymatique, et un certain nombre d'autres méthodes spéciales. La polymérisation chimique est de nouveau subdivisée dans l'hétéro-phase, la solution, la sélection interfaciale...etc.

Parmi ces méthodes ; nous intéressons à synthétisé la PANI par voix interfaciale en présence d'un plast-dopant et par le phénomène autant bouclant (self curling) en présence de l'éthanol ou le méthanol ; qui joue le rôle d'un tensio-actif. Ce dernier Protocol expérimental peut parier sur l'ordre morphologique de la polyaniline.

La polymérisation interfaciale s'effectue dans les interfaces de deux solvants non-miscibles, la polyaniline a été synthétisée par cette technique, en utilisant un mélange de deux solvants comme l'eau et le chloroforme en présence de plusieurs dopants protoniques. La réaction est amorcée par un oxydant comme l'APS. Le produit final est isolé par filtration et centrifugation [1-2].

La polymérisation autant bouclant « self-curling » rapporte la synthèse de la Polyaniline (PANI) sous forme des nanotubes [3] ou bien des nano-sphères avec l'ajout du méthanol dans les solutions aqueuses.

Dans cette partie, on donne les principales propriétés physico-chimiques des produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale.

II- Présentation des réactifs utilisés :

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

➤ ***L'acide Cinnamique***

L'acide cinnamique de formule $C_6H_5-CH=CHCOOH$ est un acide organique qui se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore, avec une faible solubilité dans l'eau. Il a été découvert et purifié par Péligot et Dumas en 1834.

Il est principalement utilisé dans l'industrie du parfum, où ses esters de méthyle, d'éthyle et de benzyle sont odorants et recherchés. Il sert aussi pour la composition d'exhausteurs de goût, d'indigo synthétique et de certains produits pharmaceutiques. L'acide cinnamique est aussi un intermédiaire dans la voie de biosynthèse de l'acide shikimique, ainsi que de tous les phényl-propanoïdes.

➤ ***L'acide Crotonique***

L'acide crotonique, ou acide *trans*-2-buténoïque, est un acide carboxylique insaturé à chaîne courte, de formule $H_3C-CH=CH-COOH$. Il doit son nom à l'huile de croton ; Il se présente sous forme d'un solide cristallisé en aiguilles de couleur blanc jaunâtre à l'odeur aigre.

➤ ***L'acide Tartrique***

L'acide tartrique est le nom usuel de l'acide 2,3-di-hydroxy-butane-dioïque, qui a pour formule brute $C_4H_6O_6$. C'est un acide α -hydroxylé. Sa formule semi-développée est $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$. L'acide tartrique est présent dans de nombreuses plantes. C'est le principal acide organique qui confère l'acidité au vin (provenant du raisin), sous sa forme L-(+).

Il est utilisé comme acide solide dans les cachets contre les indigestions et les maux de tête. Lorsqu'on les met dans l'eau, l'acide se dissout et réagit avec le bicarbonate de sodium pour libérer du dioxyde de carbone gazeux. Il est utilisé dans l'alimentation comme additif alimentaire (E334) [4], principalement comme antioxydant, régulateur de pH et séquestrant [5]. Il est autorisé dans la plupart des produits alimentaires et dans certains produits spécifiques tels que les produits de cacao et de chocolat, les confitures et gelées, les fruits et légumes en conserve.

➤ ***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 H_2SO_4 .

➤ ***Dodécylsulfate de sodium (SDS)***

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

➤ ***L'acide 5-sulfosalicylique dihydraté***

L'acide 5-sulfosalicylique dihydraté est un dérivé sulfoné de l'acide salicylique. L'association forte avec une gamme de métaux rend 5-Sulfo-salicylique acide utile comme un charognard du métal. Il forme des protons de transfert teinture complexe avec les composés du diazo tel que 4-(phenyl-diazenyl) aniline. Les Protéines sont précipitées sur complexation avec 5-Sulfo-salicylique acide, en autorisant analyse qualitative de la turbidité résultante formé dans un échantillon par ces complexe qui laissent la solution. Précipitation de la protéine avec 5-Sulfo-salicylique, l'acide a aussi été employé comme une mesure pour enlever des protéines avant analyse chromatographique.

➤ ***Éthanol***

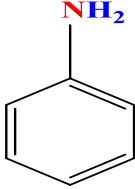
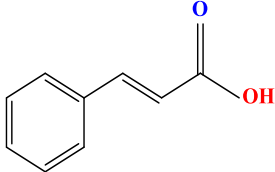
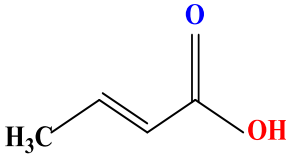
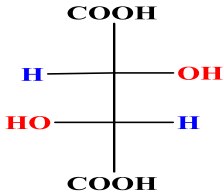
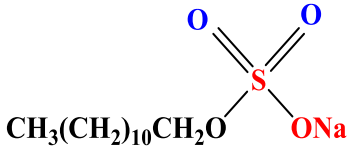
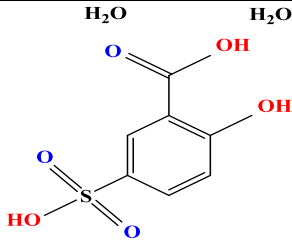
L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives. [6]

Ce produit est utilisé comme matière première pour la fabrication de l'aldéhyde acétique et de nombreux dérivés éthylique : acrylate, acétate, amines, éthers-oxydes, éthers de glycol..., Intermédiaire en synthèse organique, notamment pour la fabrication de produits pharmaceutiques et constituant d'antigels ou de carburants spéciaux [7-10].

➤ ***Toluène***

Le toluène, également appelé méthyle-benzène ou phényle-méthane est un hydrocarbure aromatique sous la forme d'un liquide transparent, très répandu et utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant [6].

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont résumées dans le tableau ci-dessous

Produits	Formule chimique	Structure	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g·cm ⁻³)	Point de fusion (°C)
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂		93,13	1,02	-6,0
Acide Cinnamique	C ₉ H ₈ O ₂		148.15	1.2475	[135-136]
Acide Crotonique	C ₄ H ₆ O ₂		86,0892	1.02	72
Acide Tartrique	C ₄ H ₆ O ₆		150	réelle : 1,76 apparente :	[170-172]
Dodécylsulfate de sodium	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		288,372	1.01	206
Acide 5-sulfosalicylique dihydraté	C ₇ H ₆ O ₆ S. 2H ₂ O		254.22	0,89	[106-110]°C

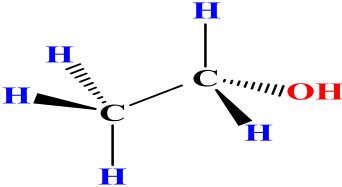
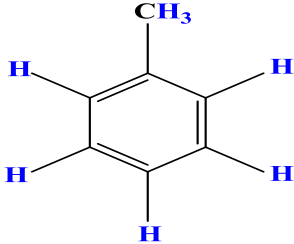
Éthanol	C_2H_5OH		46,07	0,789	-114 °C
Toluène	C_7H_8		92,14	0,8670	-95 °C

Tableau.1. Produits chimiques utilisés.

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 interfaciale et autant bouclant.

III-1. Testes de solubilités :

Pour effectuée tests de solubilité, on introduit une petite quantité d'acide et on ajoute une quantité de solvant. On donne le maximum de temps pour bien juger la solubilité. On observe les résultats suivants :

➤ **L'Aniline:**

Solvant	H ₂ O	Éthanol	Toluène	Phénol	Chloroforme
Aniline	-	+	-	-	-

➤ **Acide Cinnamique :**

Solvant	H ₂ O	Éthanol	Toluène	Phénol	Chloroforme
Acide Cinnamique	-	+	+	+	+

➤ *Acide Crotonique :*

Solvant	H ₂ O	Éthanol	Toluène	Phénol	Chloroforme
Acide Crotonique	+	+	-	-	-

➤ *Acide Tartrique :*

Solvant	H ₂ O	Éthanol	Toluène	Phénol	Chloroforme
Acide Tartrique	+	+	-	+	-

➤ *Acide 5-sulfosalicylique dihydraté:*

Solvant	H ₂ O	Éthanol	Toluène	Phénol	Chloroforme
Acide 5-Sulfosalicylique dihydraté	+	+	-	+	-

Remarque :

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

III-2. Synthèse de la polyaniline par phénomène autanc bouclant

III-2.1 Polyaniline-Acide Cinnamique dans l'Éthanol (PANI-CA-ET)

 *Préparation de la PANI-CA-ET*

La PANI-CA-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'acide cinnamique (CA) comme agent dopant. Pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1. Comme c'est connue la réaction de dégradation de l'oxydant dans la solution aboutie à la formation de l'acide H₂SO₄. Le dopant utilisé est l'Acide Cinnamique (CA) selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

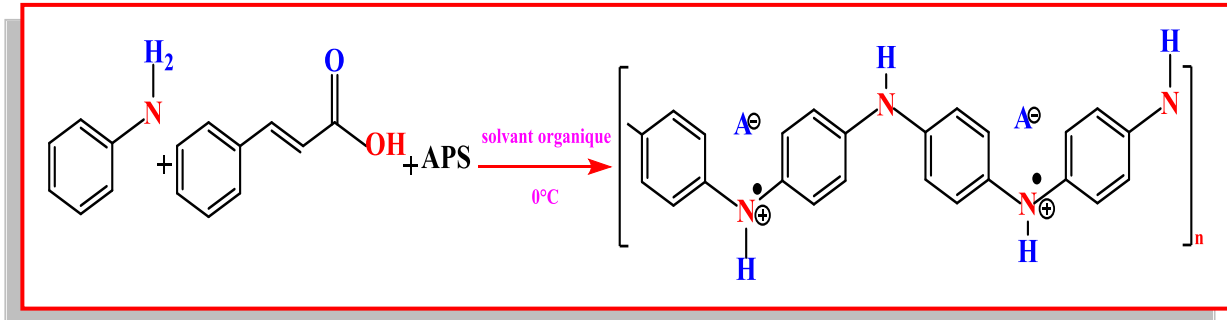
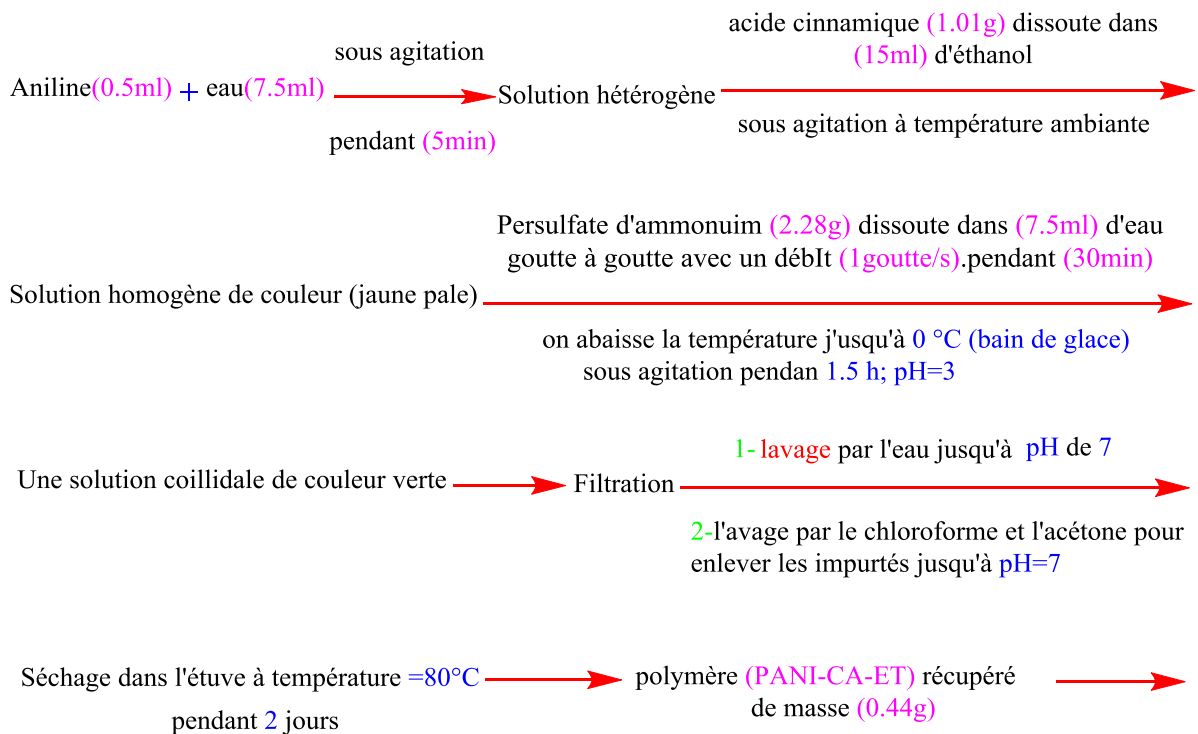


Figure.52. Préparation de la PANI-CA-ET.

+ Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-CA-ET) de conversion 88 % .

III-2.2. Polyaniline-Acide crotonique dans l'Éthanol (PANI-CAO-ET)

Préparation de la PANI-CAO-ET

La PANI-CAO-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'acide crotonique (CAO) comme agent dopant pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1 selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

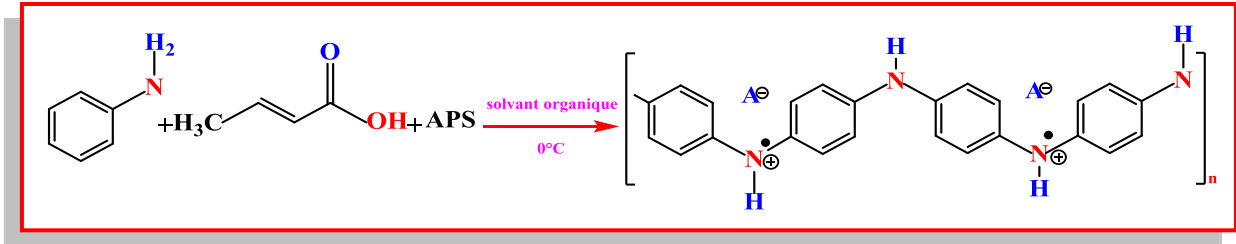
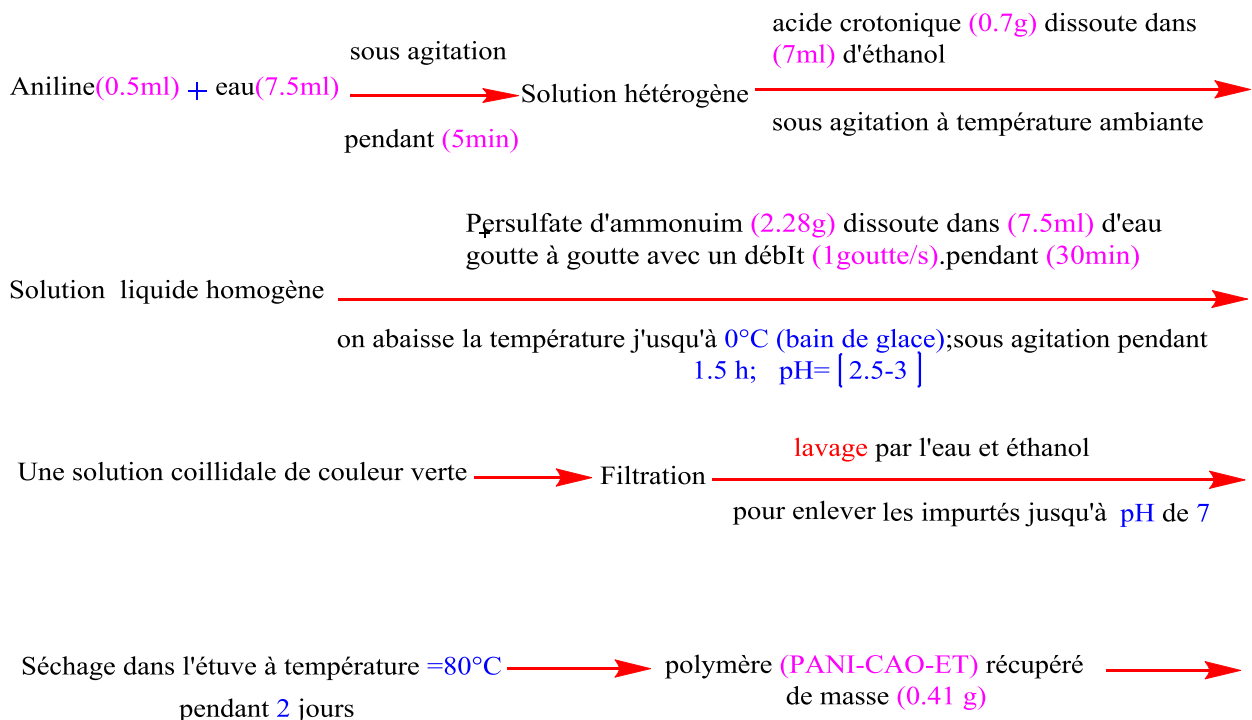


Figure.53. Préparation de la PANI-CAO-ET.

Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-CAO-ET) de conversion 82% .

III-2.3. Polyaniline-Acide Tartrique dans l'Éthanol (PANI-TA-ET)

Préparation de la PANI-TA-ET

La PANI-TA-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'acide Tartrique (TA) comme agent dopant. Pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1. Le dopant utilisé est l'acide Tartrique (TA) selon le Protocole signalé dans la figure ci-dessous.

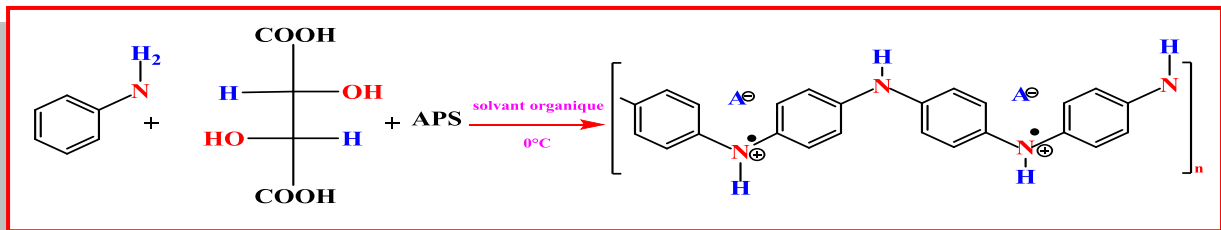
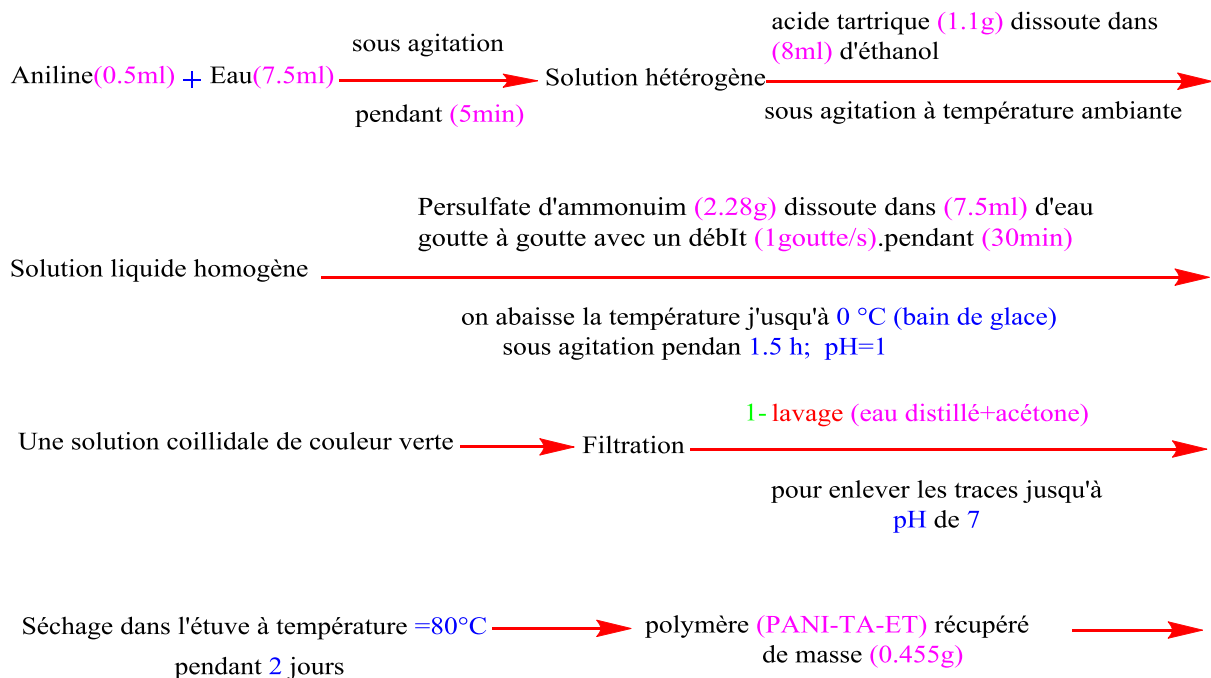


Figure.54. Préparation de la PANI-TA-ET.

Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-TA-ET) de conversion 91 % .

III-2.4. Polyaniline-Acide (5-Sulfosalicylique dihydraté) dans Éthanol (PANI-5SA-ET)

+ Préparation de la PANI-5SA-ET

La PANI-5SA-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'acide 5-Sulfosalicylique dihydraté (5SA) comme agent dopant pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1. Selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

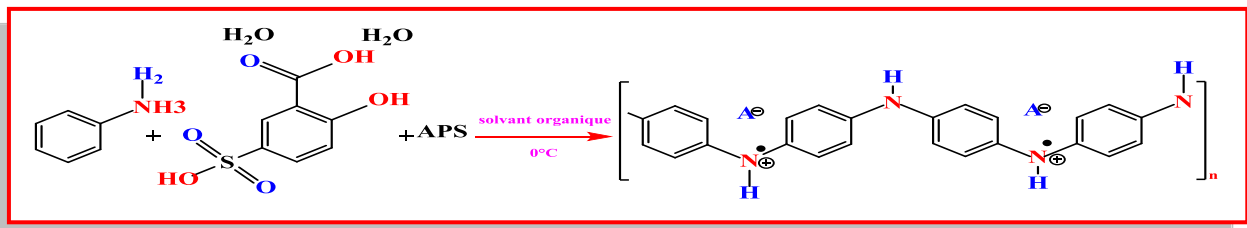
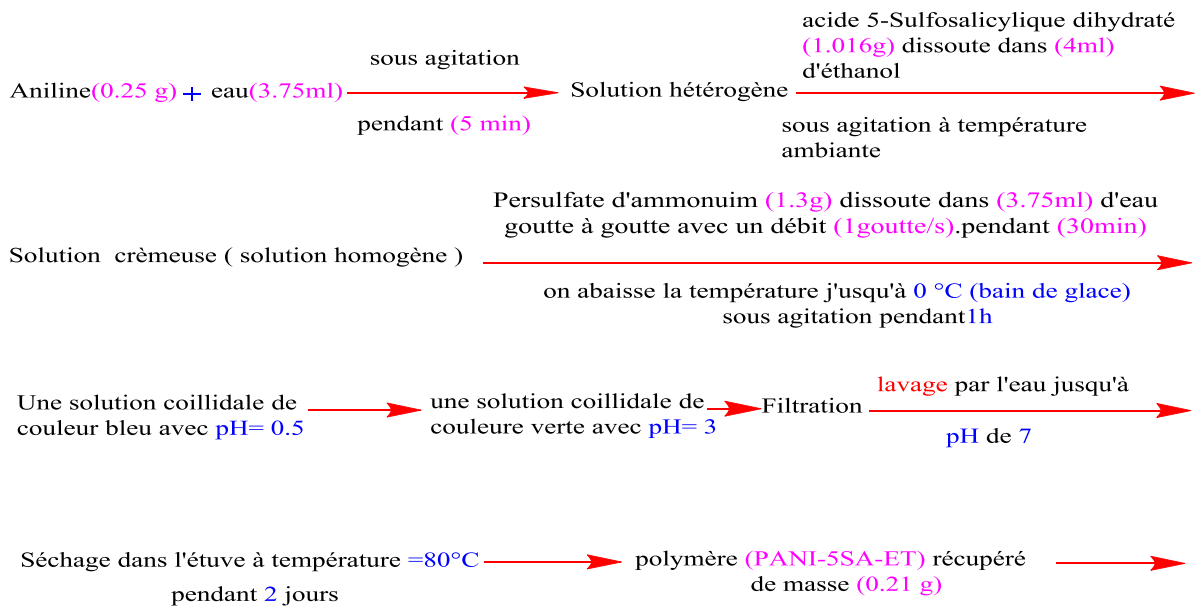


Figure.55. Préparation de la PANI-5SA-ET.

+ Description de l'expérience

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



III-2.5. Polyaniline-Acide (Dodécylsulfate de sodium) dans Éthanol (PANI-SDS-ET)

Préparation de la PANI-SDS-ET

La PANI-5SA-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'acide Dodécylsulfate de Sodium (SDS) comme agent dopant pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1. Selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

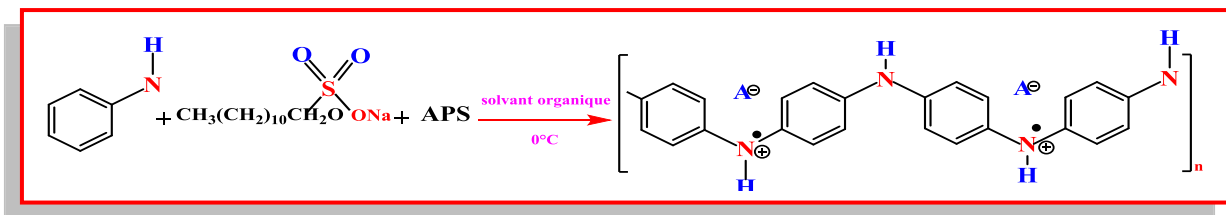
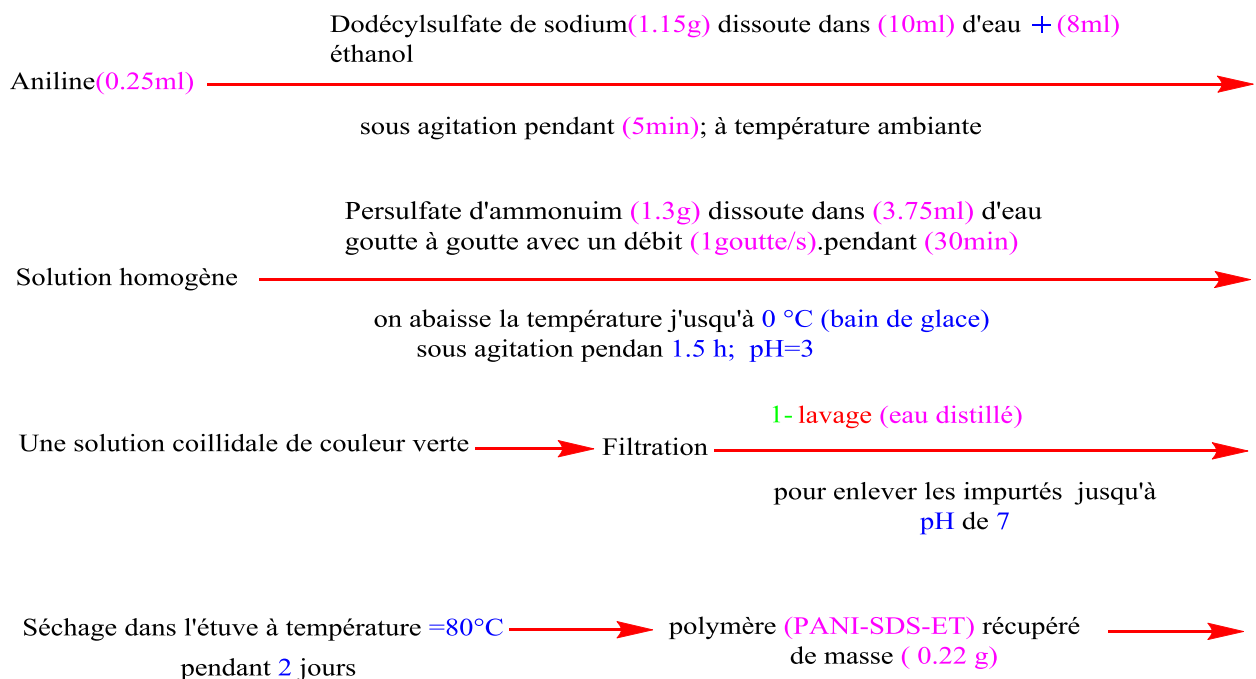


Figure.56. Préparation de la PANI-SDS-ET.

Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-SDS-ET) de conversion 88 % .

La solution récupérée après filtration est d'un aspect colloïdal de couleur verte, ce qui confirme la présence d'une poudre à l'échelle nanométrique qui ne peut pas être rattrapée par les pores du papier filtre. Cette poudre est récupérée par centrifugeuse (PANI-SDS(S2)) avec plusieurs lavage par l'eau distillé jusqu'à un pH neutre. A la fin, on sèche le produit dans l'étuve pendant 4jours à (T=85°C).

III-3. Synthèse de la polyaniline par phénomène interfaciale

III-3.1. Polyaniline-Acide Crotonique dans Toluène (PANI-CAO-TO)

Préparation de la PANI-CAO-TO

La PANI-CAO-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'Acide Crotonique (CAO) comme agent dopant pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1 selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

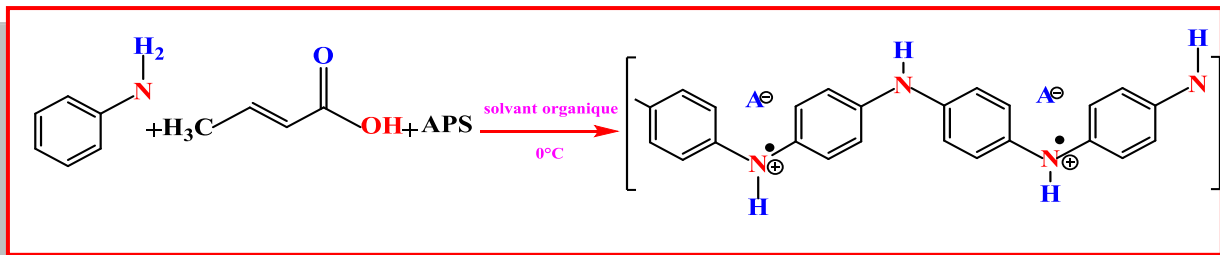
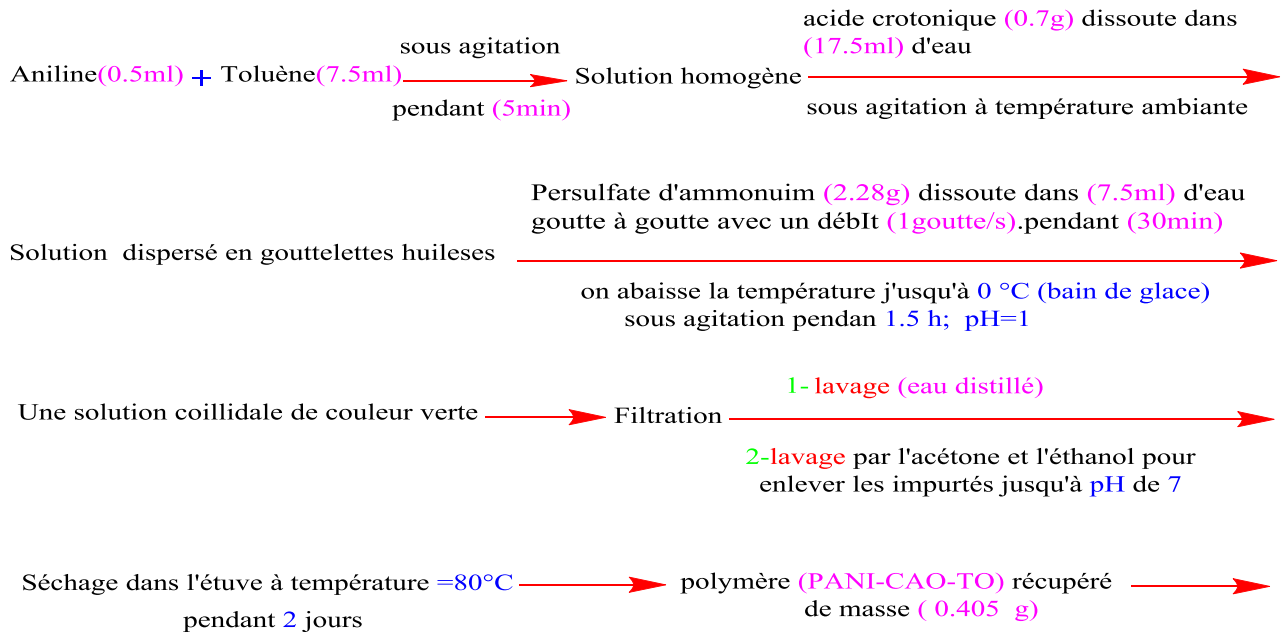


Figure.57. Préparation de la PANI-CAO-TO.

Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-CAO-TO) de conversion 81 % .

III-3.2. Polyaniline-Acide Tartrique dans Toluène (PANI-TA-TO)

✚ Préparation de la PANI-TA-TO

La PANI-CAO-ET est synthétisée par oxydation chimique de l'aniline, en employant le persulfate d'ammonium $\{(NH_4)_2 S_2O_8\}$ comme oxydant et l'Acide Tartrique (TA) comme agent dopant pour un rapport molaire dopant/aniline=1,5. En outre, le rapport molaire oxydant/aniline est de l'ordre de 1. Selon le protocole signalé dans la figure ci-dessous.

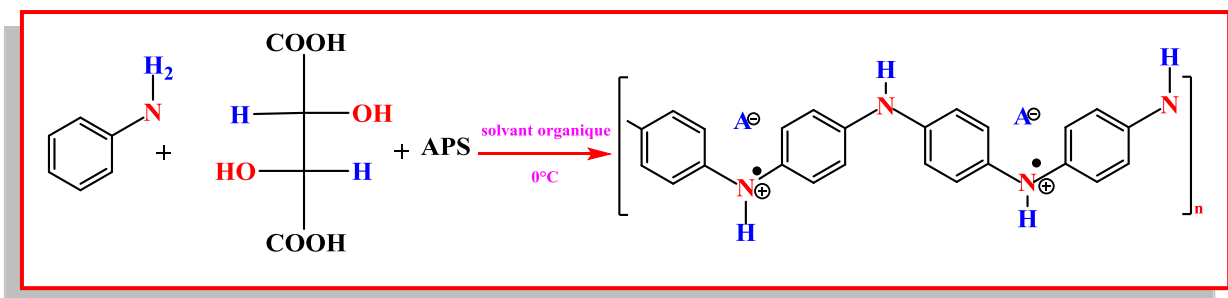
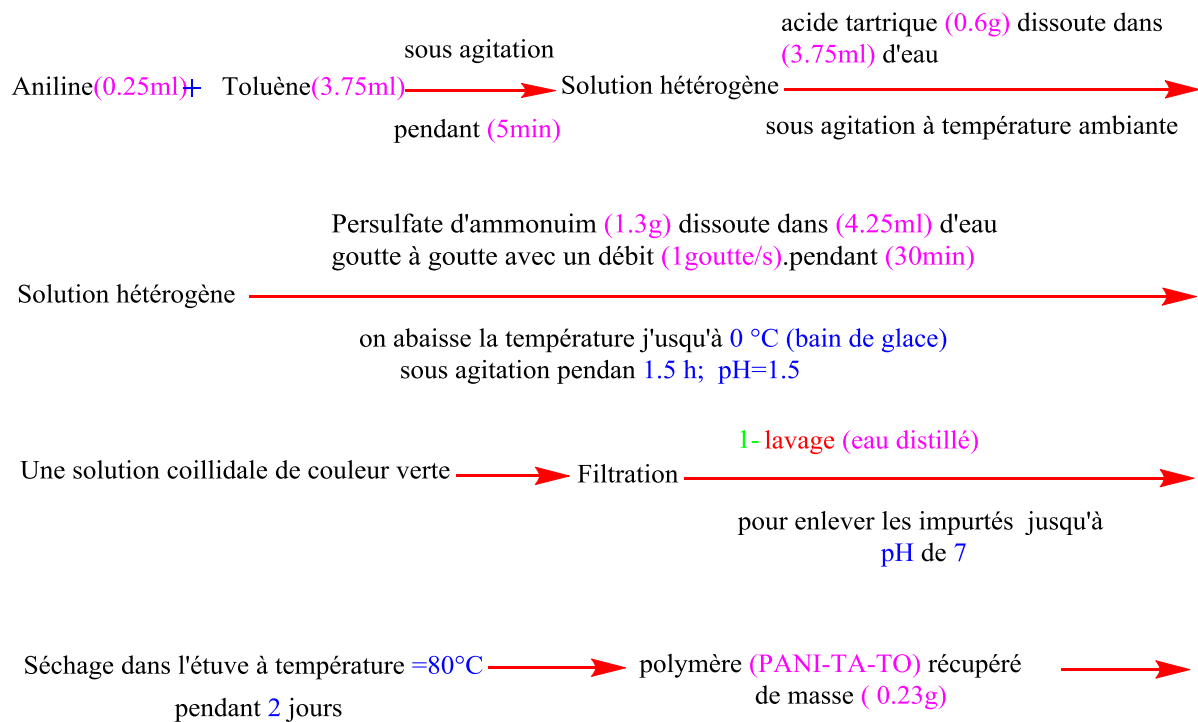


Figure.58. Préparation de la PANI-TA-TO.

✚ Description de l'expérience

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



Polymère obtenu (PANI-TA-TO) de conversion 92 % .

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

IV. Méthodes d'analyse utilisée

IV.1. 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 Ultraviolet-Visible (UV-Vis) du spectre alors que, à l'état dopé, elles sont caractérisées par une bande additionnelle d'absorption dans le Proche Infrarouge (PIR). La position et la forme des bandes découlant du dopage constituent un bon diagnostic de la conductivité. La position et la forme des bandes découlant du dopage constituent un bon diagnostic de la conductivité.

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

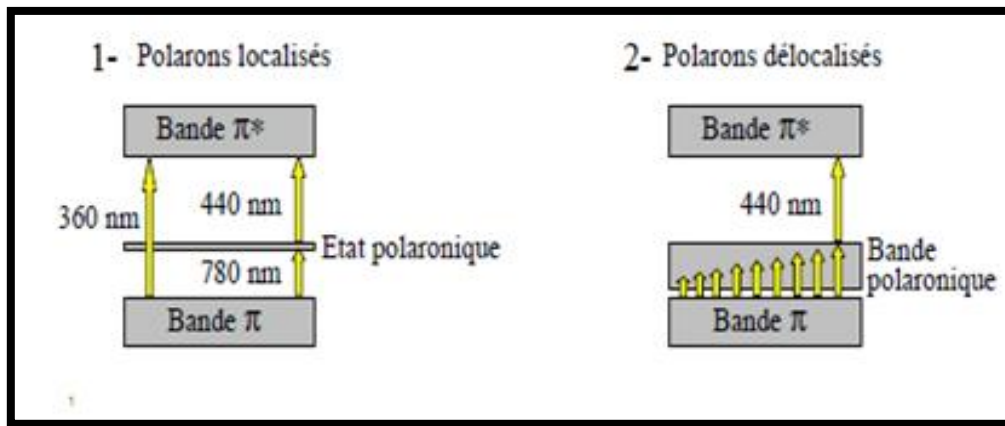


Figure.59. structure de bande de PANI-CSA dans les cas

(1) polarons localisés et (2) délocalisés [11].

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

La caractérisation par UV-Visible-PIR est effectuée sur des solutions de PANI-Acide Crotonique-Éthanol (PANI-CAO-ET) à faible concentration. Après filtration sur un filtre Phenex PTE (0.45 μm), les fractions solubles des deux échantillons de PANI-dopée sont placées dans des cuvettes de 1cm en quartz.

IV.2. 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.3. Caractérisation morphologique (MEB)

les images morphologiques sont prises sur un Microscope Électronique à Balayage Jeol JSM 61000

Les différents échantillons sont caractérisés sous forme de poudre déposée sur un scotch de carbone en utilisant une goutte de DMSO.

Références bibliographiques

- [1] N.Naar, S. Lamouri, B. Belaabed, T. Kouroughli, N. Gabouze, Influence of Dibenzoyl Tartaric Acid on the Electrical Performances of the Polyaniline, *Polymer journal*, 41, 432-436, (2009)
- [2] Dallas P., Stamopoulos D., Boukos N., Tzitzios V., Niarchos D, Petridis D., Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization, *Polymer*, 48, 3162–9, (2007).
- [3] J. Chen, D. Chao, X. Lu, W. Zhang, Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers, *Mater Lett*, 61:1419–23, (2007).
- [4] Commission européenne, « La directive 95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants », *Journal officiel*, n° L 61, 18 mars (1995),
- [5] Codex Alimentarius, Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires. CAC/GL 36, 1-35, (1989).
- [6] Wikipédia
- SITE/ TOLUENE [archive], fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques [archive], consultée le 9 mai 2009.
- [7] kirk-OTHMER-Encyclopedia of Chemical Technology. 3^e éd., vol. 9. New York, John Wiley and sons, 338-380, 1981
- [8] Encyclopedia of occupational health and safety, 3^e éd., vol. 1, Genève, BIT, 791-792, (1983)
- [9] Industrial ethyl alcohol-Data sheet D 391, Chicago, National Safety
- [10] Ethyl alcohol-Information sheet on hazardous materials H 2. Fire Prevention, 95, 15-16, (1972).
- [11] Y. Xia, J. M. Wiesinger, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method, *Chem. Mater.*, 7, 443, (1995).

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

Chapitre II

Expérimentation et Techniques

D'analyses

Expérimentation et Techniques
D'analyses

Chapitre III

Résultats et discussions

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre étude est de synthétiser un polymère conducteur organique (la polyaniline) afin d'améliorer les propriétés électriques et morphologiques en présence des dopants carboxyliques protoniques et d'autres sulfoniques, par un procédé autant bouclant en présence d'un solvant protonique d'une structure aliphatique comme tensio-actif. Et deuxième synthèse en présence de deux dopants carboxyliques protonique, par un processus interfaciale en présence d'un solvant d'une structure aromatique.

Dans la première partie de ce travail, on a présenté un rappel bibliographique regroupant des notions de base concernant la polyaniline, l'étude morphologique de la polyaniline, en citant les définitions des paramètres morphologiques et les principales types des appareils utilisée dans la morphologie, et les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale incluse la réalisation de la synthèse autant bouclant de la polyaniline en présence d'un solvant organique polaire miscible avec l'eau, Et d'autre synthèse interfaciale de la polyaniline en présence d'un solvant organique apolaire non miscibles avec l'eau. Les produits obtenus sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques (UV-PIR), thermales (ATG) et morphologique MEB.

En fin l'interprétation des résultats par UV-PIR nous a confirmé la présence des polarons localisés aux différents produits synthétisés. En plus les propriétés thermiques nous a assuré une stabilité des échantillons synthétisés jusqu'à 450°C.

D'un autre coté le rôle des dopants (CA, CAO, TA, 5SA et SDS) utilisés dans les synthèses ont certifié des structures (tubulaires régulière avec cavité et sans cavité et avec des tailles différentes et même sphériques). Les morphologies obtenues sont très encourageant pour les utiliser dans des formulations de composites des systèmes électroniques de haute gamme.



Dédicace



Je rends grâce à dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté ainsi que la conscience d'avoir pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail

- ⊕ *À mes très chères parents "ma mère et mon père" pour toute sa tendresse et pour sa nombreuses sacrifices, que Dieu la garde.*
- ⊕ *À ma très chères tante "AMINA " qui ma donne le courage, et tous les possibilités pour réussir et terminer mes études.*
- ⊕ *À mon très cher frère "HICHAM".*
- ⊕ *À mes amis SAADIA, AICHA, DJAMILA, MERIEM, AFIA et HOUDA.*
- ⊕ *À la promotion MASTER II MATERIAUX ORGANIQUE 2014-2015.*



Fethia ZERGUI



Introduction générale

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leurs diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc.

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques.

Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc.

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années 70 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [1]. En effectuant l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène par de l'iode, ils ont mis en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. En 2000, le prix Nobel de chimie fut attribué à ces trois chercheurs pour cette découverte révolutionnaire et le développement de ce matériau.

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

De plus la polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxydé. Ce type de dopage permet une grande souplesse d'amélioration des propriétés de mise en œuvre et de transport électronique si on tient compte de la grande variété de dopants.

La polyaniline présente de nombreux avantages. Elle est généralement synthétisée par des méthodes conventionnelles, c'est-à-dire par polymérisation chimique ou électrochimique. Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à une échelle industrielle car le polymère est déposé sur un substrat conducteur, ce qui ne peut être réalisé que sur un substrat de petite taille. En revanche, la synthèse chimique conduit à un polymère sous forme de poudre, ce qui permet une mise en œuvre dans des électrodes de grandes tailles et rend plus simple le passage à l'échelle industrielle. Notre travail consiste trois chapitres essentiels :

Le premier *chapitre* renferme un aperçu théorique sur la polyaniline, en citant les différentes formes de la polyaniline, propriétés électriques et optiques de polyaniline, dopage protonique chimique, le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline et le domaine d'application de ce polymère conducteur. Suivie par des rappels bibliographiques plus riches sur la morphologie de la polyaniline concernant les différents paramètres morphologiques, les principaux types morphologies des particules, les principales types des appareilles utilisée dans la morphologie et les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline, et les structures et les morphologies trouvées dans littérature.

Ensuite *le deuxième chapitre* ou on détaille notre partie expérimentale : la première synthèse consiste la polymérisation par phénomène *autant bouclant (self curling)* [4] en présence d'une série d'acide (l'acide cinnamique (CA), l'acide crotonique (CAO), l'acide Tartrique (TA), l'acide 5-Sulfo-salicylique dihydraté ((5SA) et l'acide Dodécylsulfate de Sodium (SDS) comme des dopants et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Ces dernières synthèses sont réalisées par l'utilisation d'un seul solvant l'éthanol ; qui joue le rôle d'un tensio-actif.

La deuxième synthèse consiste la polymérisation chimique oxydative de l'aniline par *la méthode interfaciale* [5] en présence de deux acides (l'acide crotonique (CAO) et l'acide Tartrique (TA)) comme des dopants et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Les deux synthèses sont réalisées par l'utilisation d'un solvant aromatique (toluène).

Le troisième chapitre est consacré aux caractérisations effectuées (UV-Proche-IR, analyse thermogravimétrique (ATG) et les propriétés morphologiques (MEB)).

Enfin ce manuscrit termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *J. Chem. Soc. Commun.*, 16, 580, (1977).
- [2] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. Somarisi, Polyaniline”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, (1985).
- [3] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somarisi dans «Conducting Polymers, Special Applications» , *Ed. L. Alcacer, Reidel, Dordrecht*, 105, (1984).
- [4] N. Naar, S. Lamouri; B. Belaabed, T. Kouroughili, N.Gabouze, Influence of Dibenzoyl Tartaric Acid on the Electrical Performances of the Polyaniline, *Polymer journal* volume 41, 432, (2009).
- [5] J. Chen, D. Chao, X. Lu, W. Zhang, Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibres, *Mater. Lett.*, 61, 1419, (2007).

LISTE d'ABREVIATIONS

PANI : poly (aniline) ;

PANI-EB : polyaniline-éméraldine base ;

pH : potentielle d'hydrogène ;

S/cm : semence/centimètre ;

H₂SO₄ : l'acide sulfurique ;

HClO₄ : l'acide perchlorique ;

AFM : Microscope à force atomique

APS : persulfate d'ammonium ;

AMPSA : acide 2-acrylamido-2-propane sulfonique

ANI : aniline ;

ATG : Analyse Thermogravimétrique ;

C : courbure de fibre ;

°C : degré Celsius ;

DCA : acide 2,2'-dichloroacétique ;

DBSA : acide dodecylbenzenesulfonique sulfonique ;

CSA : l'acide camphre-10-sulfonique ;

CA : Acide Cinnamique ;

CAO : Acide Crotonique ;

TA : Acide Tartrique ;

5SA : Acide 5-sulfosalicylique dihydraté ;

SDS : Dodécylsulfate de sodium ;

ET : Éthanol ;

DMSO : diméthylsulfoxyde ;

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

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

MEB : Microscopie à Balayage Electronique ;

UV Proche IR: Spectroscopie ultraviolet-visible -Proche Infra Rouge ;

UV-Vis : Ultraviolet-Visible ;

CdTe : Cadmium Telluride ;

Cl : chlore ;

CNT : nanotube de carbone ;

d: distance entre les pointes ;

DGA : Direction Générale de l'armement ;

e: épaisseur de l'échantillon ;

EL : électroluminescence ;

ER :électro-rhéologiques ;

eV : électron volt ;

FC : Facteur de compacité ;

FeCl₃ : trichlorure de fer ;

FTIR : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrie ;

g/mol : gramme par mole ;

HF : l'acide hydrofluorique ;

HCl : chlorhydrique ;

I : intensité du courant ;

IEM : interférences électromagnétiques ;

ITO : oxyde d'étain indium ;

KClO₃ : trioxochlorate de potassium ;

K₂CrO₄ : chromate de potassium ;

KIO₃ : iodate de potassium ;

KMnO₄ : permanganate de potassium ;

°K : degré Calvin ;

LEB : leucoéméraldine base ;

MeSA : acide méthane sulfonique ;

MET : Microscope électronique en transmission ;

mA.cm^{-2} : milli ampère par centimètre carré ;

mol/L : mole par litre ;

mW.m^{-2} : milli watt par mètre carré ;

NDSA : l'acide naphtalène disulfonique ;

NLO : optique non linéaire ;

nm : nanomètre ;

OFET : transistors à effet de champ ;

OLED : diodes électroluminescentes organiques ;

PAA : poly (Acide acrylique) ;

PAC: poly (acétylène) ;

PANI-NDSA : polyaniline/l'acide naphtalène disulfonique ;

PAMPS : poly (acide 2-acrylamido-2-méthyle-propane-sulfonique) ;

PCI : polymères conducteurs intrinsèques ;

PEO : poly (oxyde d'éthylène) ;

PL : photoluminescence ;

PMMA : poly (methacrylate de méthyle) ;

PNB : pernigraniline base ;

PVA : poly (alcool vinylique) ;

PVP: poly (N-vinylpyrrolidone) ;

PSS: poly (styrènesulfonate);

PPP : Poly (para-phénylène) ;

PPS : poly (para-phénylène sulfide) ;

PPV : poly (para-phénylènevinylène) ;

PPy : poly (pyrrole) ;

PS : poly (styrène) ;

PT : le poly (thiophène) ;

PTSA : acide p-Toluène sulfonique ;

PTV : poly (para-thiénylènevinylène) ;

PVC : Poly (chlorure de vinyle) ;

RA : *Rapport d'aspect* ;

RC : rapport de circularité ;

SA : acide salicylique ;

SEC : chromatographie d'exclusion stérique ;

THF : Tétrahydrofurane ;

Tg : température de transition vitreuse ;

V : volte ;

ΔV : différence de potentiel ;

μm : micromètre ;

Wh/kg : watt heurs par kilogramme ;

4-PPD : *N-phenyl-1,4-phenylenediamine* ;

λ : longueur d'onde ;

α -NSA : acide α -naphtalène sulfonique ;

β -NSA : acide β -naphtalène sulfonique ;

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Représentation chimique de la polyaniline.	2
2	Structures chimiques des différents états d'oxydation de la polyaniline Caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites.	3
3	Transition isolant-métal de la polyaniline suite dopage de type acide de la forme émeraude basique.	4
4	Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.	5
5	Dopage protonique de la polyaniline (émeraude base).	7
6	Exemple d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline conductrice.	9
7	Structure et abréviations des dopants utilisés.	9
8	Mécanisme de dopage n de la polyaniline.	10
9	Formation du cation radical de l'aniline.	11
10	Couplage d'un radical cation avec une molécule neutre.	11
11	Couplage des deux radicaux cations.	11
12	Propagation de la chaîne de la polyaniline.	12
13	Oxydation de la forme leucoémeraude base à la forme pernigraniline.	12

14	Propagation de la chaîne de polyaniline.	13
15	Protonation de la forme émeraude base.	13
16	Mécanisme de la polyaniline par polymérisation oxydative chimique.	14
17	Schéma d'un supercondensateur à base d'un composite CNT/PANI Réalisé par Meng et al	15
18	Image de microscopie électronique en transmission d'un composite à base des nanofibres de PANI/ nanoparticules d'or, des nanoparticules d'or de ~1 nm avec des nanofibres de PANI de ~30nm de diamètre et schéma la structure mémoire utilisée (Tseng et al).	17
19	Schéma d'une fenêtre électrochrome à base de PANI et de poly (acide 2-acrylamido-2-méthyle-propane-sulfonique) (PAMPS).	18
20	Spectre d'électroluminescence (EL) d'ITO//PANI: à base d'une diode CdTe//Mg/Ag à 6V et un spectre de photoluminescence (PL) à base de nanocristaux de CdTe dans une solution aqueuse D'après Gaponik et al.	19
21	Représentation des diamètres de Féret Min et Max.	20
22	Longueurs caractéristiques du plus petit rectangle contenant la particule.	21
23	Représentation des rayons inscrit et circonscrit.	21
24	Principales morphologies de particules.	22
25	Particules à tendance sphérique.	22
26	Particules à tendance rectangulaire.	23
27	Particules à forte anisotropie de forme.	23

28	Particules courbées.	24
29	Particules à état de surface irrégulier.	24
30	Fibres de laine d'acier (Grandissement x4).	25
31	Image détaillée seuillée.	25
32	Vermiculite (Grandissement x4).	25
33	Image seuillée.	26
34	Particules des Quartz (Grandissement x10).	26
35	Particules des Quartz (Grandissement x20).	26
36	Graphique de tendance (Sphéricité).	27
37	Graphique de tendance (Facteur de compacité).	27
38	PANI(MSA)/P4VP(MSA)-50/50: structure sphérique.	28
39	PANI (N-phenyl-1,4-phenylenediamine (4-PPD)): structure cylindrique.	29
40	PANI(CSA) déposée par sol-gel: structure hexagonale.	29
41	PANI/PU (20/80, v/v): structure confondue à la matrice hôte.	30
42	PANI (2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonic acide (AMPSA)) synthétisée par la polymérisation oxydative [126] : structure de type réseau interpénétré.	30
43	MET de PANI/PU (20/80, v/v), les zones noires de 20 nm environ correspondent à la phase de PANI.	32
44	MET de PANI/PU (20/80, v/v), les zones noires de 20 nm	32

	environ correspondent à la phase de PANI.	
45	MET de PANI(PPA)/CA, p = 0.13% (PPA : acide phényl phosphonique ; CA : acétate de cellulose), le diamètre des particules est de l'ordre de 10 à 20 nm.	33
46	Morphologie de PANI (100%) déposé par voie sol-gel.	33
47	Les différentes morphologies obtenues par polymérisation par plasma.	38
48	Particules de polyaniline stabilisée par l'hydroxypropylcellulose, a) à 0°C, b) à 0°C en présence de phenylènediamine $2.3 \cdot 10^{-4}$ M, c) à 40°C.	40
49	Effet de la proportion de l'acide salicylique/aniline [SA]/[Ani] sur la morphologie de la polyaniline. a,b) [SA]/[Ani] = 0.1 (nanotubes) c,d) [SA]/[Ani] = 1 (vésicules).	41
50	Image MEB de PANI préparé par émulsion inverse.	42
51	Les micrographes de la PANI-AS (l'acide salicylique) pour deux rapport [SA]/ [aniline] différents. (a), 5:10 (b), 9:10, d'après .Chen et al.	43
52	Préparation de la PANI-CA-ET.	62
53	Préparation de la PANI-CAO-ET.	63
54	Préparation de la PANI-TA-ET.	64
55	Préparation de la PANI-5SA-ET.	65
56	Préparation de la PANI-SDS-ET.	66
57	Préparation de la PANI-CAO-TO.	67

58	Préparation de la PANI-TA-TO.	68
59	structure de bande de PANI-CSA dans les cas	70
60	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO.	72
61	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-TA-ET.	73
62	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-TA-TO	74
63	Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-SDS-ET.	75
64	. Le spectre UV-VIS-PIR de la PANI-CA-ET.	76
65	Thermogramme ATG de la PANI-CA-ET.	77
66	Thermogramme ATG de la PANI-SDS-ET.	78
67	Thermogramme ATG de la PANI-TA-ET et PANI-TA-TO.	80
68	Thermogramme ATG de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO.	81
69	Micrographie MEB de la poudre de PANI-CAO-ET à 100 nm	83
70	Micrographie MEB de la poudre PANI-SDS-ET à 100nm.	84
71	Micrographie MEB de la poudre PANI-CA-ET à 100nm.	85
72	Micrographie MEB de la poudre de PANI-TA-ET à 200 nm	86
73	Micrographie MEB de la poudre PANI-TA-TO à 200 nm.	87
74	Micrographie MEB de la poudre PANI-CAO-TO à 100 nm.	88

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Produits chimiques utilisés.	60
2	Variation de perte de masse de la PANI-CA-ET en fonction de la température.	78
3	Variation de perte de masse de la PANI-SDS-ET en fonction de la température.	79
4	Variation de perte de masse de la PANI-TA-ET et PANI-TA-TO en fonction de la température.	81
5	Variation de perte de masse de la PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO en fonction de la température.	82

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^{lle}. ZERGUI Fethia

Thème

*L'aspect morphologique de la polyaniline dopée par
des acides organiques fonctionnalisés*

*Soutenu le 29/06/2015
Devant le jury composé de :*

<i>Présidente :</i>	<i>M^{me}. S. Miloudi a.</i>	<i>M.A.A à l'Université.Saïda</i>
<i>Examineur :</i>	<i>M^r. B. Haddad</i>	<i>M.C.A à l'Université.Saïda</i>
<i>Examinatrice :</i>	<i>M^{me}. M. Ayat</i>	<i>M.A.A à l'Université.Saïda</i>
<i>Encadreur :</i>	<i>M^{me}. N.NAAR</i>	<i>M.C.A à l'Université.Saïda</i>

Année universitaire : 2014-2015

Remerciement

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

❖ *nos encadreur M.C.B " M^{eme} Naar Nacera" qui nous orientés et guidés durant toute la période de la Préparation de cette étude.*

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

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

Nous allons soutenir ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Liste des Abréviations

Liste des Tableaux

Liste de figures

INTRODUCTION GENERALE

Références Bibliographique

Chapitre I

Rappels Bibliographiques

I. Introduction	1
II. La polyaniline.....	1
II.1.Historique	1
II .2. La structure chimique de la polyaniline.....	2
II.3. Les différentes formes de polyaniline en fonction de son état d'oxydation.....	3
II.4. Propriétés électriques et optiques de polyaniline.....	4
II.4.1. Les propriétés électriques en fonction du pH de la synthèse.....	4
II.4.2. Les propriétés optoélectroniques.....	5
II .5. Dopage de la polyaniline.....	5
II.5.1. Dopage par les acides protoniques.....	8
II.5. 2. Dopage de type n de la polyaniline.....	10
II.6. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline.....	10

II.7. Les applications de la polyaniline.....	14
II.7.1. Domaine électro-rhéologique.....	15
II.7.2. Supercondensateur.....	15
II.7.3. Batteries.....	15
II.7.4. Utilisation de la PANI comme capteurs analytiques.....	16
II.7.5. Absorption des ondes électromagnétiques.....	16
II.7.6. Applications dans le domaine de l'optique.....	16
II.7.7. Utilisations de la PANI comme conducteur électronique.....	17
II.7.8. PANI comme élément de mémoire.....	17
II.7.9. Muscles artificiels.....	17
II.7.10. PANI dans des dispositifs électrochromes.....	18
II.7.11. Diodes.....	18
III. Étude morphologique de la polyaniline.....	19
III. 2. Définition des paramètres morphologiques.....	19
III. 2. 1. Diamètres de Féret.....	19
III. 2. 2. Rapport d'aspect (RA).....	20
III. 2. 3. Facteur de compacité (FC).....	20
III. 2. 4. Sphéricité.....	21
III. 3. Les principales types morphologies des particules.....	21
III. 3.1. Particules sphériques.....	22
III. 3.2. Particules rectangulaires.....	22
III. 3.3. Particules à forte anisotropie de forme.....	23
III. 3.4. Particules dont l'état de surface est très irrégulier.....	24
III. 4. Exemples concrets.....	24
III. 4.1. Cas des particules de laine d'acier.....	24
III. 4.2. Cas des particules de vermiculites.....	25

III. 4.3. Cas des particules de quartz.....	26
III.5. Les principales types des appareils utilisée dans la morphologie.....	27
III.5.1. Observation au MEB (Microscopie à Balayage Electronique).....	27
III.5.2. Observation au MET (Microscope électronique en transmission).....	31
IV. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....	34
IV.1. La Synthèse par voie chimique.....	34
IV.1.1. Effet de la température de polymérisation.....	35
IV.1.2. Effet de la nature de l'acide.....	35
IV.1.3. Effet de la nature de l'oxydant.....	36
IV.1.4. Effet de la nature du solvant.....	36
IV.2. La Synthèse par voie électrochimique.....	36
IV.3. Polymérisation de polyaniline par plasma.....	37
IV.3.1. Structure chimique.....	37
IV.3.2. Morphologie.....	38
IV.4. Polymérisation de polyaniline par émulsion.....	39
IV.4.1. Structure chimique.....	39
IV.4.2. Morphologie.....	40
IV.4.1. Polymérisation de polyaniline par émulsion inverse.....	41
IV.5. Polymérisation enzymatique de polyaniline.....	42
IV.6. Polymérisation Interfaciale.....	43
Références Bibliographique.....	44

Chapitre II

Expérimentation et Techniques

D'analyses

I. Introduction	56
II. Présentation des réactifs utilisés	56
III. Synthèse de la polyaniline	60
III.1. Testes de solubilités.....	60
III.2. Synthèse de la polyaniline par phénomène auttant bouclant.....	61
III.2.1 Polyaniline-Acide Cinnamique dans l'Éthanol (PANI-CA-ET).....	61
III.2.2. Polyaniline-Acide crotonique dans l'Éthanol (PANI-CAO-ET).....	63
III.2.3. Polyaniline-Acide Tartrique dans l'Éthanol (PANI-TA-ET).....	64
III.2.4. Polyaniline-Acide (5-Sulfosalicylique dihydraté) dans Éthanol (PANI-5SA-ET).....	65
III.2.5. Polyaniline-Acide (Dodécylsulfate de sodium) dans Éthanol (PANI-SDS-ET).....	66
III.3. Synthèse de la polyaniline par phénomène interfaciale.....	67
III.3.1. Polyaniline-Acide Crotonique dans Toluène (PANI-CAO-TO).....	67
III.3.2. Polyaniline-Acide Tartrique dans Toluène (PANI-TA-TO).....	68
IV. Méthodes d'analyse utilisée	69
IV.1. Étude spectroscopique de la structure électronique par le spectre d'absorption UV-Visible-Proche Infra Rouge.....	69
IV.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	70

IV.3. Caractérisation morphologique (MEB).....	70
Références Bibliographique.....	71



Chapitre III

Résultats et discussion



I. Introduction.....	72
II. Interprétation des résultats.....	72
II.1. Étude spectroscopique de la structure électronique par le spectre d'absorption UV-Visible-Proche Infra rouge	72
II.1.1. Produit (PANI-CAO-ET) et (PANI-CAO-TO).....	72
II.1.2. Produit (PANI-TA-ET) et (PANI-TA-TO).....	73
II.1.3. Produit (PANI-SDS-ET).....	74
II.1.4. Produit (PANI-CA-ET).....	75
III. Caractérisation thermique.....	76
III.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	76
III.1.1. PANI-CA-ET.....	76
III.1.2. PANI-SDS-ET.....	78
III.1.3. PANI-TA-ET et PANI-TA-TO.....	79
III.1.4. PANI-CAO-ET et PANI-CAO-TO.....	81

IV. Caractérisation morphologique.....	83
IV.1. PANI-CAO-ET.....	83
IV.2. PANI-SDS-ET.....	83
IV.3. PANI-CA-ET.....	84
IV.4. PANI-TA-ET.....	85
IV.5. PANI-TA-TO.....	86
IV.6. PANI-CAO-TO.....	87
Conclusion générale.....	v