

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

M^{lle} BENDOU Nawel

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GÉNIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie chimique

L'effet du magnétisme sur la synthèse de la polyaniline par polymérisation interfaciale

Soutenu le 29 /06 / 2022

Devant le jury composé de :

<i>M^r BELKACEMI Samir</i>	UAMO, Bouira	Promoteur
<i>M^{me} ZAABAR Aida</i>	UAMO, Bouira	Examinatrice
<i>M^r BOUCELKHA Ali</i>	UAMO, Bouira	Examinateur

Remerciements

Je tiens à remercier en premier Dieu le tout puissant de m'avoir aidée à réaliser ce travail en me donnant la force, le courage, et la volonté.

Je remercie chaleureusement mon promoteur, Monsieur BELKACEMI Samir., Maître Assistant à l'université d'Arkli Mohand Oulhadj de Bouira (UAMOB) de m'avoir proposé ce thème, la grande volonté qu'il n'a pas cessé de me témoigner, pendant tout ce travail de n'avoir jamais lésiné à me prodiguer conseils et assistance pour la bonne conception et l'achèvement de celui-ci.

Je tiens à remercier également Madame ZABBAR A., Maître de Conférences classe (A) à l'université UAMOB de Bouira et monsieur BOUCELKHA A, Maître de Conférences classe (B) à l'université UAMOB de Bouira d'avoir consacré une partie de leur temps à examiner ce travail.

Un grand merci à toute l'équipe des laboratoires et de l'administration de l'Institut de Technologie de Bouira, pour leur disponibilité, leur aide et leur soutien.

A Monsieur le Professeur BENSALD.S, j'exprime mes gratitudes pour les efforts qu'il a fournis pour la mesure impeccable de la conductivité électrique de mes échantillons.

C'est une grande opportunité qui m'a été offerte ici afin de remercier ma précieuse famille pour avoir toujours été derrière moi. A mon père et ma mère pour leur compréhension, leur amour inconditionnel et leur support moral et intellectuel. A mes frères et sœurs qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

J'exprime mes vifs remerciements à mes collègues, mes copines ou encore mes sœurs BOUGASMI Hasna et HADDOU Manel pour leur amitié, leur amour et leur soutien en chaque étape de réalisation de ce travail.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à son élaboration.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À toutes les personnes qui me sont chères ; Mes parents, symboles de courage et de volonté, qui ont consacré et sacrifié leurs vies pour mon bien-être.

Que Dieu les protège

À mes frères et leurs femmes, que Dieu leur offre une vie brillante

À mes sœurs et leurs époux, je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de santé

À mes anges neveux et nièces sans exception, que Dieu les protège

À mes chères copines que j'adore, que Dieu garde notre amitié à l'éternité

À mon promoteur Mr BELKACEMI

À tous mes enseignants de l'Institut de Technologie et du département de Génie des Procédés qui m'ont formés durant les années de mon cursus.

Liste des abréviations

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PC	Polymères Conducteurs
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light-Emitting Diodes
ITO	Indium Tin Oxide
PANI	PolyAniline
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
UV-Vis	Ultra Violet Visible
EB	Éméraldine Base
ET	Électrode de Travail
APS	Ammonium PerSulfates
CE	Contre-Électrode
Réf	Référence
SAM	Monocouche Auto-Assemblée
ATP	AminoThioPhénol
ATG	Analyses thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
RMN	Raman
DRX	Diffraction des rayons X
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller
MEB	Microscopie électronique à balayage
SEM	Scanning Electron Microscope
FE-SEM	Microscopie à Balayage à Émission de Champ
NMP	N-Méthyle-2-Pyrrolidine
DMS	DiMethySulfoxide
DMF	DiMethylFormamide

Liste des figures

Figure I.01: Conductivité électrique de certains métaux	04
Figure I.02: Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	05
Figure I.03: Structure de bandes des polymères semi-conducteurs	06
Figure I.04: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	08
Figure I.05: Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	09
Figure I.06: Schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	10
Figure I.07: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	11
Figure I.08: Structure de la polyaniline.....	12
Figure I.09: Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline.....	12
Figure I.10: Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.....	14
Figure I.11: Polymérisation interfaciale de polyaniline (a) établie entre une phase organique contenant de l'aniline dissoute (phase inférieure) et une phase aqueuse contenant l'oxydant, (b) formation à l'interface, (c) diffusion de la polyaniline produite dans la phase aqueuse.....	17
Figure I.12: Origine du magnétisme dans la matière	24
Figure I.13: La morphologie SEM du film de PANI. (a) PANI/HCl, (b) PANI/ HCl Bp = 800mT.....	28
Figure I.14: La morphologie TEM de PANI. (a) PANI/HCl, (b) PANI/HCL/Bp = 800mT.....	28
Figure II.01: Préparation du milieu de synthèse.....	32
Figure II.02: Polymérisation interfaciale d'aniline avec le chloroforme.....	33

Figure II.03 : Protocole de filtration.....	34
Figure II.04: Vue de l'interface de polymérisation pour différents rapports.....	35
Figure II.05: Vue interfaciale de la polymérisation en variant la concentration de HCL.	36
Figure II.06 : Polymérisation interfaciale de l'aniline avec le xylène.....	37
Figure II.07: Dispositif de création de champ magnétique.....	37
Figure II.08: Vue interfaciale de polymérisation de l'aniline sous le champ magnétique..	38
Figure II.09 : Étude de la solubilité.....	39
Figure II.10: Spectromètre JASCO FT-IR4200.....	40
Figure II.11: Spectrophotomètre UV-VIS- JENWAY 6850.....	41
Figure II.12: Préparation d'échantillons pour la mesure de la conductivité électrique.....	43
Figure III.01 : Masse de PANI en fonction du temps de synthèse.....	45
Figure III.02 : Masse de PANI en fonction du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$	47
Figure III.03 : Masse de PANI en fonction de la concentration d'acide.....	48
Figure III.04 : Masse de PANI en fonction de l'intensité du champ magnétique en utilisant CHCl_3	50
Figure III.05 : Masse de PANI en utilisant CHCl_3 et C_8H_{10} dans la phase organique sans magnétisme.....	51
Figure III.06 : Masse de PANI en utilisant CHCl_3 et C_8H_{10} dans la phase organique sous magnétisme (2A).....	52
Figure III.07: Solubilité de la poudre de PANI par différents solvants.....	53
Figure III.08: Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisée par CHCl_3 sous magnétisme (de 0,5A jusqu'à 2A).....	54
Figure III.09: Spectres UV-vis des poudres de PANI synthétisé C_8H_{10} sans et sous magnétisme de 2A d'intensité.....	55

Figure III.10 : Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10}	55
Figure III.11 : Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10} sous magnétisme d'intensité de 2A.....	56
Figure III.12 : Spectres FTIR des poudres de PANI synthétisée par CHCl_3 sous magnétisme (de 0,5A jusqu'à 2A).....	57
Figure III.13 : Spectres FTIR de la poudre de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10}	58
Figure III.14: Spectres FTIR de la poudre de PANI synthétisé par C_8H_{10} sous magnétisme de 2A d'intensité.....	59
Figure III.15: Spectres FTIR des poudres de PANI synthétisée par C_8H_{10} et CHCl_3 sous magnétisme de 2A d'intensité.....	60
Figure III.16: Conductivité des poudres de PANI synthétisée avec chloroforme sous différents champs magnétiques.....	62
Figure III.17: Conductivité des poudres de PANI synthétisée avec Xylène sous et sans magnétisme.....	63

Liste des tableaux

Tableau I.01: Applications principales de la polyaniline et propriétés spécifiques associées.....	22
Tableau II.01 : Liste des réactifs utilisés.....	30
Tableau II.02: Variation du temps de polymérisation.....	34
Tableau II.03: Variation du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$	35
Tableau II.04: Variation de la concentration en acide.....	36
Tableau II.05: Variation de l'intensité de courant.....	38
Tableau III.01: Résultats de la variation du temps de synthèse.....	44
Tableau III.02: Résultats de la variation du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ pendant 2h.....	46
Tableau III.03: Résultats de la variation de la concentration d'acide.....	48
Tableau III.04: Résultats de la variation de la nature de la phase organique.....	49
Tableau III.05: Résultats de la variation de l'intensité du champ magnétique en utilisant CHCl_3	50
Tableau III.06: Résultats de la variation de la phase organique.....	51
Tableau III.07: Résultats de la variation de la phase organique sous magnétisme.....	52
Tableau III.08: Résultats de la solubilité de PANI.....	53
Tableau III.09: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 sous magnétisme (de 0A jusqu'à 2A).....	58
Tableau III.10: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10} sans magnétisme.....	59
Tableau III.11: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par C_8H_{10} sans et sous magnétisme de 2A d'intensité.....	60
Tableau III.12: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par C_8H_{10} et CHCl_3 sous magnétisme de 2A d'intensité.....	61

Tableau III.13: Paramètres électriques des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 sous magnétisme.....	62
Tableau III.13: Paramètres électriques des poudres de PANI synthétisé par C_8H_{10} sans et sous magnétisme.....	63

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre I : *Étude bibliographique*

I.1. Généralités sur les polymères conducteurs 3

I.1.1. Historique des polymères conducteurs 3

I.1.2. Structure des polymères conducteurs 4

a) Structure chimique 4

b) Structure électronique 5

I.1.3. Dopage des polymères conducteurs 6

I.1.4. Synthèse des polymères conducteurs 6

I.1.5. Applications des polymères conducteurs 7

a) Batteries et piles 7

b) En électrocatalyse 8

c) En électronique 8

d) Cellules photovoltaïques 9

e) Blindage électromagnétique 10

f) Condensateurs 10

g) Inhibiteur de corrosion 11

I.2. Polyaniline 11

I.2.1. Généralités 11

I.2.2. Historique 13

I.2.3. Propriétés.....	13
a) Propriétés électriques.....	13
b) Propriétés optoélectroniques.....	14
c) Propriétés d'inhibition de la corrosion	14
I.2.4. Synthèse de PANI	15
a) Polymérisation par oxydation chimique	15
b) Synthèse électrochimique	15
c) Polymérisation interfaciale	16
I.2.5. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	19
I.2.6. Applications	21
I.3. Généralités sur le magnétisme	23
I.3.1. Historique	23
I.3.2. Magnétisme dans la matière	24
I.3.3. Notion de spin d'une particule	24
I.3.4. Classe des matériaux magnétiques	25
a. Diamagnétisme	25
b. Paramagnétisme.....	25
c. Ferromagnétisme	26
d. Antiferromagnétiques	26
e. Ferrimagnétiques	26
I.3.5. Magnétisme moléculaire	27
I.3.6. Effet du magnétisme sur les solutions électrolytiques	27
I.3.7. Effet du magnétisme sur la polymérisation de l'aniline.....	28

Chapitre II : *Matériel et méthodes*

Introduction	30
II.1. Réactifs utilisés	30
II.2. Matériel utilisé	31

II.3. Synthèse chimique de PANI par polymérisation interfaciale	31
II.3.1. Protocole expérimental.....	31
b. Synthèse chimique interfaciale	33
c. Filtration	33
II.3.2. Étude de l'influence de la variation des paramètres de synthèse.....	34
a. Temps de polymérisation.....	34
b. Rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$	34
c. Concentration en acide	35
d. Phase organique	37
II.4. Synthèse de PANI par polymérisation interfaciale sous champ magnétique	37
a) Mode opératoire.....	37
b) Influence de la variation de l'intensité de courant sur la synthèse	38
II.5. Techniques de caractérisation	39
II.5.1. Solubilité de la poudre de PANI	39
II.5.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR.....	40
II.5.3. Spectroscopie UV-visible.....	41
II.5.4. Mesure de la conductivité électrique.....	42

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction	44
III.1. L'influence de la variation des paramètres de synthèse	44
a) Temps de polymérisation.....	44
b) Rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$	45
c) Concentration en acide	48
d) Phase organique	49
e) L'intensité du champ magnétique.....	50
f) : Comparaison entre les résultats des deux solvants C_8H_{10} et $CHCl_3$	51
III.2. Caractérisation de la PANI.....	53

III.2.1. Solubilité.....	53
III.2.1. Spectroscopie UV-VIS.....	55
III.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	58
III.2.3. Conductivité de la poudre de PANI.....	63
a) Cas de CHCL ₃ dans la phase organique	63
b) Cas de C ₈ H ₁₀ dans la phase organique.....	64
Conclusion.....	65

Références Bibliographiques

Résumé

Introduction

Introduction

Les polymères conducteurs appartiennent à un groupe intéressant de polymères, qui ont des propriétés électriques, électrochimiques et optiques uniques. Ils pourraient être utilisés dans différentes applications telles que les stockages d'hydrogène, les capteurs, les cellules solaires, les revêtements antistatiques, les diodes et les revêtements anticorrosifs.

Parmi les polymères conducteur, la polyaniline a attiré plus d'attention en raison de son prix économique, de ses bonnes propriétés redox et de sa grande stabilité environnementale. La polyaniline et ses dérivées sont synthétisées par de voies générales : électrochimique et les méthodes chimiques. La méthode courante de la fabrication de polyaniline en grande quantité est basée sur des méthodes chimiques. Dans les procédés chimiques conventionnels, l'aniline est polymérisée dans une solution à base d'eau en présence d'oxydant et de dopant. La polyaniline synthétisée se présente sous forme de particules granuleuses irrégulières. Plusieurs études ont montré que les particules de polyaniline granulaire ont une solubilité et une aptitude au traitement médiocres dans des solvants courants tels que l'eau. D'autres tentatives ont été faites pour améliorer leur aptitude au traitement et leur solubilité. Il a été constaté que les nanomatériaux, en raison de leur grande surface, ont une meilleure solubilité dans les solvants courants.

Différentes méthodes utilisées pour fabriquer des nanofibres de PANI comprennent l'électro filage, l'irradiation par ultrasons, la polymérisation par ensemencement et la polymérisation interfaciale. Parmi ces méthodes, la polymérisation interfaciale a attiré plus d'attention en raison de son activité, de sa capacité de production à grande échelle et de sa nature respectueuse de l'environnement. De plus, elle a la capacité de produire des nanofibres de PANI de haute qualité avec un contrôle de leur morphologie, de leur taille et de leur diamètre.

Généralement, différents paramètres peuvent influencer la morphologie des nanofibres de PANI. Par exemple, les acides forts entraînent la production de nanofibres de haute qualité avec un diamètre plus grand. Un autre paramètre important qui pourrait affecter la morphologie des nanofibres de PANI est le rapport aniline/oxydant [1].

La plupart des réalisations industrielles en génie de procédés, qui sont constamment croissantes, ont évidemment pour objectif d'avoir une grande productivité associée à une qualité des dépôts. Le grand problème de cette activité est donc de contrôler ces processus de transfert. Ainsi le champ de vitesse influe sur le champ de concentration de manière généralement importante. Une des voies de recherche se fonde sur l'action de champ magnétique. Le potentiel d'application des champs magnétiques dans le domaine chimique est considérable [2].

Les effets magnétiques peuvent présenter un intérêt technologique car ils offrent une nouvelle façon de réaliser des processus radicaux. En effet, grâce à de très faibles perturbations du champ magnétique, on peut contrôler la cinétique chimique et donc le déroulement et la vitesse des réactions qui nécessitent normalement des énergies chimiques beaucoup plus élevées [3].

Ce travail constitué de trois chapitres, vise à étudier l'influence de la variation des paramètres de synthèse de PANI par la polymérisation interfaciale sur le rendement de la synthèse ainsi que l'effet de la présence du champ magnétique sur cette dernière. Les techniques spectroscopiques FTIR et UV-VIS ont été utilisées pour analyser le produit obtenu ainsi que la mesure de la conductivité électrique.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique. [4]

I.1.1. Historique des polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique (10^3 S.cm^{-1}) pour le polynitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$. Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues.

Ces polymères organiques conducteurs en raison de leurs propriétés physicochimiques, ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs dizaines d'années, mais c'est seulement en 1974 que les travaux sur les polymères conducteurs ont pris une importance exceptionnelle qui les place parmi les sujets de pointe de la science des matériaux. Cette année là a vu la première synthèse sous forme de film de polymère appelé polyacétylène $(\text{CH})_x$ par le japonais *H. Shirakawa* [5].

En 1977, les professeurs *MacDiarmid*, *Heeger* et *Shirakawa* découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique des polymères moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur et qui ont été récemment récompensés par le prix Nobel de la chimie (2000) [6].

Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les nouveaux matériaux ont été synthétisés par voie chimique tels que le poly-p-phenylène, Poly-p-phenylvinylène, leur conductivité est très inférieure à 10^3 S.cm^{-1} , mais pouvait être élevée par dopage avec des métaux alcalins ou avec I_2 , Br_2 et AsF_5 . Dans certaines conditions, ces polymères présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux [7].

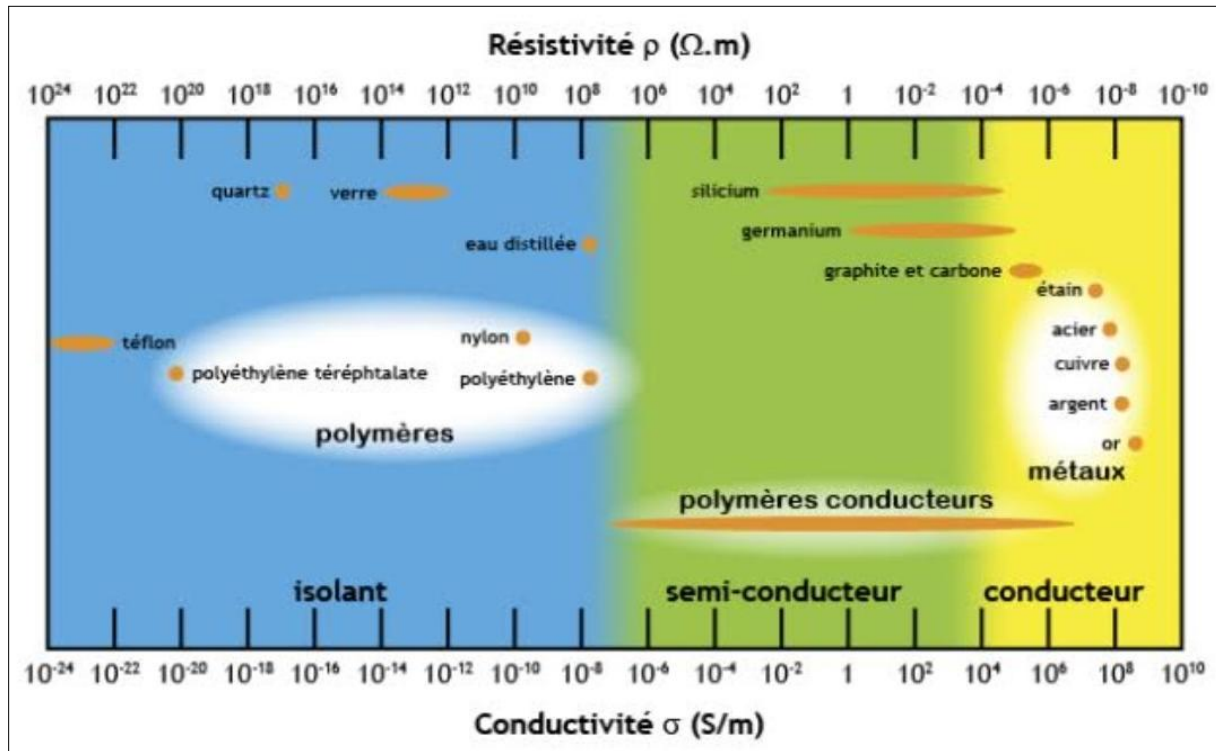


Figure I.01 : Conductivité électrique de certains métaux

I.1.2. Structure des polymères conducteurs

a) Structure chimique

Les polymères conjugués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- Systèmes polygéniques, comme le polyacétylène ;
- Systèmes aromatiques, comme le poly (p-phénylène)
- Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène) ;
- Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane;
- Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Le caractère conducteur (ou semi-conducteur) d'un polymère est dû à la présence d'un système conjugué c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

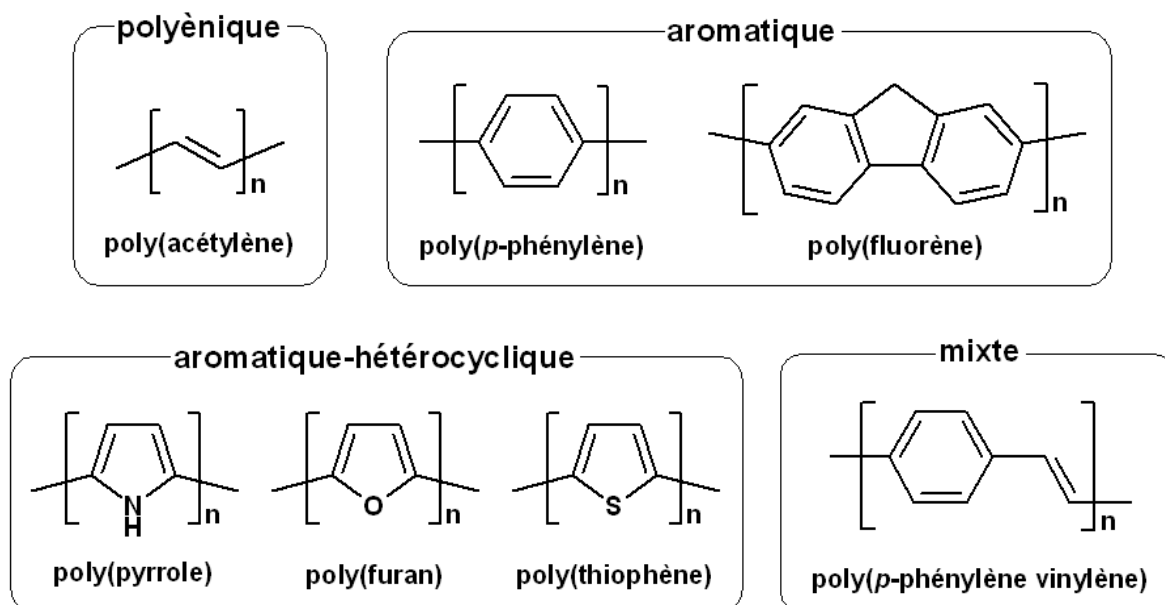


Figure I.02 : Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre

b) Structure électronique

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bandes. Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV). La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique.

Étant donné leur similitude avec les semi-conducteurs, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes.

Les électrons π , formant la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) se trouve dans la bande de valence et les orbitales antiliantes π^* , formant la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) composent la bande de conduction (Figure I.03) [8].

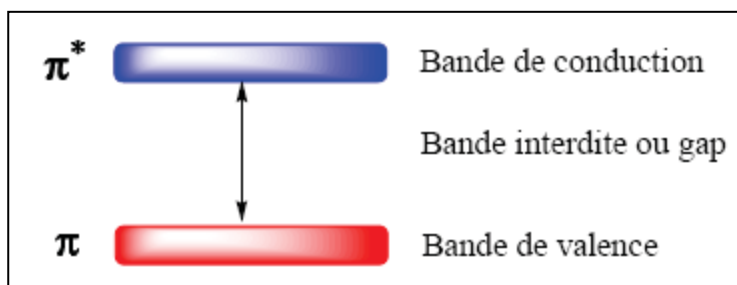


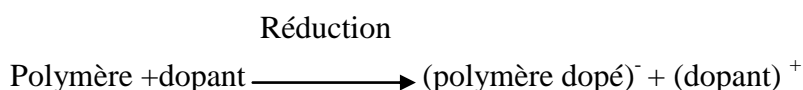
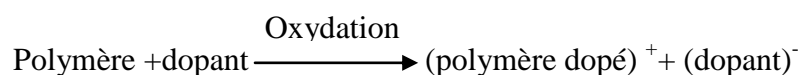
Figure I.03 : Structure de bandes des polymères semi-conducteurs

I.1.3. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage dans les PC est en générale une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant [9].

Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères ne sont pas sans conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique.

Suite au dopage par les agents oxydants ou réducteurs, des charges positives ou négatives sont développés dans le polymère. Ceci peut être représenté par les réactions suivantes [10]:



I.1.4. Synthèse des polymères conducteurs

Deux voies distinctes sont fréquemment utilisées pour l'élaboration des PC, à savoir, la voie chimique et la voie électrochimique. Pour ces deux voies, le mécanisme est identique. Il consiste à oxyder le monomère puis le polymériser par couplage. La différence entre ces

deux méthodes est que la première voie consiste à faire réagir le monomère avec un agent oxydant (initiateur) tel que H_2O_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , H_2SO_4 , HCl et $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, etc. La réaction peut avoir lieu dans des milieux de nature différente (aqueux ou organique) et son avantage c'est l'obtention de poudres de PC en grande quantité (rendement élevé).

Par contre dans la voie électrochimique, l'oxydation du monomère se fait en imposant un courant ou un potentiel. Le milieu électrolytique ne contient dans ce cas que le monomère et un sel de fond qui assure l'électroneutralité. Ainsi, on obtient directement un film sur substrat (électrode de travail) [11].

I.1.5. Applications des polymères conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents domaines.

a) Batteries et piles

Dans le cas des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans l'électrolyte 2-méthyle (tetrahydrofuranne /THF/ 2-méthylfuranne / LiA_5F_6 , a montré que le lithium réagit avec tous les solvant aprotiques polaires qui ont des groupement fonctionnels tel que C-O, C-N, C-S, et que la présence d'un faible pourcentage (0.5% à 4%) de méthyle-2 furanne dans l'électrolyte améliore positivement le nombre de cycles de vie des batterie rechargeables (Li-TiS₂). Cette amélioration résulte de la réactivité de méthyle-2furanne sur la surface de Li qui se réduit et se polymérise pour former des espèces qui bloquent la réaction des autres espèces présentes en solution (saturation des espèces alcoxy et réduction de l'effet des traces d'eau qui contamine la surface de Li) aussi sa présence évite la destruction de solvant et de sel sur l'électrode (Li) [12].

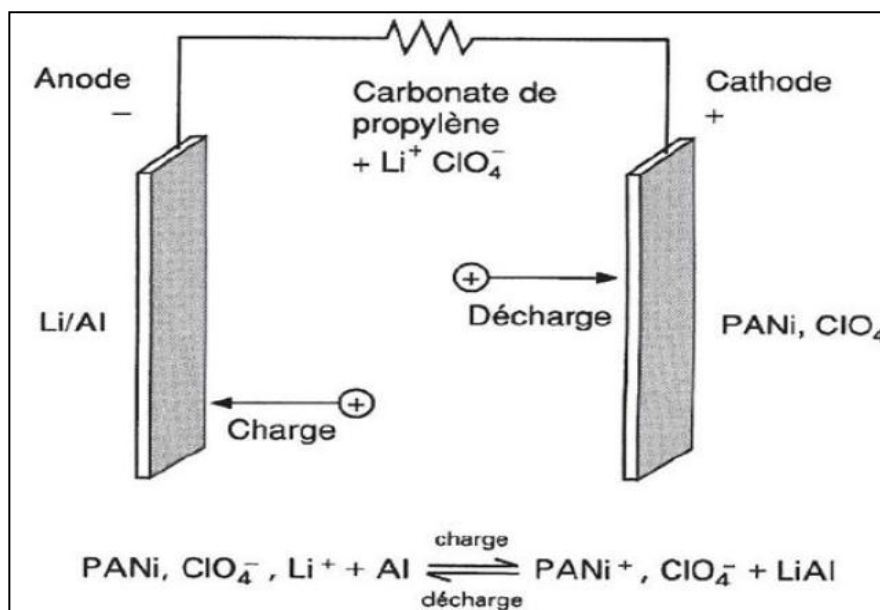


Figure I.04: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone

b) En électrocatalyse

Les films de polymères électrogénérés sont également utilisés pour améliorer la sélectivité des capteurs ampérométriques et réduire les interférences résultantes de la présence, dans le milieu d'analyse, de substances électroactives au potentiel de travail des capteurs. Une solution simple consiste à utiliser une membrane d'exclusion interne entre la couche sensible et l'électrode, ou externe entre la solution d'analyse et la couche sensible, ou une combinaison de ces deux types de membranes. Ces membranes mettent en jeu des phénomènes d'exclusion stérique et/ou de répulsion électrostatique. Ces membranes classiquement utilisées sont obtenues par électrodéposition de polypyrrole suroxydé [13].

c) En électronique

La révolution en électronique a commencée en 1960 par la fabrication de premier circuit intégré. Cette industrie est ensuite développée progressivement et a atteint une place préliminaire dans les équipements électroniques. Le développement de ce type de transistors à effet de champ organique OFET, et plus généralement de l'électronique plastique présente potentiellement un grand intérêt dans un certain nombre d'applications : circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc. Deux filières électroniques organiques existent selon la nature du semi-conducteur ; les petites molécules ou les polymères. En prenant le cas du thiophène, un OFET peut être réalisé soit à partir d'oligomères, soit par dépôt de polymères. Plusieurs conceptions du dispositif sont

actuellement étudiées. Les polymères organiques conjugués peuvent être utilisés comme matériaux actifs dans les diodes électroluminescentes organiques de polymères OLED [14].

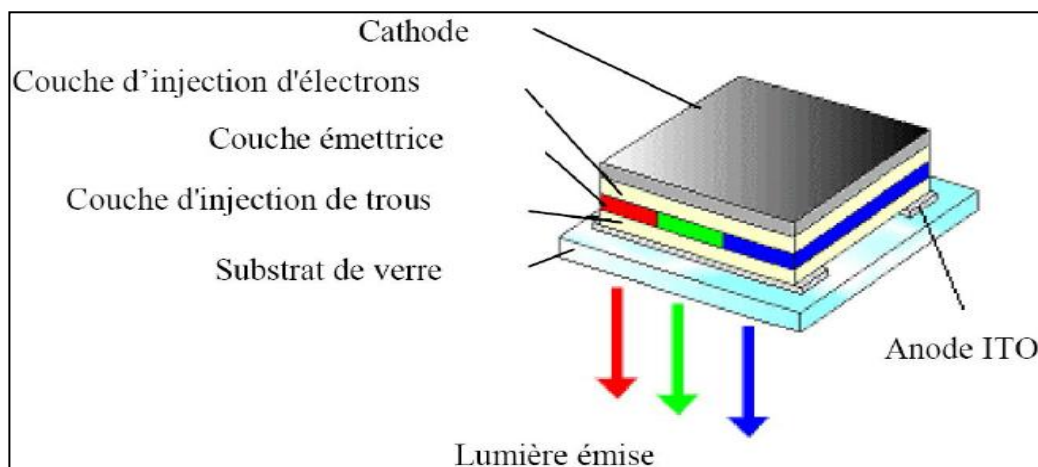


Figure I.05: Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

d) Cellules photovoltaïques

Pour cette application, il s'agit d'utiliser le principe inverse de la diode électroluminescente. En effet, le but est de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Le principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque (*Organic Solar Cells*), lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charges. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant. L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker [15].

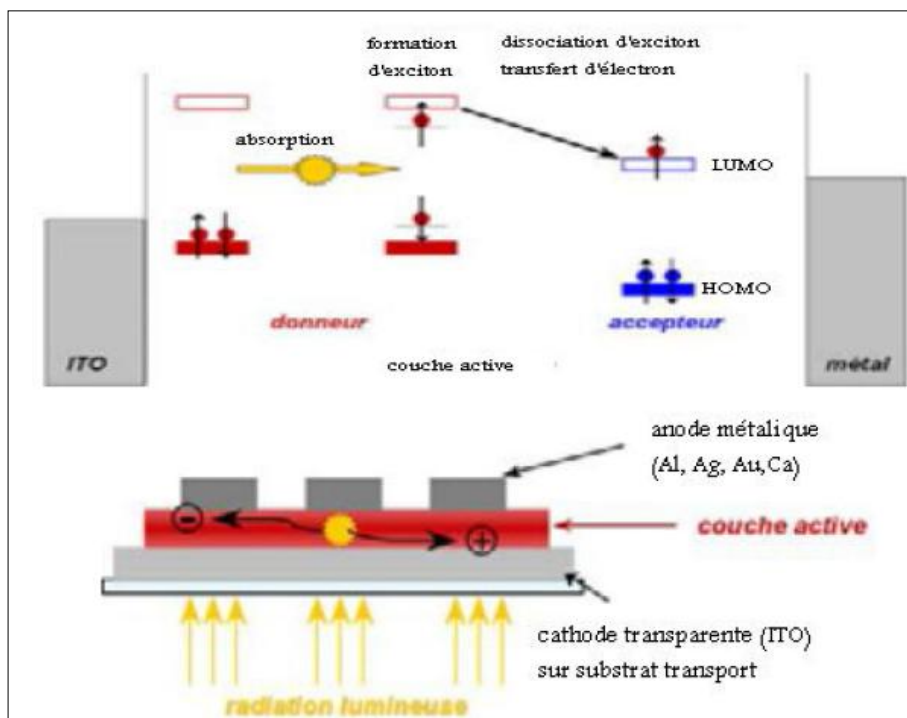


Figure I.06: Schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

e) Blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, ayant une bonne conductivité (supérieure à 500 S.cm^{-1}) et une constante diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques. Une étude de *Joo et coll.* a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique [16].

f) Condensateurs

Une autre application, où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde, (tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de manganèse (MnO_2). Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable [17].

g) Inhibiteur de corrosion

La corrosion résulte de réactions chimiques ou électrochimiques entre métal ou un alliage avec l'environnement. Chaque métal est un sujet de corrosion. Les infrastructures présentent un objet à la corrosion comme : les pipelines, les appareillages de stockage, les avions...etc. Pour le contrôle et la prévention contre la corrosion, des études chimiques, électrochimiques et métallurgiques se développent pour designer les applications des méthodes adéquates afin d'éviter la destruction des métaux. Comme la corrosion est un phénomène électrochimique, il est nécessaire d'étudier les techniques électrochimiques utilisées pour caractériser ce processus. L'inhibition de l'oxydation d'un matériau par des petites molécules organiques comme le pyrrole, présente une méthode efficace pour éviter la corrosion du fer et des alliages de l'aluminium dans les solutions de chlorures et de sulfures. Le mécanisme de protection est associé à une adsorption chimique de pyrrole sur la surface en provoquant un processus de transfert de charge entre les deux phases [18].

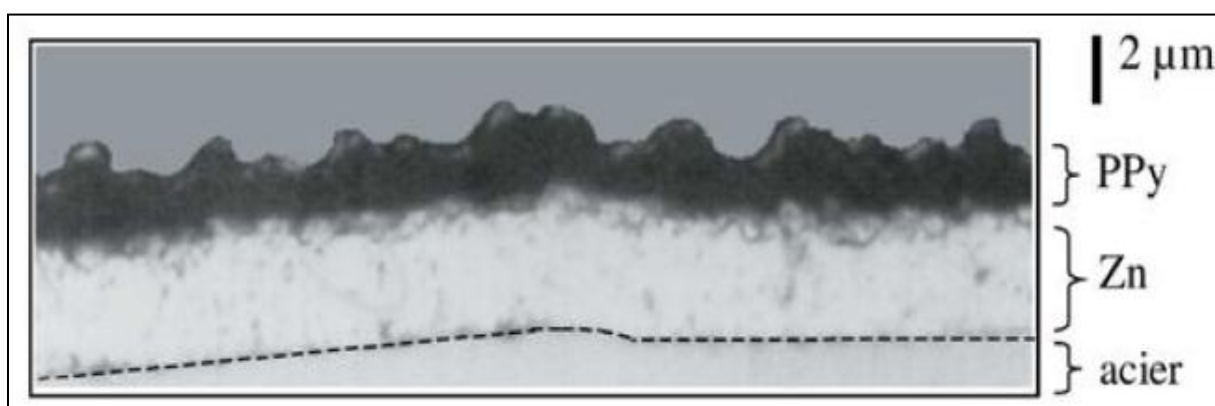


Figure I.07: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

I.2. Polyaniline

I.2.1. Généralités

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) continue à susciter beaucoup d'intérêt en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (Figure 1.08) :

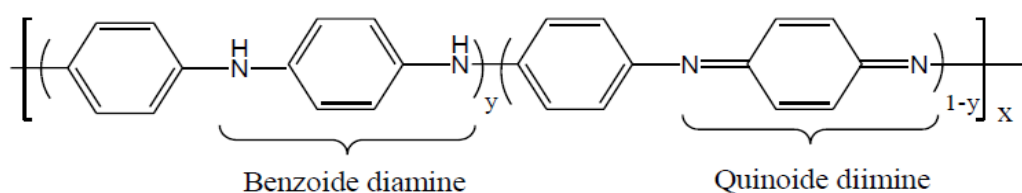


Figure I.08: Structure de la polyaniline

Les principales formes de la polyaniline à l'état neutre sont la leucoéméraldine base ($y=1$), l'éméraldine base ($y=0.5$) et la pernigraniline base ($y=0$). L'état d'oxydation de la polyaniline peut être déterminé par spectrométrie IRTF, spectrométrie Raman, ou spectrométrie UV-Visible. Le schéma de conversion entre les différentes formes neutres et protonées de la polyaniline est résumé dans la Figure 1.09.

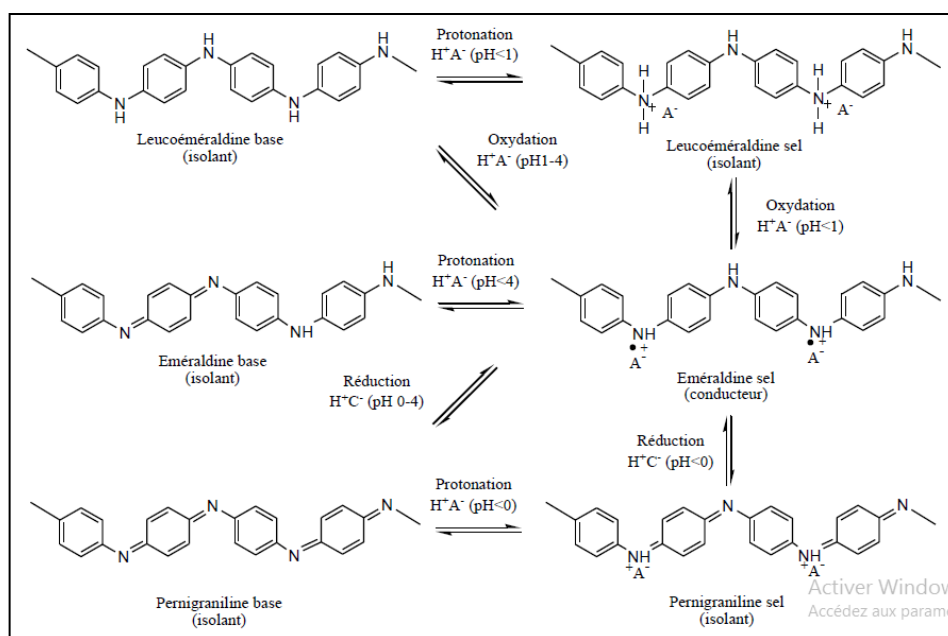


Figure 1.09: Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline.

Les formes totalement réduite (leucoéméraldine) et totalement oxydée (pernigraniline) sont instables dans l'air. En effet, la leucoéméraldine réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour donner l'éméraldine, et la pernigraniline subit une dégradation hydrolytique qui induit une coupure de chaînes. Par contre, la forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. Pour ces raisons l'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée [19].

I.2.2. Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANI) de *Runge* datent des années 1830. Quelques années plus tard, *Fritzsche* a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ». En 1856, *William Henry Perkin* découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel utilisé pour la teinture du coton, et fait de la PANI le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. En 1910, les travaux de *Green*, déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. Mais l'élan sur les études de la PANI a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. Après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANI, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches [20].

Depuis 1985, et les travaux de *MacDiarmid* et ses collaborateurs, la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques [21].

I.2.3. Propriétés

a) Propriétés électriques

Des études menées en 1985 par *Travers et al* 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 $\text{pH}=0$ et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\text{pH}=6$ à 300 K. *MacDiarmid et al* mesuraient alors une conductivité qui passe de $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ 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 [22].

La conductivité électrique (notée σ et s'exprime en S.m^{-1}) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité (notée ρ et s'exprime en $\Omega \cdot m$). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section. Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière [23].

b) Propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (electrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation. La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (Figure I.10).

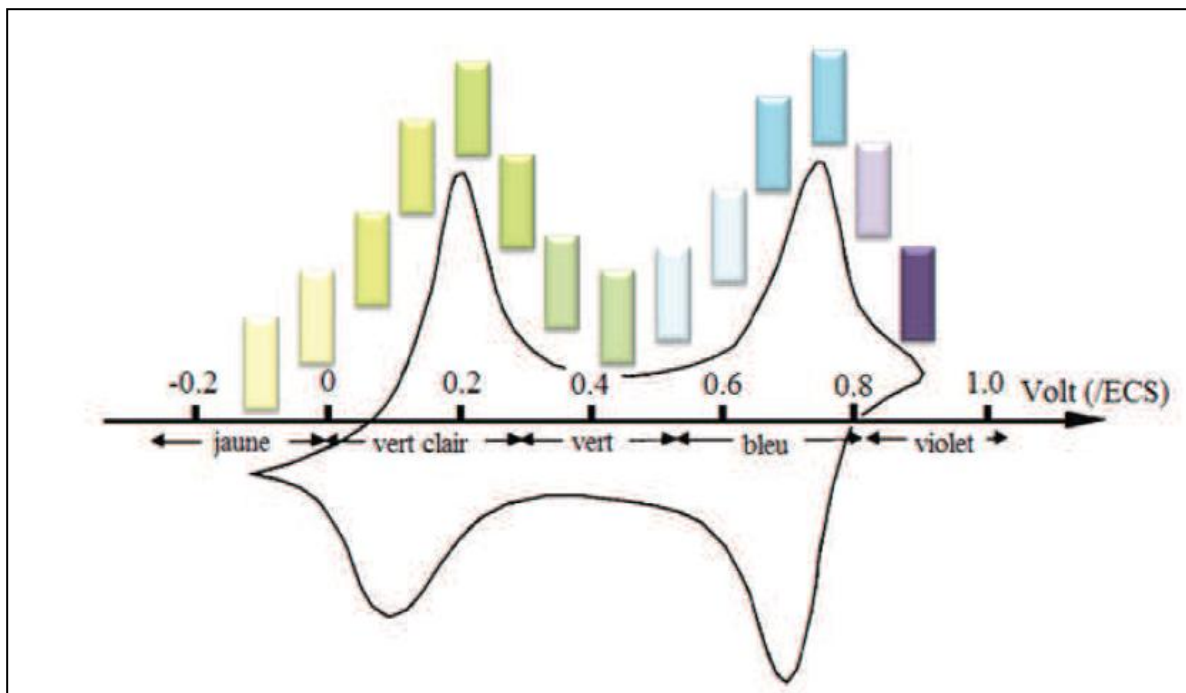


Figure I.10: *Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.*

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 [24].

c) Propriétés d'inhibition de la corrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme

couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985, quand *De Berry* montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état émeraaldine Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable, formant une couche protectrice qui empêche des oxydations ultérieures : c'est une passivation. À l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en leucoéméraaldine base. La PANI retrouve alors son état émeraaldine base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde [24].

I.2.4. Synthèse de PANI

La PANI est synthétisée suivant de nombreuses stratégies. Dans le cas le plus classique, la PANI sous forme de poudre est préparée par voie chimique oxydative en milieu acide avec un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. La polymérisation interfaciale a également été décrite. Dans cette synthèse, l'aniline et l'agent oxydant sont dissout dans deux phases non miscibles, la réaction de polymérisation se produit alors à l'interface entre ces deux phases. Enfin, La PANI peut être également obtenue par voie électrochimique. Dans ce cas, le monomère est oxydé à l'interface de l'électrode de travail et la PANI est déposée sous forme de film mince sur l'électrode [25].

a) Polymérisation par oxydation chimique

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants comme: persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium etc., permet d'obtenir la PANI sous la forme d'une poudre verte. *Wang et Jing* ont démontré que la concentration en aniline était le facteur clé pour déterminer la morphologie de la PANI dans la polymérisation de l'aniline avec APS comme oxydant (rapport molaire de l'APS / aniline de 1: 1). L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides [25].

b) Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique est effectuée dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le

polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [26].

c) Polymérisation interfaciale

La polymérisation interfaciale est une technique habilitante pour la production à grande échelle de couches ultrafines, de nanosphères creuses et de nanofibres. La disponibilité d'une large gamme de réactifs monomères appropriés permet la synthèse d'une collection impressionnante de polymères, notamment les polyamides, des polyuréthanes, des polyamides, des polycarbonates et des polyanilines. En outre, la technique a été utilisée pour préparer des films ultra-minces sans défaut de cadres organométalliques, des hybrides organiques-inorganiques et des bio-hybrides. Cette revue donne un aperçu de la chimie utilisée dans la polymérisation interfaciale, discute des avantages des types de matériaux dérivés et évalue les perspectives futures de synthèse de matériaux fonctionnels ultrafins via la polymérisation interfaciale [27].

Dans cette approche, la réaction a lieu dans un système hétérogène biphasique, l'une aqueuse et l'autre organique, où la polymérisation se fait principalement à l'interface (figure I-11). Comme le produit de synthèse est sous forme de sel d'éméraldine, il diffuse progressivement de l'interface réactive vers la phase aqueuse en raison de son caractère hydrophile. Ceci permet de piéger quelques sites actifs de monomère dans la phase organique en les rendant moins disponibles à l'interface évitant ainsi la croissance secondaire. De cette façon, les nanofibres formées à l'interface sont recueillies dans la phase aqueuse, sans prolifération secondaire [28].

En pratique, la phase organique est constituée d'aniline dissoute dans un solvant organique de densité supérieure ou inférieure à celle de l'eau comme l'hexane, le xylène, le benzène, le toluène, le chloroforme. La phase aqueuse est formée de persulfate d'ammonium et d'un acide inorganique comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) ou acide organique comme l'acide camphre sulfonique (CSA)... La phase aqueuse est ensuite recueillie par filtration après 24 h de réaction [29].

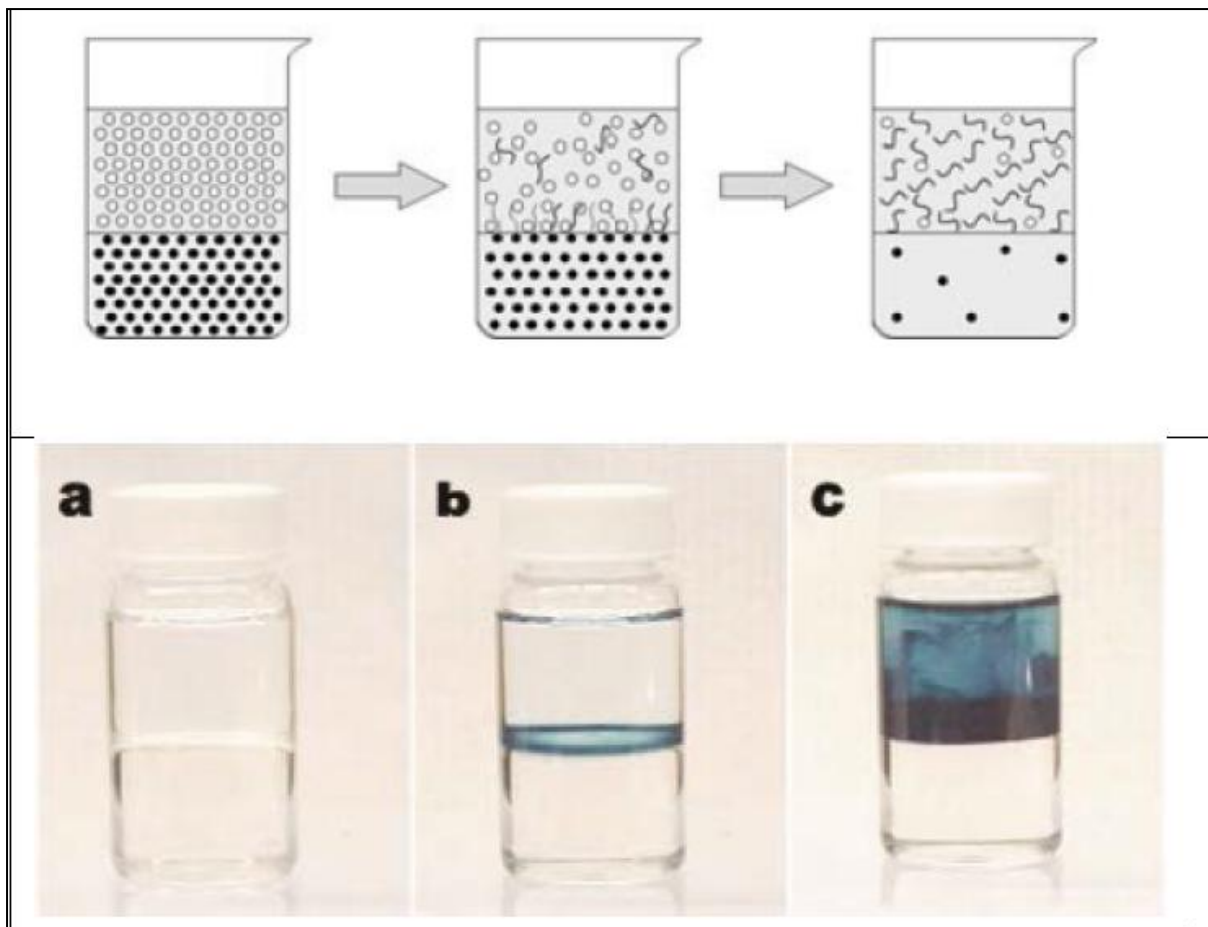


Figure I.11: Polymérisation interfaciale de polyaniline (a) établie entre une phase organique contenant de l'aniline dissoute (phase inférieure) et une phase aqueuse contenant l'oxydant, (b) formation à l'interface, (c) diffusion de la polyaniline produite dans la phase aqueuse.

Plusieurs études ont été déjà réalisées et portées sur des objectifs divers tels que l'optimisation des paramètres de synthèse de la polyaniline par la polymérisation interfaciale et les différents domaines d'applications possibles.

En effet, *R.M.Villahermoza*, *D.D.Sawall*, *R.A.Lipeles* et *A.R.Hopkins* ont utilisé la technique de polymérisation interfaciale pour cultiver des nanofibres de polyaniline sur des électrodes Au qui ont été prétraitées avec une monocouche auto-assemblée (SAM) de 4-aminothiophénol (ATP). Cette procédure de nanostructuration est une approche réalisable pour ancrer les nanofibres PANI à Au et permet un meilleur contrôle du traitement conventionnel des nanofibres à base de polymère [29].

P.Dallas, *D.Stamopoulos*, *N.Boukos* et *V.Tzitzios* ont décrit la polymérisation interfaciale de l'aniline en absence ou en présence de tensioactifs. La polyaniline a été

facilement obtenue à l'état dopé semi-oxydé et a été coulée à partir de phase aqueuse. Les caractéristiques du produit ont été déduites de la diffractométrie des rayons X et de la microscopie électronique à balayage. De plus, des mesures magnétiques approfondies ont été effectuées en fonction du champ appliqué et de la température [30].

S.Xing, H.Zheng et *G.Zaho* ont préparé des nanofibres de polyaniline (PANI) via une nouvelle méthode de polymérisation interfaciale. Dans ce procédé, l'aniline dissoute dans le xylène qui n'est pas miscible à l'eau a été directement ajouté dans la solution aqueuse de l'oxydant sous agitation. La polymérisation a été réalisée à l'interface formée entre les gouttes de liquide organique et l'eau. La morphologie, la structure et la dispersion dans l'eau des échantillons préparés ont été étudiées à l'aide des spectres TEM, SEM, FTIR et UV-VIS. La conductivité a été également mesurée par une technique typique à quatre sondes [31].

H.J.Lee, T.J.Chung, H.J.Kwon, H.J.Kim et *W.T.Y.Tze* ont étudié la fabrication et l'évolution des nanocomposites basés sur la cellulose bactérienne (BC) et la polyaniline. Par une simple polymérisation interfaciale en présence de deux phases d'eau et de chloroforme, la conductivité électrique du composite PANI/BC a atteint 3.8×10^{-1} S/cm en utilisant 0.32M d'aniline. Ce nanocomposite PANI/BC est utilisable en capteurs chimiques et biologiques [32].

A.Abdolahi, E.Hamzah, Z.Ibrahim et *S.Hashim* ont étudié la préparation des nanofibres de la polyaniline par une simple polymérisation interfaciale en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant, l'acide hydrochlorique comme dopant et le chloroforme comme solvant organique. Le produit a été caractérisé par diffraction des rayons X, microscopie à balayage à émission de champ (FE-SEM) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette étude fournit une meilleure compréhension de la synthèse des nanofibres de polyaniline par polymérisation interfaciale [33].

C. Perigno, G.Ongmayeb, R.Neufeld, Y.Frere et *D.Poncelet* ont pu mettre en valeur la production de microcapsule par la polymérisation interfaciale du point de vue chimique, physico-chimique et physique, pour fournir un outil pour comprendre et maîtriser cette technologie de production, mais aussi guider vers des améliorations pour la conception de futurs procédés [34].

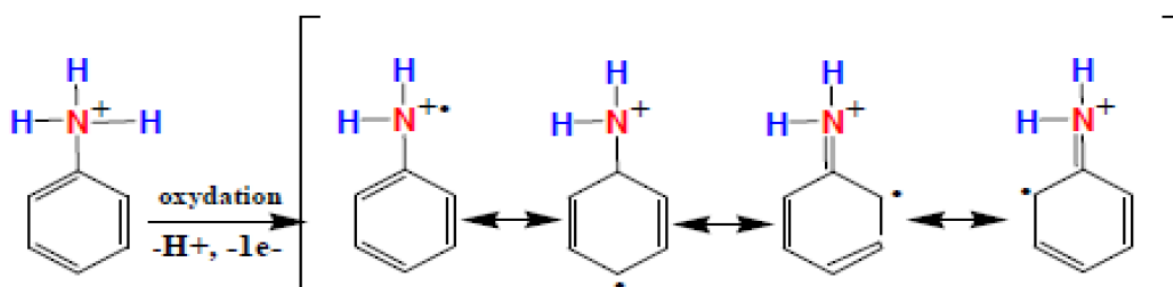
I.2.5. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative par voie chimique, électrochimique, ou par catalyse enzymatique à partir de l'aniline ou par polycondensation [35].

Le mécanisme de la polymérisation oxydative a été étudié par plusieurs auteurs. Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, pernigraniline et éméraldine 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) [36].

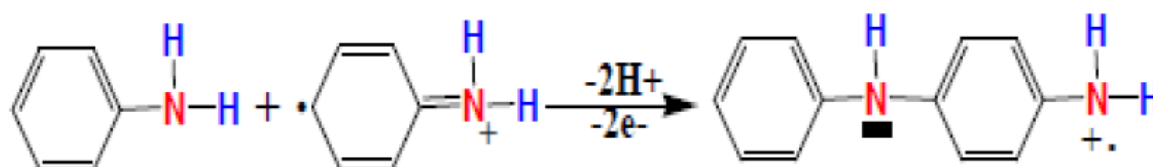
- ❖ La formation du cation radical d'aniline.



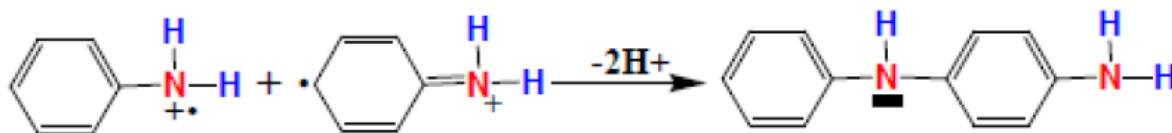
Dans la prochaine étape, deux mécanismes de couplage sont proposés :

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

- ❖ Dimérisation de deux cations radicaux
- ❖ Propagation de chaîne.

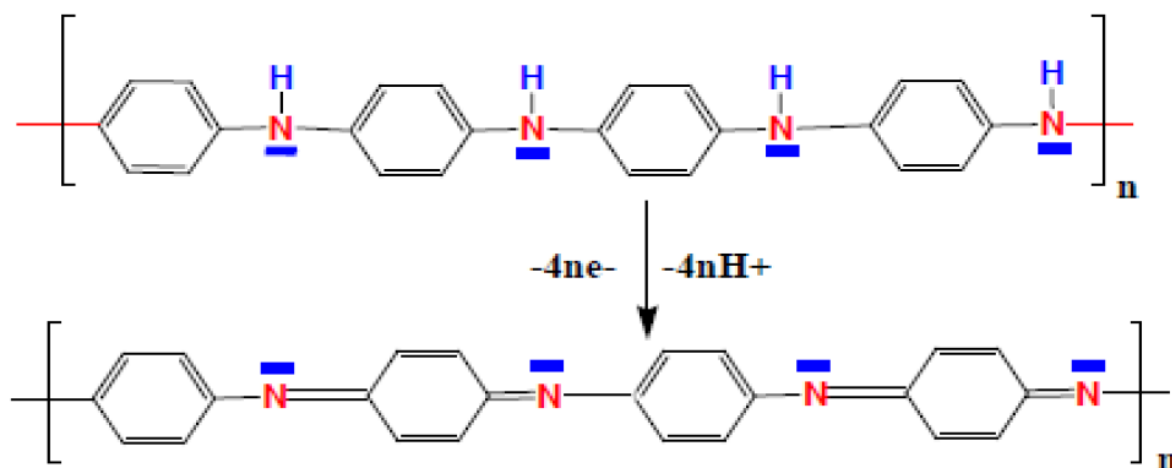
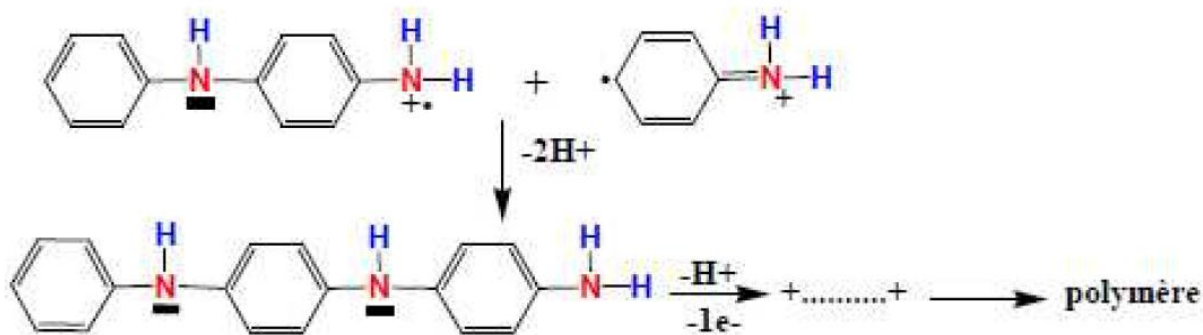


- ❖ Couplage de deux cations radicaux.



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

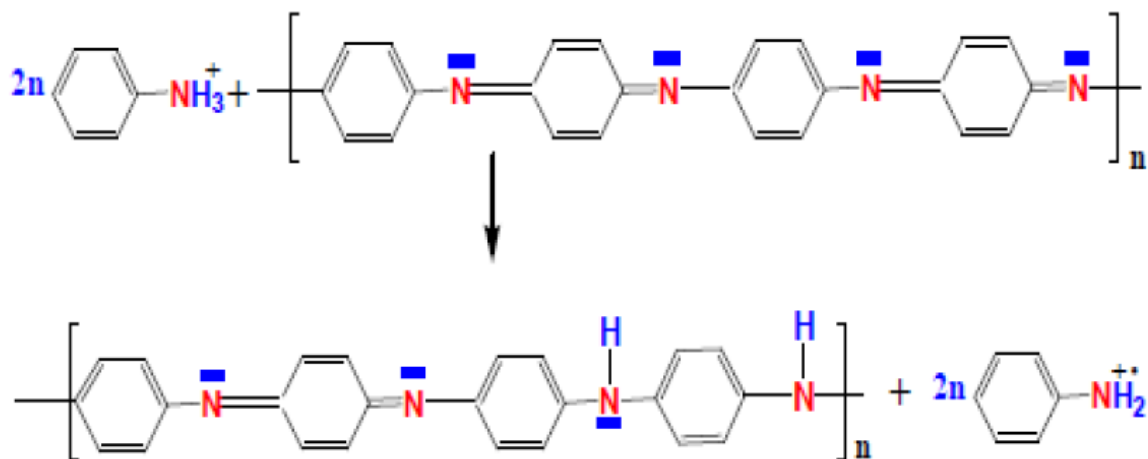
- ❖ Propagation de la chaîne de polyaniline.
- ❖ Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.



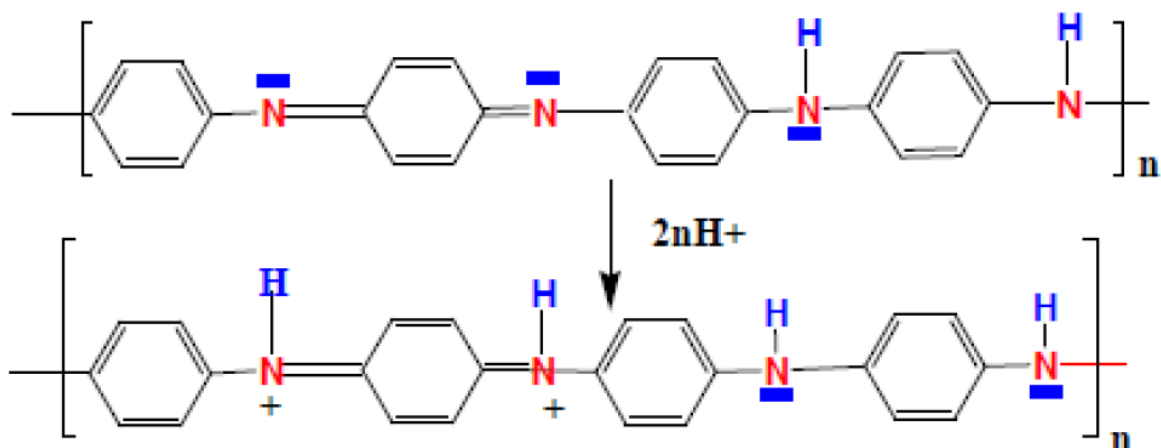
La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit d'avantage d'oxydation.

Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxydé ; est réduit à l'état semi-oxydé d'émeraude dans la réaction redox avec le monomère.

- ❖ Propagation de la chaîne de polyaniline.



- ❖ Protonation de l'émeraude 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 [37].

I.2.6. Applications

La polyaniline est parmi les PC les plus commercialisés. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage. La PANI peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées. Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante

Chapitre I : Étude Bibliographique

diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage électromagnétique. [38].

Tableau I.01: *Applications principales de la polyaniline et propriétés spécifiques associées*

Propriétés spécifiques	Applications
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs
	Textile antistatique
	Matériaux de décharge électrostatique
Viscosité augmente sous champ électrique	Matériau électro-rhéologique (ER)
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils
	Capteur chimique, humidité, pétrole
	Capteur pH, mercure, biocapteur
Changement de couleur en fonction du pH de milieu	Détecteur vitamine C, bactéries
	Indicateur «Acide-Base »
Changement de morphologie dû aux processus de protonation-déprotonation et d'oxydo-réduction	Membranes de séparation des gaz
	Membranes de séparation des solutions neutres
Variation de l'état d'oxydation en chargeant et déchargeant à la fois de la diffusion d'ions.	Matériau échangeur d'ions
Valeurs de capacité très élevées	Condensateur
	Dispositifs de stockage d'énergie
Absorptivité et réflectivité du rayonnement Électromagnétique	Blindage contre les interférences électromagnétiques
Modulation possible de la conductivité	Dispositif de mémoire numérique
Variations de contrainte sous courant pulsé	Muscle artificiel
Capacité à accumuler et transformer l'énergie (y compris les fréquences optiques) et par conséquent, pour mémoriser (effacer) des Informations	Électrode pour batteries rechargeables
	Anode de pile à combustible microbienne
	Écran électrochrome et fenêtre intelligente
Possibilité de modifier ses propriétés d'électro-donneur ou d'électro-accepteur en fonction de l'état d'oxydation	hétérojonctions p-n
	Cellule solaire
	Diode
Émission de couleur sous sollicitation électrique	Diode électroluminescente polymère

I.3. Généralités sur le magnétisme

I.3.1. Historique

Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité. On attribue à *Thales de Milet* la première description de la magnétite oxyde de fer de formule Fe_3O_4 , pierre trouvée en Magnésie (Grèce antique) et capable d'attirer le fer ou les pierres de même espèce. Les Grecs, mais aussi les Romains et les Chinois avaient constaté que la magnétite avait la faculté d'attirer les objets contenant du fer, et qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété. C'est au 10^{ème} siècle qu'apparaît la première application du magnétisme : la boussole, cependant, l'étude quantitative du magnétisme ne commence réellement qu'à la fin du 18^{ème} siècle avec les travaux de *Charles Augustin Coulomb*. Celui-ci a mesuré les forces qui s'exercent entre deux charges magnétiques et établit que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges. En 1820, *Hans Christian Oersted* observe qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte, qui relie électricité et magnétisme, est à la base de la théorie de l'électromagnétisme, élaborée par *André-Marie Ampère* puis par *James Maxwell*.

De nombreux travaux fondamentaux sur le magnétisme sont réalisés vers la fin du 19^{ème} siècle : en 1880, *Emil Warburg* découvre le phénomène d'hystérésis. *Pierre Curie* montre en 1895 que les propriétés magnétiques des corps dépendent de leur température. Et au début du 20^{ème} siècle, les progrès réalisés dans l'étude de la matière à l'échelle atomique permettant alors d'explorer plus en détails le phénomène du magnétisme et d'en donner une interprétation quantique.

Niles Bohr explique ainsi à l'aide de la classification périodique des éléments pourquoi le magnétisme apparaît chez les éléments de transition tels que le Fer, le Cobalt et le Nickel. Les physiciens américains *Samuel Abraham Goudsmit* et *George Eugene Uhlenbeck* montrent que l'électron lui-même se comporte comme un aimant [39].

I.3.2. Magnétisme dans la matière

Le magnétisme d'un matériau est la conséquence des mouvements des électrons gravitant autour du noyau des atomes de ce matériau. Les électrons en déplaçant sur leurs orbites présentent un petit moment magnétique orbital perpendiculaire à leur orbite.

Un électron tournant sur un orbital est une charge électrique en mouvement qui engendre un champ magnétique. Un électron tourne également sur lui-même et présente un autre petit moment magnétique dit « spin ».

La rotation du spin engendrera aussi un champ magnétique. Le mouvement orbital et le spin génère donc des dipôles magnétiques qui seront influencés par l'application d'un champ magnétique extérieur [40].

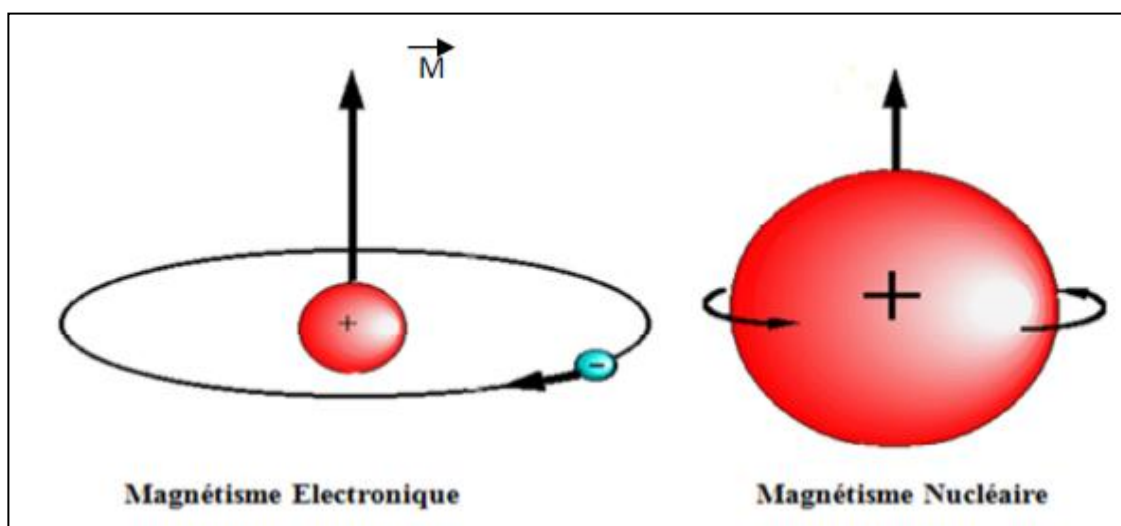


Figure I.12 : Origine du magnétisme dans la matière

I.3.3. Notion de spin d'une particule

Le spin a été originellement postulé théoriquement pour l'électron, afin d'expliquer l'existence des doublets séries dans les spectres atomiques des alcalins (Na par exemple dans le jaune). On a plus tard généralisé la notion à toute particule élémentaire et donc aux noyaux atomiques. Le spin est d'abord une propriété intrinsèque, quantique, de toute particule "isolée". On peut approcher cette propriété en imaginant que la particule tourne sur elle-même, bien que la réalité physique soit différente [41].

I.3.4. Classe des matériaux magnétiques

Dans certains cas, l'aimantation d'un matériau s'explique par la présence, au niveau atomique, du moment magnétique permanent. L'orientation de ces moments par rapport à un champ inducteur caractérise la réponse magnétique de ces matériaux à un champ extérieur. En terme magnétique, ils peuvent donc être classés en fonction de cette réponse.

Cette orientation peut être facile (le matériau est alors dit ferromagnétique) ou bien difficile (le matériau est alors dit paramagnétique). Dans l'autre cas, ces moments apparaissent qu'en présence d'un champ (ils sont alors dit induits). Il en est ainsi pour les matériaux diamagnétiques [42].

a. Diamagnétisme

Dans la théorie classique, le mouvement d'un électron autour d'un atome est modélisé par une spire supraconductrice, c'est-à-dire sans résistance. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, ce modèle permet de comprendre la modification du courant dans la spire par application de la loi de *Lenz*. Cette modification est telle qu'il en résulte un flux s'opposant au champ inducteur.

Il apparait donc un moment magnétique atomique. La somme de tout les moments induits se traduit par une aimantation globale du corps dite diamagnétisme et qui en opposition au champ inducteur. Le magnétisme est une réponse de l'ensemble des atomes de la matière à une excitation magnétique. Toutefois, lorsque le matériau est exposé à un champ, une aimantation induite s'oppose à la direction du champ magnétique et donc la susceptibilité est négative, et varie entre 10^{-4} et 10^{-6} , selon le matériau [43].

b. Paramagnétisme

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité \Rightarrow positive variant en fonction inverse de la température T (suivant la loi de *Curie*)

$$\chi_r = C/T \quad (2)$$

C : constante de Curie, sa valeur est comprise entre 10^{-4} et 10.

Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique résultant permanent (lorsque ces moments ne sont pas coulés les uns aux autres). Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. La polarisation résultante demeure faible car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques restent prépondérant. La plupart des gaz sont paramagnétiques (air, oxygène

...), certains métaux (métaux alcalins), quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au dessus de leur températures de *Curie* [44].

c. Ferromagnétisme

Les atomes des matériaux ferromagnétiques possèdent des moments permanents. Du fait des fortes interactions entre moments proches, l'orientation d'un moment est liée à celle de ses voisins et par suite, elle est négligeablement influencée par l'agitation thermique. En l'absence de champ, ces moments s'orientent de sorte à minimiser l'énergie magnétostatique globale, c'est à dire que le matériau présente une aimantation globale quasi-nulle. Par contre, en présence d'un champ excitateur, chaque moment tend à s'aligner facilement dans la direction du champ et y est maintenu par ses voisins.

Les matériaux ferromagnétiques sont donc faciles à aimanter, même en présence d'un champ faible. En conséquence, leur susceptibilité est importante, de 100 à 106. Lorsque tous les moments sont alignés, un niveau de saturation est atteint. La susceptibilité est alors proche de 0 [45].

d. Antiferromagnétiques

Pour les substances antiferromagnétiques, les moments magnétiques des ions du réseau cristallin sont orientés deux à deux en sens contraire ; l'aimantation de l'ensemble est alors nulle. Dans un champ magnétique, il se produit une légère aimantation comme celle des paramagnétiques. On trouve parmi les corps antiferromagnétiques le chrome, l'oxyde de fer « FeO », le fluorure de manganèse « MnF₂ » et le sulfure de manganèse « MnS » [46].

e. Ferrimagnétiques

Pour les substances ferrimagnétiques, les moments magnétiques des ions du réseau cristallin sont opposés et parallèles, mais ils sont inégaux donc le moment magnétiques de l'ensemble est non nul, c'est le cas des composés de ferrites qui sont très intéressants en électrotechnique, parce qu'ils sont pratiquement isolants. Lorsqu'ils sont placés dans un champ, ils sont aimantés à saturation et d'une manière spontanée. L'aimantation à saturation est plus faible que dans les substances ferromagnétiques. La forme générale de ces corps X.Fe₃.O₄ où X représente un ou plusieurs métaux bivalents (Cuivre, Zinc, Nickel, Manganèse, ...)[47].

I.3.5. Magnétisme moléculaire

Le magnétisme moléculaire est une discipline récente qui conçoit, réalise, étudie de nouveaux objets moléculaires magnétiques à propriétés prévisibles et veille à leurs applications. Les molécules-aimants ou les chaînes-aimants, découvertes récemment, présentent à la fois des propriétés d'aimants durs classiques et l'effet tunnel quantique magnétique. Cet effet a été caractérisé expérimentalement pour la première fois sur ces molécules-aimants. Ces systèmes ouvrent une voie vers le stockage d'une information magnétique sur une molécule et vers le calcul quantique électronique. Les matériaux magnétiques moléculaires multifonctionnels sont une ouverture à la fois vers le plus petit et vers le plus complexe.

Les matériaux magnétiques moléculaires sont synthétisés par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leurs structures un ou plusieurs électrons non appariés. Certaines propriétés découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre les électrons non appariés. La compréhension du comportement magnétique d'un composé repose sur l'étude des interactions qui existent entre les différents électrons non appariés [48].

I.3.6. Effet du magnétisme sur les solutions électrolytiques

Un certain nombre d'études ont été menées sur les effets du champ magnétique sur les solutions aqueuses et les biomatériaux. Cependant, ces effets magnétiques ont parfois été considérés comme peu fiables et mystérieux, pour les raisons suivantes : les données rapportées jusqu'à présent ne sont pas nécessairement quantitatives et reproductibles, puisque les phénomènes se produisent pour des matériaux non magnétiques, mécanisme pour expliquer les effets magnétiques n'a pas été donné par l'électromagnétisme actuel.

Récemment, *Higashitani et al.* ont rapporté une série de données quantitatives sur les effets de l'exposition magnétique sur le taux de coagulation rapide des colloïdes, la formation de CaCO_3 de cristaux et la diffusivité des colloïdes dans les solutions d'électrolytes, et sur l'intensité d'émission des sondes fluorescentes dans les solutions, ainsi qu'un mécanisme possible pour expliquer les données. On considère actuellement que les effets de l'exposition magnétique sur les solutions existent et qu'ils sont liés à un changement de molécules d'eau, des ions ou des ions hydratés adsorbés sur la surface solide [49].

I.3.7. Effet du magnétisme sur la polymérisation de l'aniline

Le champ magnétique peut influencer la réaction chimique contenant des radicaux et induire l'orientation de la plupart des molécules de polymères organiques et des macromolécules biologiques.

Il peut être trouvé à partir des figures 1a et 2a que les particules de PANI synthétisées sans champs magnétique ont tendance à s'agglomérer. La micrographie SEM de PANI sur la figure 1b montre clairement la formation de particules PANI sphériques entre 30 et 50 nm, ce qui est en bon accord avec la morphologie TEM de PANI la figure 2b. Cette série de micrographies montre que la croissance des PANI sphériques est affectée directement par le champ magnétique, en raison de la formation du radical libre de l'aniline lors de polymérisation [50].

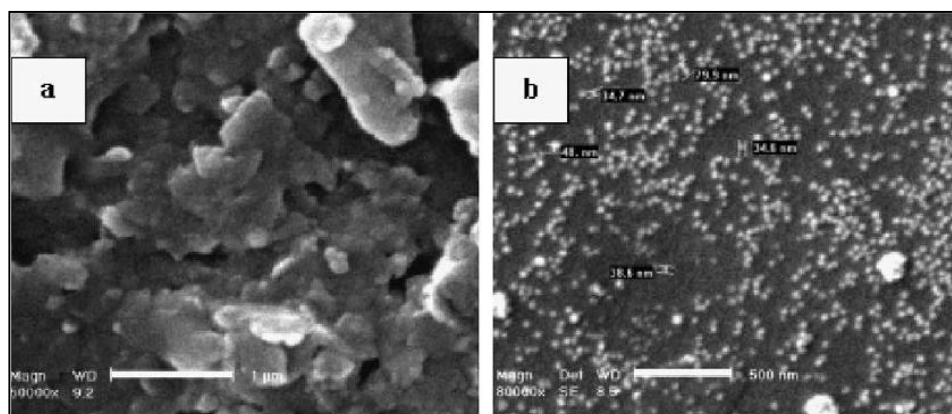


Figure I.13: La morphologie SEM du film de PANI/HCl (a), PANI/ HCl Bp = 800 mT(b).

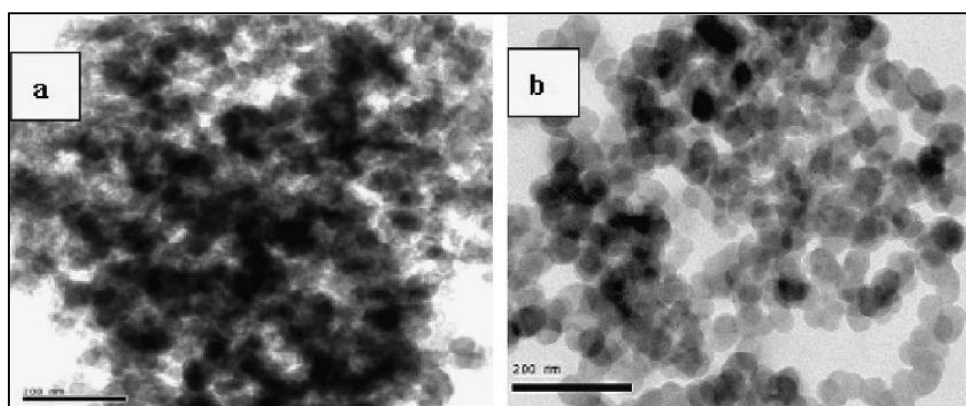


Figure I.14 : La morphologie TEM de PANI/HCl (a), PANI/HCL/Bp = 800 mT(b).

La conductivité augmente avec l'augmentation de la magnétisation au fait que lorsque la croissance de la PANI est sous l'influence du champ, les molécules réactives sont alignées. L'insertion d'ions paramagnétiques accélère considérablement le processus d'alignement avec l'augmentation de l'aimantation, c'est-à-dire que les chaînes de PANI se forment plus régulièrement et que le transfert d'électron est augmenté le long de ces chaînes, ce qui entraîne une augmentation plus importante de la conductivité [51].

Chapitre II

Matériel et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales employées pour la synthèse chimique de la polyaniline en variant les paramètres de la polymérisation interfaciale. Ce chapitre est également dédié à la description des méthodes de caractérisation des échantillons par spectroscopies FTIR et UV-VIS ainsi que la mesure de la conductivité.

II.1. Réactifs utilisés

Tableau II.01 : Liste des réactifs utilisés

Propriétés Réactifs	Formule générale	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	99.5	1,022
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,19	98	1.98
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	35	1,18
Chloroforme	CHCl ₃	119,89	99.4	1.48
Xylène	C ₈ H ₁₀	106,17	99.4	0.87
Méthanol	CH ₄ O	32,04	99.9	0.79
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	46	100	/
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	99.8	1.05
Acétone	C ₃ H ₆ O	58	99.5	0.79
Diethyl éther	C ₄ H ₁₀ O	119,89	99.5	0.71
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88,1	99.8	/
Diméthyle sulfoxyde	C ₂ H ₆ OS	78,13	99	/

II.2. Matériel utilisé

- Ampoules à décanter
- Bêchers
- Entonnoir
- Papier filtre
- Pompe à vide
- Balance
- Dispositif de magnétisme

II.3. Synthèse chimique de PANI par polymérisation interfaciale

II.3.1. Protocole expérimental

a. Préparation des solutions

L'aniline (0.1M, 0.92ml) est introduite dans une ampoule contenant 80 ml de chloroforme constituant la solution (A), une deuxième solution (B) est préparée dans une fiole en solubilisant le persulfate d'ammonium (0.1M, 2.28g) dans 100 ml d'HCL (0.2M, 1.65ml) en maintenant le rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ est égale à 1. La solution (B) est ajoutée à la solution (A).

• Préparation d'une solution d'HCL 0.2 M

On prépare une solution fille à 0.2M dans 100ml à partir de la solution mère à 12.10M, en calculant le volume à prélever (1.65ml) par la loi de dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \longrightarrow \quad V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (3)$$

C_1 : concentration de la solution mère d'HCL (M)

V_1 : volume d'HCL à prélever (ml)

C_2 : concentration de la solution fille d'HCL (M)

V_2 : volume de la solution à préparer

• Préparation d'une solution de persulfate d'ammonium à 0.1M dans une solution d'HCL à 0.2M

Dans la solution d'HCL préparée précédemment, on dissout une masse de 2.33g d'oxydant calculée par la formule suivante :

$$M=C.M.V*100/98 \quad (4)$$

Ou :

98 : Pureté du produit

m : Masse d'oxydant a peser (g)

C : Concentration de la solution à préparer (M)

M : Masse molaire de l'oxydant (g/mol)

V : Volume de la solution à préparer (ml)



Figure II.01: Préparation du milieu de synthèse

b. Synthèse chimique interfaciale

Le mélange biphasique constitué d'une phase supérieure aqueuse composée d'une solution (100ml) d'acide hydrochlorique [0.2M ; 1.65ml] contenant persulfates d'ammonium [0.1M ; 2.33g], et d'une phase inférieure organique contenant du chloroforme [80ml] et de monomère d'aniline [0.1M ; 0.92ml], est laissé au repos pendant 2h, soit le temps nécessaire pour observer la formation d'une suspension de couleur noir qui diffuse au cours du temps dans la phase organique.

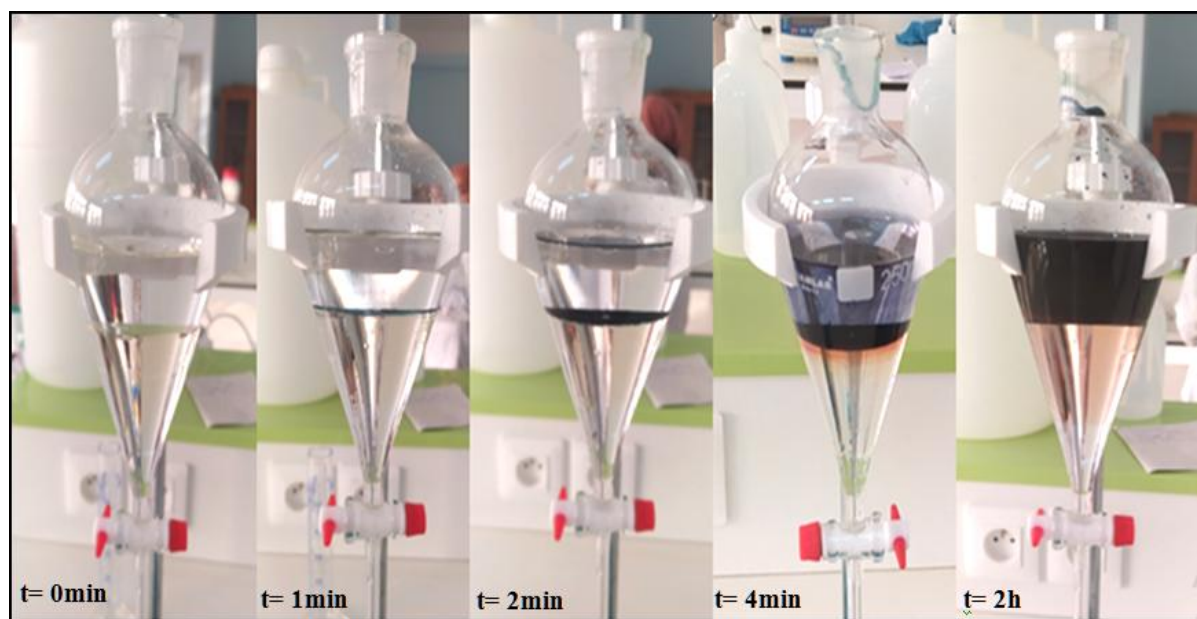


Figure II.02: *Polymérisation interfaciale de l'aniline avec le chloroforme*

c. Filtration

Après l'élimination de la phase inférieure, le produit obtenu est purifié par filtration sous vide, rincé avec l'eau distillée puis laissé à se sécher à l'air libre pendant 24h.



Figure II.03 : *Protocole de filtration*

Après description de la technique de polymérisation interfaciale, on s'est intéressé dans notre travail à l'effet de certains paramètres sur la masse de poudres de polyaniline obtenue après chaque synthèse.

II.3.2. Étude de l'influence de la variation des paramètres de synthèse

a. Temps de polymérisation

Dans cette expérience, on a varié le temps de réaction en fixant la quantité d'acide hydrochlorique [1.65ml ; 0.2M] (pour une solution de 100ml), la quantité de persulfates d'ammonium [2.33g ; 0.1M], la quantité d'aniline [0.92ml ; 0.1M] et la quantité du chloroforme [80ml] tout en respectant le rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ égale à 1.

Tableau II.02: *Variation du temps de polymérisation*

N° d'essai	1	2	3
Temps (h)	1	2	4

b. Rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$

En fixant le temps [2h], la quantité de l'acide hydrochlorique [1.65ml ; 0.2M] (pour un volume de 100ml) et du chloroforme [80ml], on a varié le rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ en fixant la quantité de l'aniline [0.92ml ; 0.1M] et variant la quantité du persulfate d'ammonium calculée par les formules suivantes :

Pour un rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}} = 1.25$ on a :

$$n_{\text{oxydant}} = n_{\text{aniline}} / 1.25 \longrightarrow n_{\text{oxydant}} = 0.01 / 1.25 \longrightarrow n_{\text{oxydant}} = 0.008 \text{ mol} \quad (5)$$

Ainsi :

$$n = \frac{m}{M} \longrightarrow m = n.M \longrightarrow m = 0.008 * 228.19 * 100 / 98 \longrightarrow m = 1.86 \text{ g} \quad (6)$$

Tableau II.03: Variation du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$

N° d'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n_{oxydant} (mol)	0.005	0.006	0.007	0.008	0.01	0.0125	0.015	0.0175	0.02
m_{oxydant} (g)	1.16	1.39	1.63	1.86	2.33	2.91	3.49	4.07	4.65
n_{aniline}/n_{oxydant}	2	1.75	1.5	1.25	1	0.8	0.7	0.6	0.5

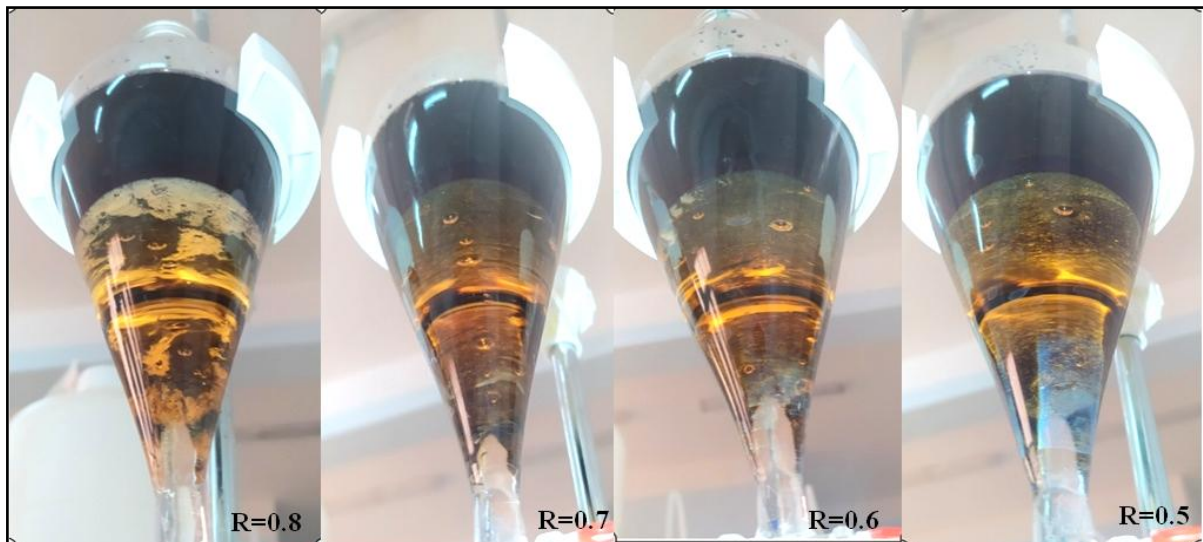


Figure II.04: Vue de l'interface de polymérisation pour différents rapports

c. Concentration en acide

On a varié la concentration en acide hydrochlorique en fixant le temps [2h], (pour un volume de 100ml), la quantité d'aniline [0.92ml ; 0.1M], persulfates d'ammonium [2.33g ;

0.1M] ($n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}} = 1$) et du chloroforme [80ml]. Les concentrations d'acide sont calculées par la loi de dilution.

On a pour une concentration de 0.5 M :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \longrightarrow \quad V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (7)$$

$$V_1 = \frac{0.5 \cdot 100}{12.10} \quad \longrightarrow \quad V_1 = 4.13 \text{ ml}$$

Tableau II.04: *Variation de la concentration en acide*

N° d'essai	1	2	3	4	5
C (M)	0.2	0.5	1	1.5	2
V (ml)	1.65	4.13	8.26	12.4	16.59

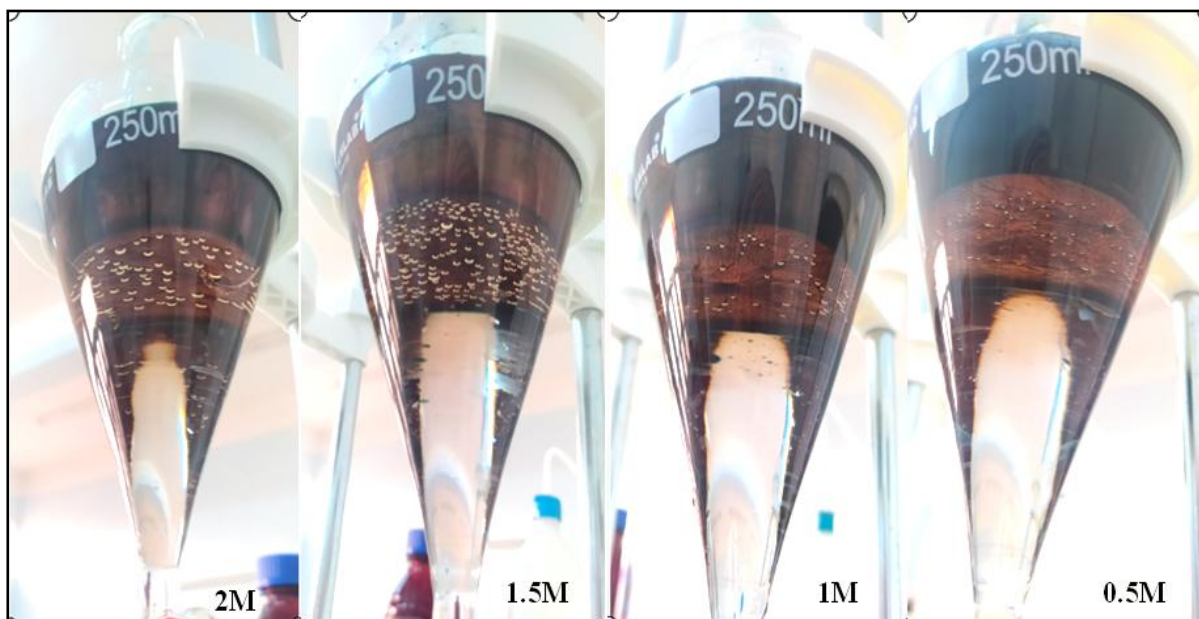


Figure II.05: *Vue interfaciale de la polymérisation en variant la concentration de HCL.*

d. Phase organique

Dans ce cas on a gardé le rapport ($n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}} = 1$), le temps de synthèse (2h) et la quantité d'acide hydrochlorique [1.65ml ; 0.2M] (pour un volume de 100ml) et on a remplacé le chloroforme de la phase organique par le xylène [30ml].

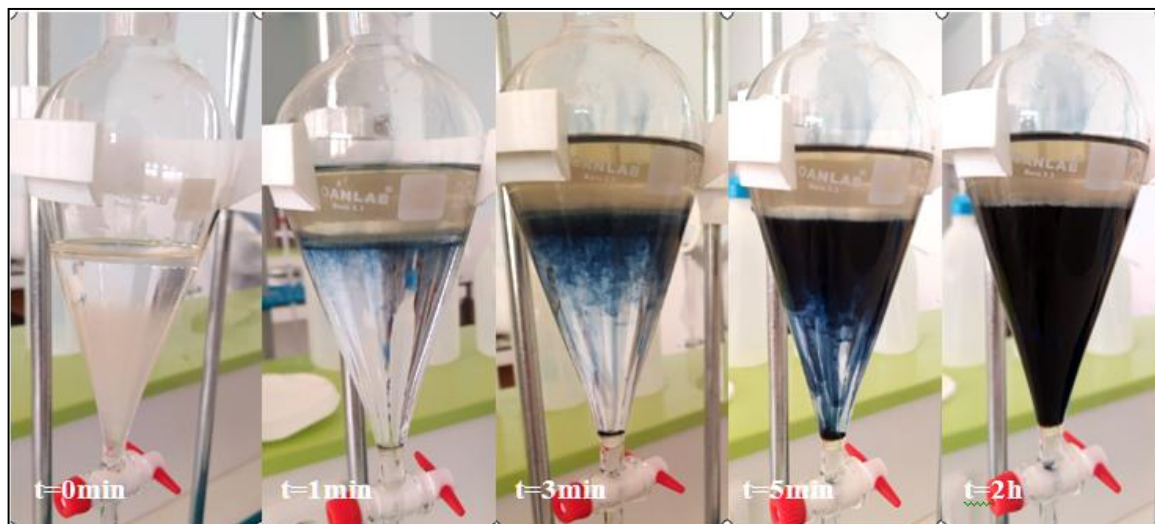


Figure II.06 : Polymérisation interfaciale de l'aniline avec le xylène

II.4. Synthèse de PANI par polymérisation interfaciale sous champ magnétique

a) Mode opératoire

En utilisant les mêmes solutions préparées précédemment, on introduit un bécher contenant le mélange biphasique (solution de 50ml) dans le dispositif représenté dans la figure II.07 composé d'un générateur de courant, un multimètre et une bobine.

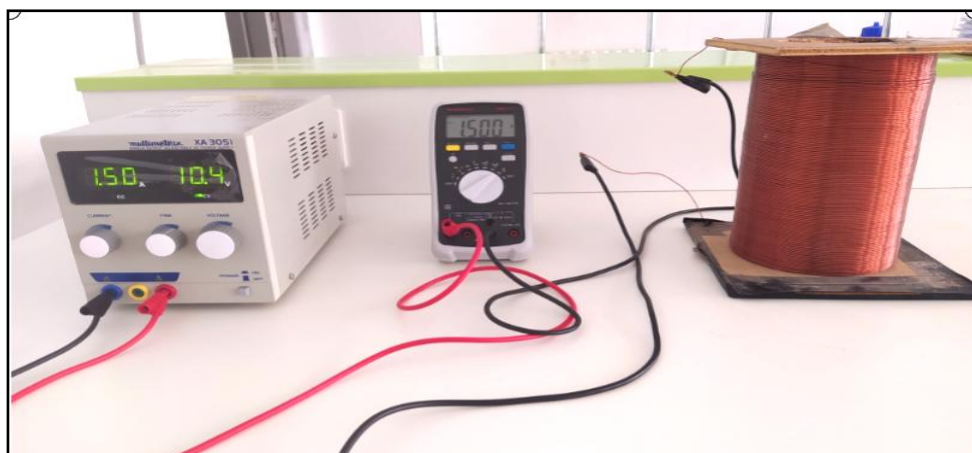


Figure II.07: Dispositif de création de champ magnétique

b) Influence de la variation de l'intensité de courant sur la synthèse

Pour cette étude, on a fixé le temps de synthèse [2h], la quantité de l'acide hydrochlorique [0.8ml;0.2M] (pour une solution de 50ml), la quantité d'aniline [0.46ml ; 0.1M], la quantité de persulfates d'ammonium [1.16g ; 0.1M] ($n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}} = 1$) et du chloroforme [30ml] et on a varié l'intensité de courant qui traverse le solénoïde.

Tableau II.05: *Variation de l'intensité de courant*

N° d'essai	1	2	3	4	5
I (A)	0	0.5	1	1.5	2

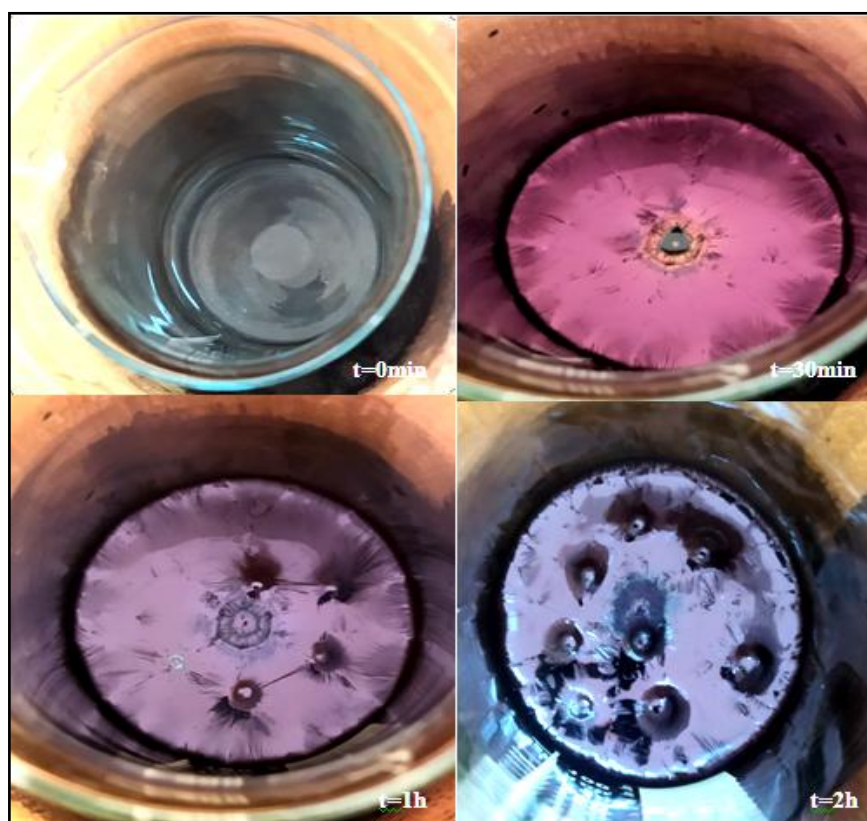


Figure II.08: *Vue interfaciale de polymérisation de l'aniline sous le champ magnétique*

II.5. Techniques de caractérisation

Dans tout un travail expérimental, le bon choix de l'instrumentation est considéré comme étant une étape cruciale. Ainsi pour notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), la spectrophotométrie UV visible et la mesure de la conductivité.

II.5.1. Solubilité de la poudre de PANI

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans leurs états dopés. La PANI est aussi insoluble dans la majorité des solvants organiques communs, ceci est dû d'une part, à la rigidité de ses chaînes et aux interactions inter-chaînes, et à son entropie, défavorables à la dissolution. Pourtant, l'EB non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyle-2-pyrrolidine (NMP), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) [52].

Pour étudier la solubilité de la PANI, on a essayé plusieurs solvants organiques : l'acétone, l'éthanol, le méthanol, l'acide acétique, le diéthyl-éther, le 1-4-dioxane et le DMS. Afin d'identifier le meilleur solvant, on ajouté 10 mg d'échantillon à 10ml de solvant, sous agitation pendant 20min, cette solution est ensuite filtrée sur papier filtre. Après 24h de séchage à température ambiante, on pèse le papier après filtration pour calculer la solubilité par la formule suivante :

$$S = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

Ou :

Δm : différence de masse entre papier vide et papier contenant l'échantillon filtré

m_0 : masse initiale d'échantillon



Figure II.09: Étude de la solubilité

II.5.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : *Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [53].

Les spectres FTIR de la poudre de polyaniline ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre *JASCO FT-IR-4200* dans un domaine allant de 1000 à 4000 cm^{-1} .

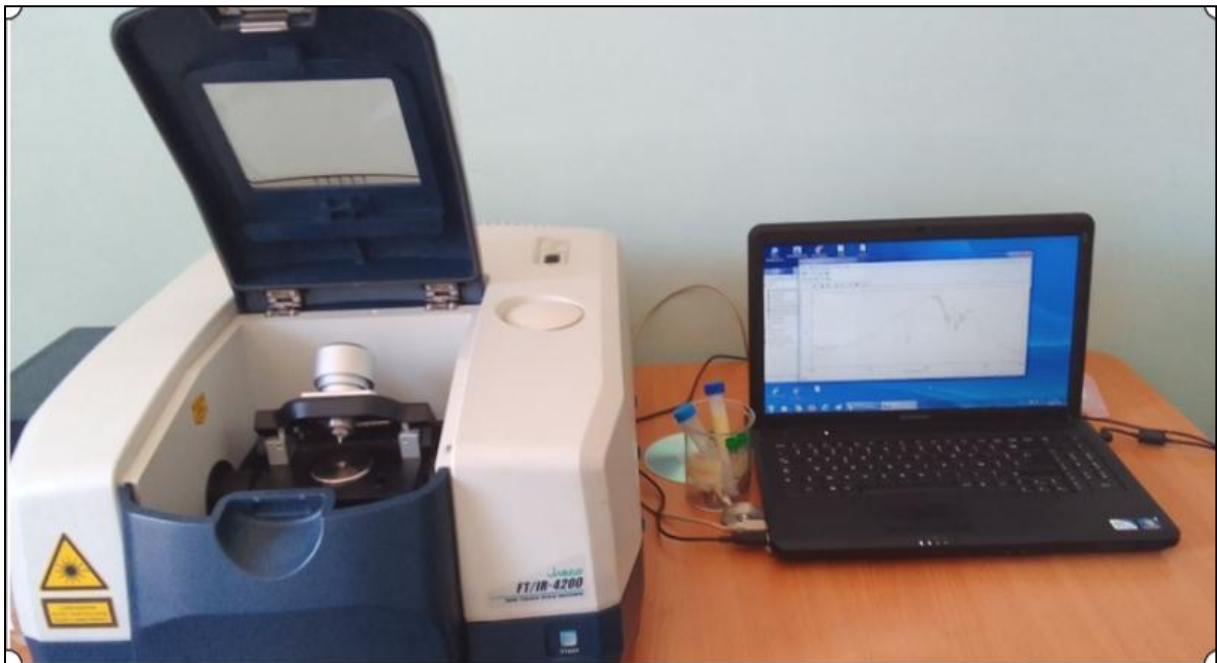


Figure II.10: Spectromètre *JASCO FT-IR-4200*

- **Principe du FTIR**

Le spectromètre (FTIR) est constitué de deux compartiments interconnectés : Le banc optique et le compartiment de l'ordinateur. Le banc optique contient : une source, un interféromètre et un détecteur. La figure II.10 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique [53].

II.5.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre état d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique, il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption [53].



Figure II.11: Spectrophotomètre UV-VIS- JENWAY 6850

Le spectre UV-visible a été enregistré dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, à double faisceau «JENWAY 6850» dans le domaine 200 -800 nm, relié à un micro-ordinateur version vision 32 qui donne directement les densités optiques.

- **Principe de la technique**

Un spectre UV visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quant énergétique absorbé.

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et à l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de *BEER-LAMBERT* [53] :

$$I = I_0 \exp(-K.L.C) \quad (9)$$

Où

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

C : concentration molaire de la solution en mol/dm³

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

La transmission T :

$$T = I_0 / I \text{ (exprimé en pourcentage)}. \quad (10)$$

L'absorbance A:

$$A = \log (I_0 / I) = K.L.C. \quad (11)$$

II.5.4. Mesure de la conductivité électrique

Par les techniques de caractérisations électriques, nous avons accès à des grandeurs physiques moyennes sur l'ensemble des échantillons sondés. Ces techniques permettent de déterminer les propriétés électriques globales de nos échantillons. A cet effet, nous avons effectué la mesure de la conductivité électrique des échantillons de la PANI [54].

Chapitre II : *Matériel et méthodes*

Pour notre échantillon, on a utilisé une technique de mesure de la conductivité électrique développée par le professeur Mr *S.Bensaid* au niveau du laboratoire de recherche matériaux et développement durable-énergie et systèmes électriques et électroniques.



Figure II.12: *Préparation d'échantillons pour la mesure de la conductivité électrique.*

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

L'objet du présent chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous présenterons d'abord les différents résultats de la variation des paramètres de synthèse par polymérisation interfaciale de PANI y compris le temps, le rapport monomère/oxydant, la concentration d'acide, la phase organique et enfin l'intensité du courant dans le cas du magnétisme. Par la suite, nous évoquerons l'étude de la solubilité du PANI dont le but est de trouver le meilleur solvant. Afin de déterminer les propriétés optiques et structurales de PANI et étudier l'influence du champ magnétique sur sa synthèse, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées telle que : la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie (UV-visible) et la mesure de la conductivité.

III.1. L'influence de la variation des paramètres de synthèse

a) Temps de polymérisation

Dans cet essai, la variation du temps de synthèse a influencé sur la masse de PANI récupérée. Les résultats figurent dans le tableau III.01 :

Tableau III.01: Résultats de la variation du temps de synthèse

Paramètres	HCL	C ₆ H ₅ NH ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	CHCL ₃	n _{aniline} /n _{oxydant}	t	m _{Polyaniline}
N° d'essai							
	C=0.2M	C=0.1M	C=0.1M				
1	v=1.65ml	n=0.01mol	n=0.01mol	80ml	1	1h	0.46g
	V= 100ml	v=0.92ml	m=2.33g				
2	//	//	//	//	//	2h	0.44g
3	//	//	//	//	//	4h	0.41g

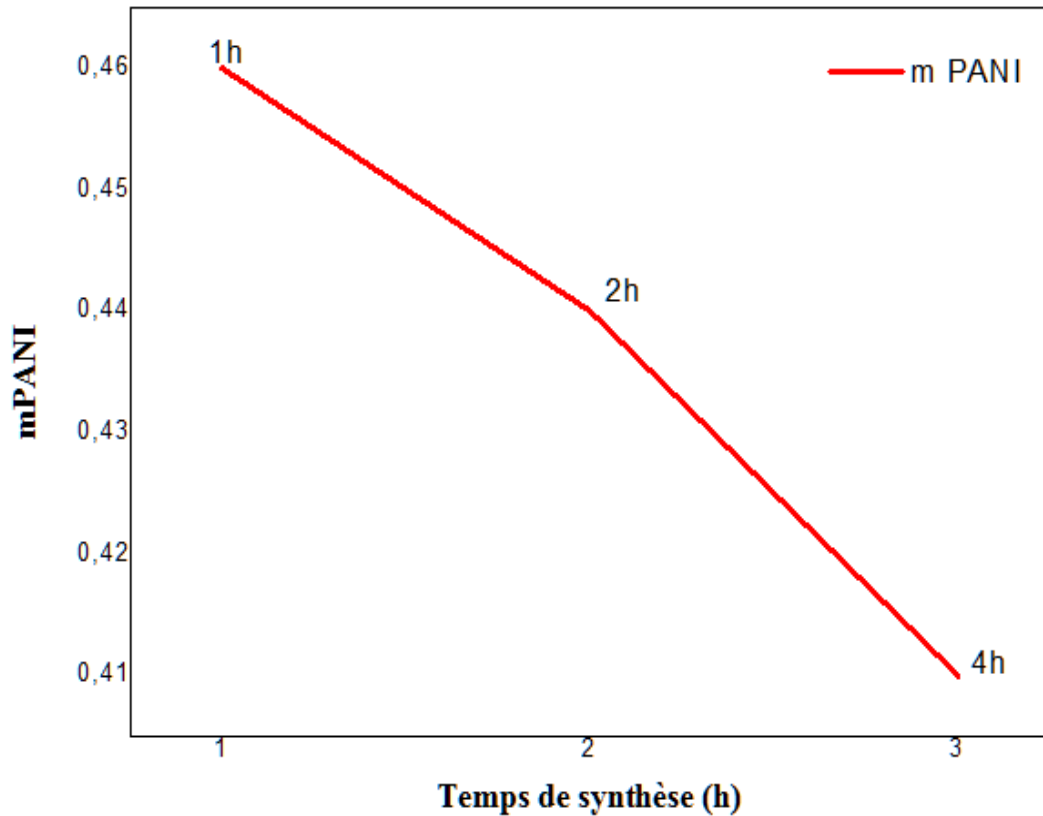


Figure III.01 : Masse de PANI en fonction du temps de synthèse

Ces résultats montrent que le temps nécessaire pour la synthèse de l'aniline par polymérisation interfaciale est 1h, au-delà, on remarque que la masse de la poudre de PANI récupérée diminue, ceci est peut être du au fait qu'après 1h de synthèse la phase aqueuse contenant la PANI diffuse au fur et à mesure dans la phase organique ce qui entraîne des pertes en masse de PANI.

b) Rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$

En variant le rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ de 0.5 jusqu'à 2, la masse de PANI récupérée a changé comme indiqué dans le tableau III.02.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.02: Résultats de la variation du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ pendant 2h.

Paramètres N° d'essai	HCL	C ₆ H ₅ NH ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	CHCL ₃	n _{ani} /n _{oxy}	t	mPolyaniline
1	C=0.2M	C=0.1M	C=0.05M				
	v=1.65ml V= 100ml	n=0.01mol v=0.92ml	n=0.005mol m=1.16g	80ml	2	2h	0.36g
2	//	//	C=0.06M n=0.006mol m=1.39g	//	1.75	//	0.49g
3	//	//	C=0.07M n=0.007mol m=1.63g	//	1.5	//	0.34g
4	//	//	C=0.08M n=0.008mol m=1.86g	//	1.25	//	0.32g
5	//	//	C=0.1M n=0.01mol m=2.33g	//	1	2h	0.44g
6	//	//	C=0.125M n=0.0125mol m=2.91g	//	0.8	//	0.35g
7	//	//	C=0.15M n=0.015mol m=3.49g	//	0.7	//	0.5g
8	//	//	C=0.175M n=0.0175mol m=4.07g	//	0.6	//	0.78g
9	//	//	C=0.2M n=0.02mol m=4.65g	//	0.5	//	0.77g

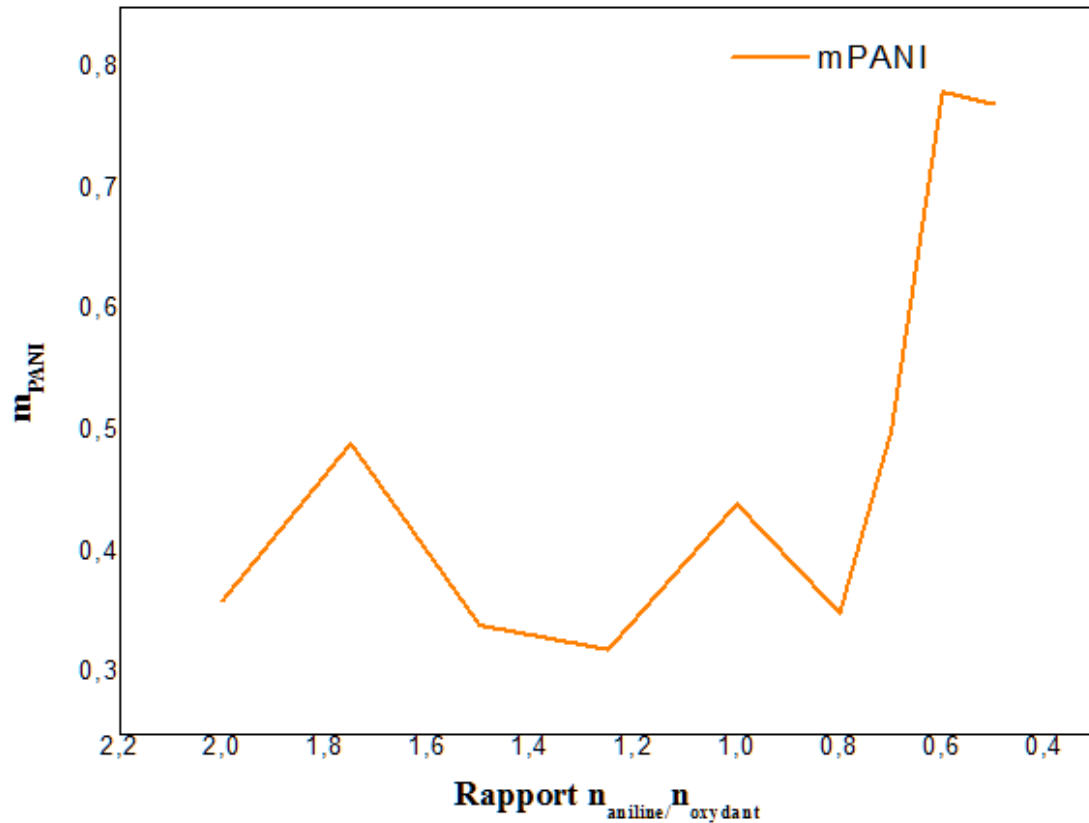


Figure III.02 : Masse de PANI en fonction du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$.

D'après les valeurs illustrées ci-dessus, on remarque que la masse de PANI diminue en fonction de l'augmentation du rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$, cela peut être expliqué par l'effet de l'agent oxydant qui ; quand il est en excès, l'aniline est oxydé davantage ce qui favorise la réaction de polymérisation et on produit une masse importante de poudre de polymère. Cependant la présence de l'aniline en excès n'a aucun effet sur la masse de la poudre de PANI obtenue, car les sites oxydés sont réduits.

Ces résultats peuvent suggérer une conductivité élevée de ce matériau, de fait que, la structure plus cristalline favorise le mouvement des porteurs de charge le long de la chaîne principale et la courte distance inter-chaînes permet le saut des électrons entre deux chaînes voisines [55].

c) Concentration en acide

La variation de la concentration en acide hydrochlorique a influencé également sur la masse de PANI récupérée. Les résultats figurent dans le tableau III.03.

Tableau III.03: Résultats de la variation de la concentration d'acide

Paramètres	HCL	C ₆ H ₅ NH ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	CHCL ₃	n _{aniline} /n _{oxydant}	t	m _{Polyaniline}
N° d'essai							
1	C=0.2M v=1.65ml V= 100ml	C=0.1M n=0.01mol v=0.92ml	C=0.1M n=0.01mol m=2.33g	80ml	1	4h	0.44g
2	C=0.5M v=4.13ml V= 100ml	//	//	//	//	//	0.55g
3	C=1M v=8.26ml V= 100ml	//	//	//	//	//	0.58g
4	C=1.5M v=12.4ml V= 100ml	//	//	//	//	//	0.51g
5	C=2M v=16.59ml V= 100ml	//	//	//	//	//	0.53g

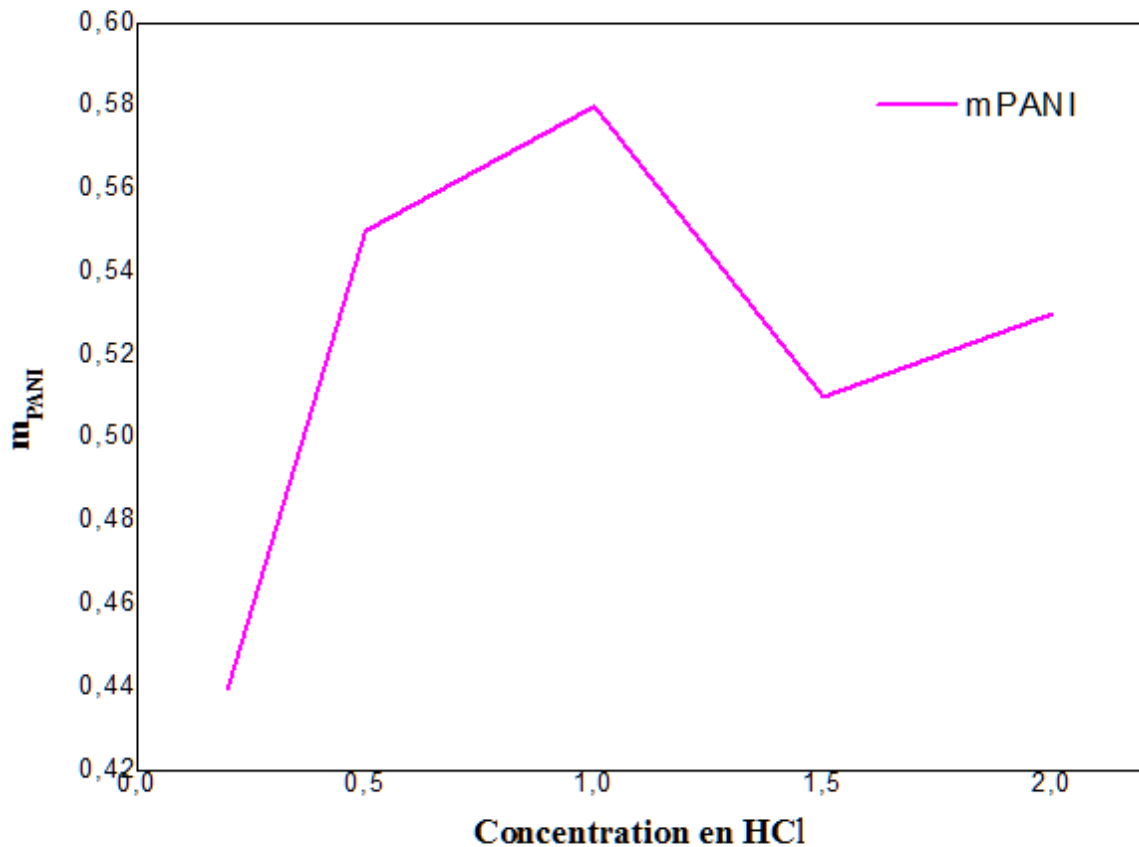


Figure III.03 : Masse de PANI en fonction de la concentration d'acide.

Sur la base des résultats ci-dessus, on peut conclure que la présence de HCl est nécessaire pour déclencher le processus de polymérisation chimique et le dopage de la polyaniline, plus la concentration en acide augmente plus la masse de la poudre de PANI augmente ; cela s'explique probablement par l'augmentation du degré de protonation qui provoque un gêne stérique, influençant la vibration des cycles benzénoïdes et quinoïdes [56].

Les investigations ci-dessus nous conduisent à conclure que les conditions optimales devraient être $[\text{HCl}] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{APS}] = 0,1 \text{ M}$ et $[\text{APS}]/[\text{ANI}] = 1$, c'est-à-dire $[\text{ANI}] = 0,1 \text{ M}$.

d) Phase organique

Plusieurs solvants peuvent être utilisés dans la phase organique comme le chloroforme, le xylène et le toluène. Afin d'étudier l'effet de la nature de la phase organique sur polymérisation interfaciale de l'aniline, le chloroforme a été remplacé par le xylène. Les résultats figurent dans le tableau III.04.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.04: Résultats de la variation de la nature de la phase organique

Paramètres	HCL	C ₆ H ₅ NH ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	C ₈ H ₁₀	n _{aniline} /n _{oxydant}	t	m _{Polyaniline}
N° d'essai							
1	C=0.2M v=1.65ml V= 100ml	C=0.1M n=0.01mol v=0.92ml	C=0.1M n=0.01mol m=2.38g	80ml	1	2h	0.71g
2		//	//	//	//	//	0.75g

En comparant ces résultats à ceux obtenus en utilisant le chloroforme avec un rapport n_{aniline}/n_{oxydant} égale à 1 pendant 2h, on trouve que le rendement de la synthèse avec le xylène dans la phase organique est mieux que celle avec le chloroforme, ceci peut être dû au fait que ; contrairement au chloroforme ; le xylène se situe en dessus de la phase aqueuse site de réaction de polymérisation, ce qui empêche la propagation de polymère dans la phase organique .

e) L'intensité du champ magnétique

La variation de l'intensité du champ magnétique a influencé sur la masse de PANI récupérée. Les résultats figurent dans le tableau suivant.

Tableau II.05: Résultats de la variation de l'intensité du champ magnétique en utilisant CHCl₃

Paramètres	HCL	C ₆ H ₅ NH ₂	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	CHCl ₃	n _{ani} /n _{oxy}	I	t	m _{Polyaniline}
N° d'essai								
1	C=0.2M v=0.82m V= 50ml	C=0.1M n=0.01mol v=0.46ml	C=0.1M n=0.01mol m=1.16g	30ml	1	0 A	2h	0.13g
2	//	//	//	//	//	0.5A	//	0.28g
3	//	//	//	//	//	1 A	//	0.41g
4	//	//	//	//	//	1.5A	//	0.52g
5	//	//	//	//	//	2A	//	0.53g

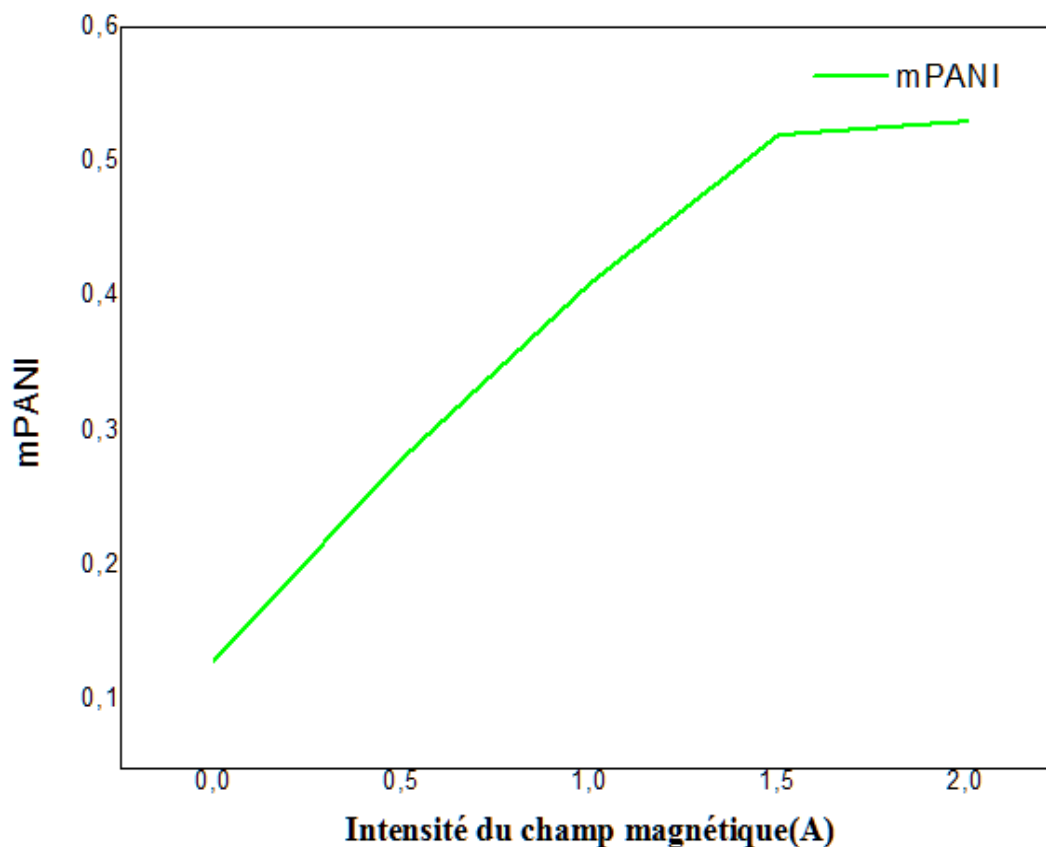


Figure III.04 : Masse de PANI en fonction de l'intensité du champ magnétique en utilisant $CHCl_3$

A partir des résultats ci-dessus, on peut déduire que la présence du champ magnétique influe sur l'évolution du procédé de la polymérisation interfaciale de la polyaniline et améliore le rendement de la synthèse. Le champ magnétique favorise la formation de sites de nucléation pour permettre l'initiation et la propagation de la réaction du polymère.

f) Comparaison entre les résultats des deux solvants C_8H_{10} et $CHCl_3$

- Sans magnétisme

Tableau III.06: Résultats de la variation de la phase organique

Paramètres	HCL	$C_6H_5NH_2$	$(NH_4)S_2O_8$	Solvant	$n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$	t	mPolyaniline
N° d'essai							
1	C=0.2M v=0.82ml V= 50ml	C=0.1M n=0.01mol v=0.46ml	C=0.1M n=0.01mol m=1.16g	$CHCl_3$	1	2h	0.44g
2	//	//	//	C_8H_{10}	//	//	0.73g

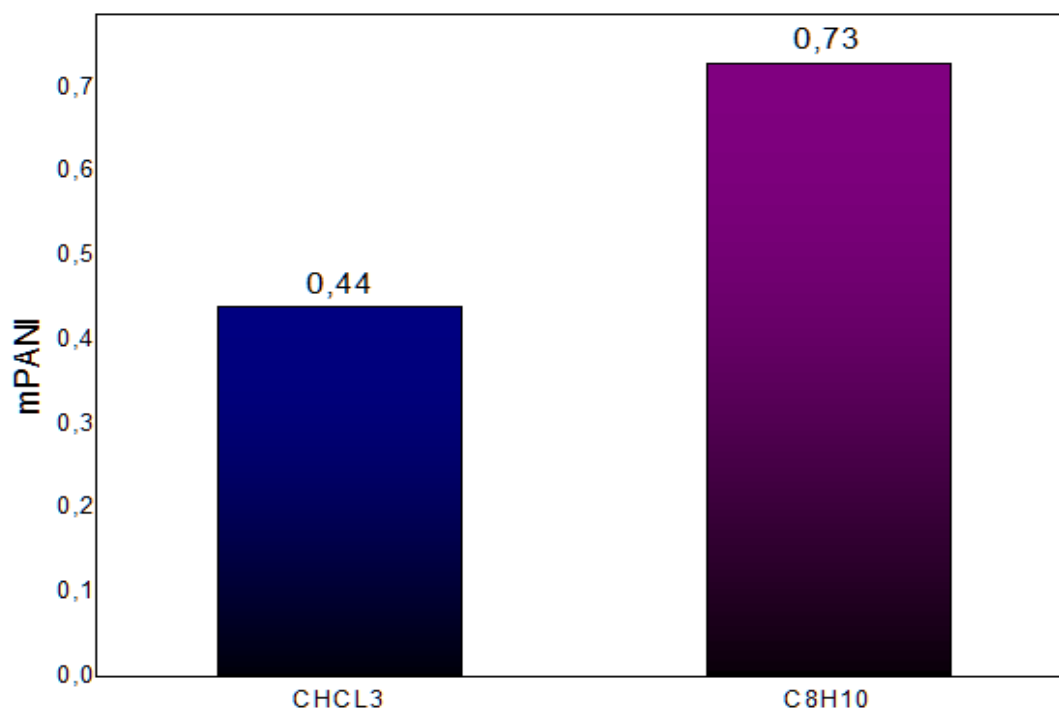


Figure III.05 : Masse de PANI en utilisant CHCl_3 et C_8H_{10} dans la phase organique sans magnétisme

- Sous magnétisme

Tableau III.07: Résultats de la variation de la phase organique sous magnétisme

Paramètres	HCL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Solvant	$n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxyd}}$	I	t	$m_{\text{Polyaniline}}$
N° d'essai	ant							
1	C=0.2M v=0.82ml V= 50ml	C=0.1M n=0.01mol v=0.46ml	C=0.1M n=0.01mol m=1.16g	CHCl_3	1	2A	2h	0.53g
2	//	//	//	C_8H_{10}	//	//	//	0.32g

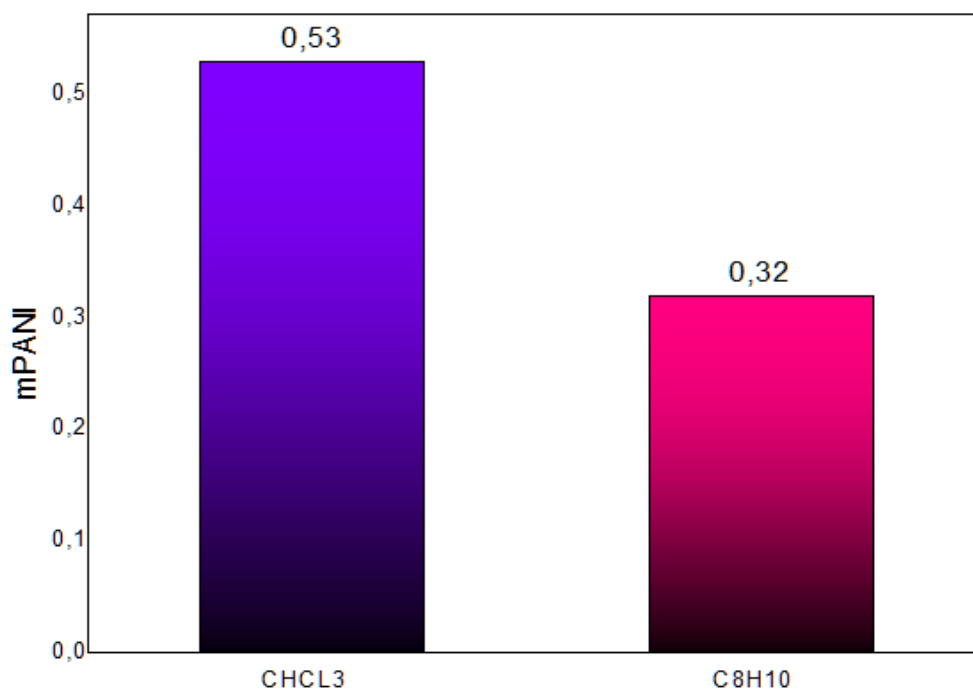


Figure III.06 : Masse de PANI en utilisant CHCl₃ et C₈H₁₀ dans la phase organique sous magnétisme (2A)

En analysant la figure III.05 et la figure III.06, on remarque que le rendement de la polymérisation interfaciale de la polyaniline en utilisant le xylène dans la phase organique en absence du champ magnétique, est meilleur. Par contre, en présence du champ magnétique, le rendement de la synthèse de PANI avec le chloroforme est supérieur à celui de la même synthèse avec le xylène. Ceci peut être dû à la différence entre la densité de la phase organique et celle de la phase aqueuse ainsi qu'au sens d'écoulement du magnétisme.

III.2. Caractérisation de la PANI

III.2.1. Solubilité

L'étude de la solubilité de la poudre de PANI dans différents solvants organiques a donné les résultats suivants :

Tableau III.08: Résultats de la solubilité de PANI

Solvant	m_i (g)	m_f (g)	Δm	S%
Diethyl éther	0.84	0.8468	0.0068	45
Acétone	0.84	0.8497	0.0097	35
Acide acétique	0.85	0.8535	0.0035	21
Éthanol	0.84	0.8445	0.0045	25
Méthanol	0.83	0.8321	0.0421	28
1,4-Dioxane	0.83	0.8325	0.0425	68
DMS	0.85	0.8528	0.0028	97

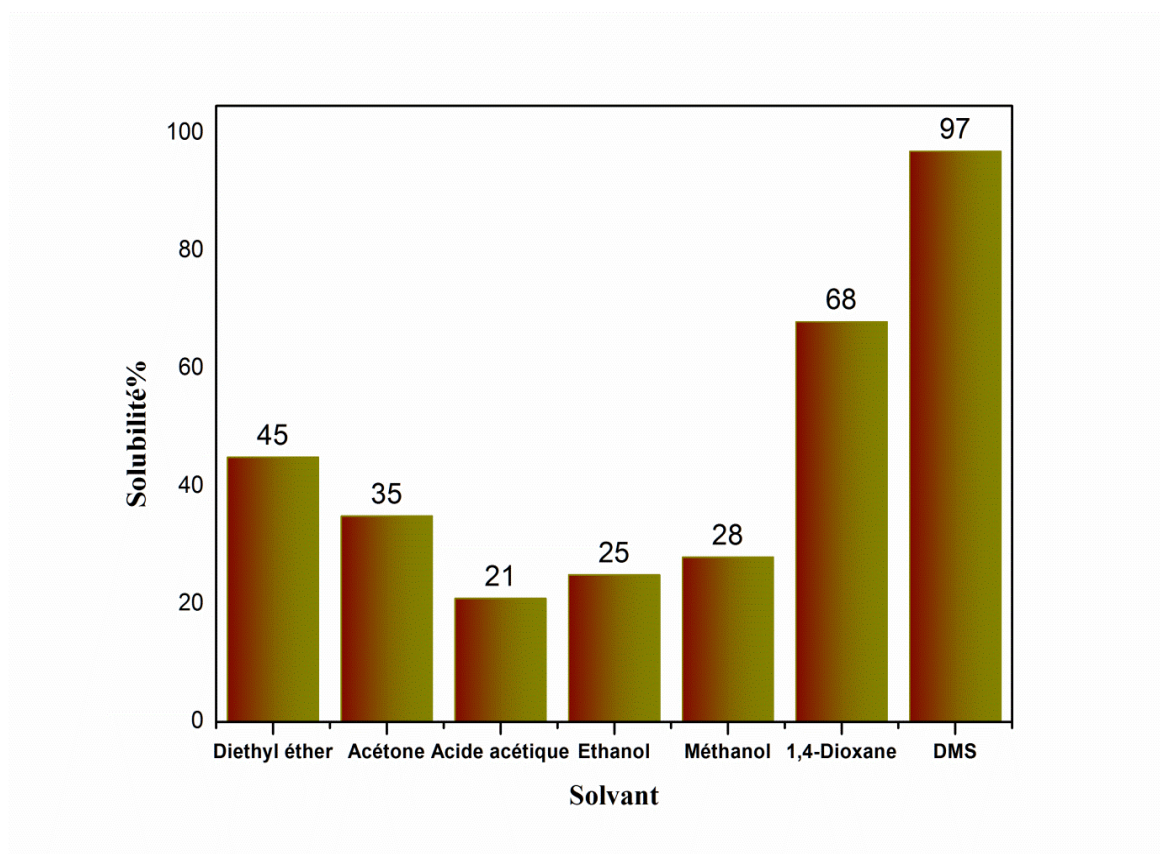


Figure III.07: Solubilité de la poudre de PANI par différents solvants

D'après les résultats obtenus, on remarque que le diméthylsulfoxyde DMS offre une meilleure solubilité de la poudre de PANI grâce à sa polarité puissante. Il est très utile pour la spectroscopie UV-vis, encore une fois en raison de sa grande capacité à résoudre une grande variété d'analyses et pour ses propriétés de solubilisation des composés organiques.

III.2.1. Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des bandes d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation.

La polyaniline dans sa forme totalement réduite (LEB), présente seulement une bande d'absorption à 360 nm assigné à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère. La forme semi-oxydée (EB) montre une bande ($\pi - \pi^*$) similaire à 327 nm, et une seconde bande à 440 nm attribuée à la délocalisation des électrons de N et π à différents niveaux d'énergie [57].

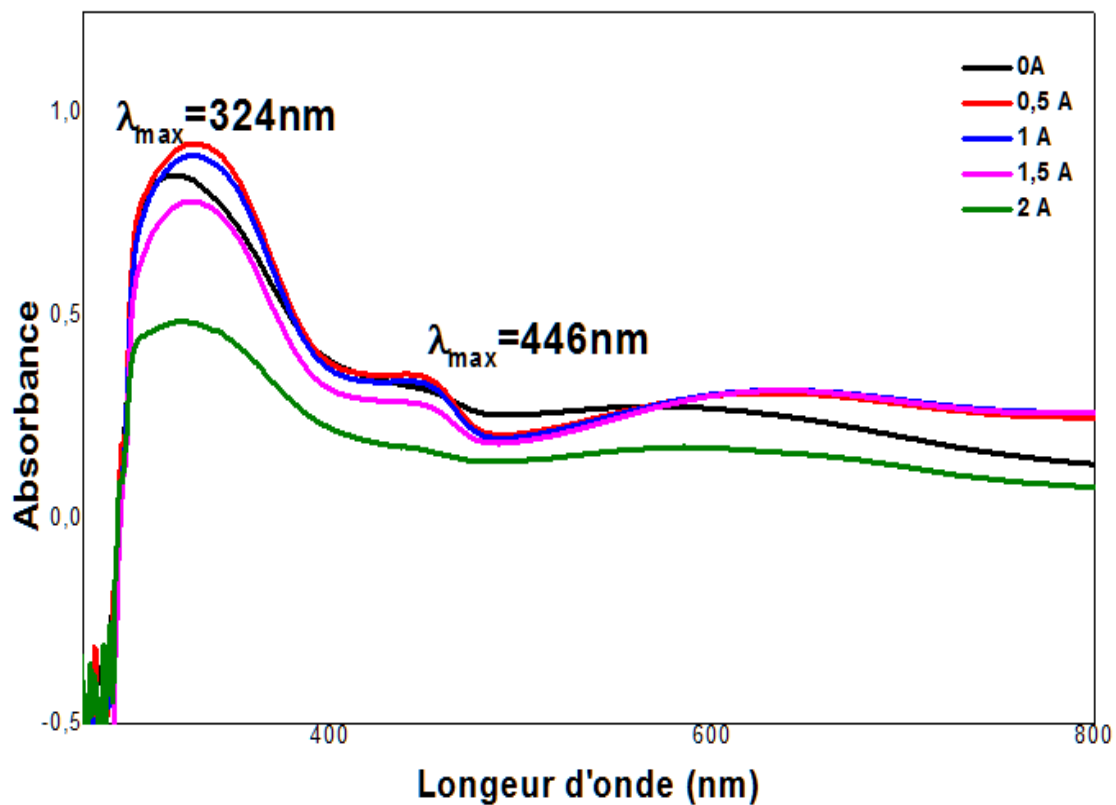


Figure III.08: Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisée par CHCl₃ sous magnétisme (de 0,5A jusqu'à 2A)

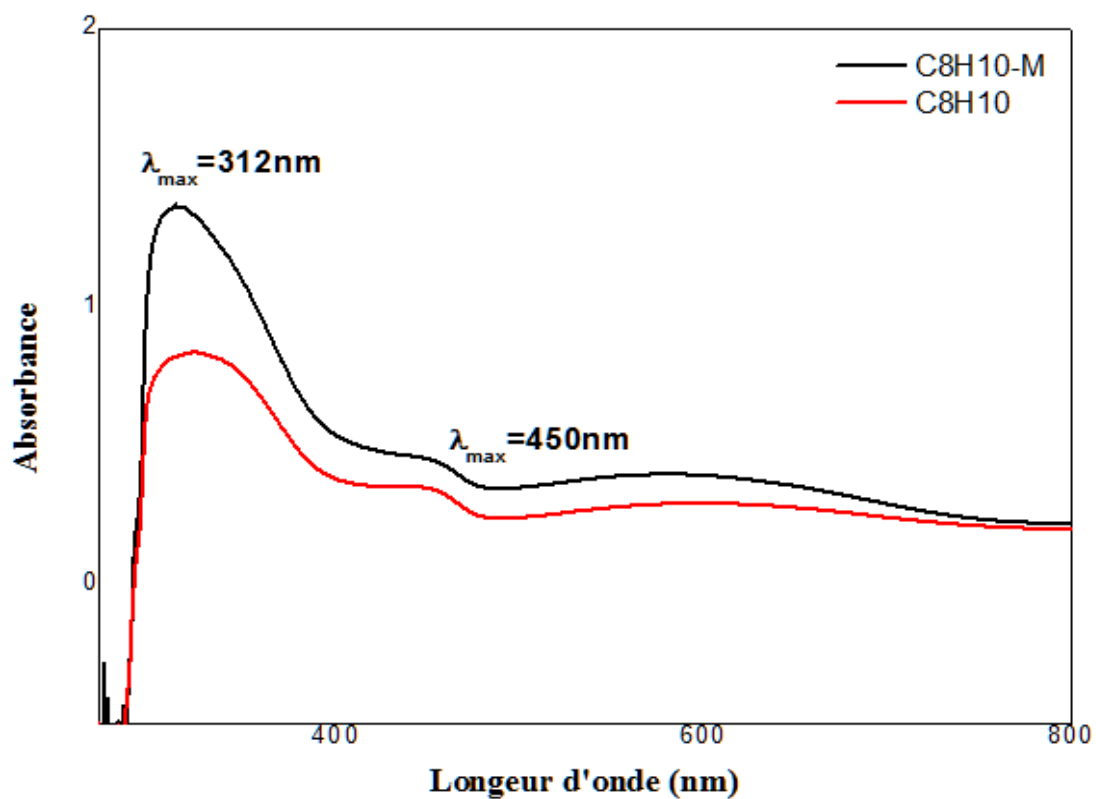


Figure III.09: Spectres UV-vis des poudres de PANI synthétisé C_8H_{10} sans et sous magnétisme de 2A d'intensité.

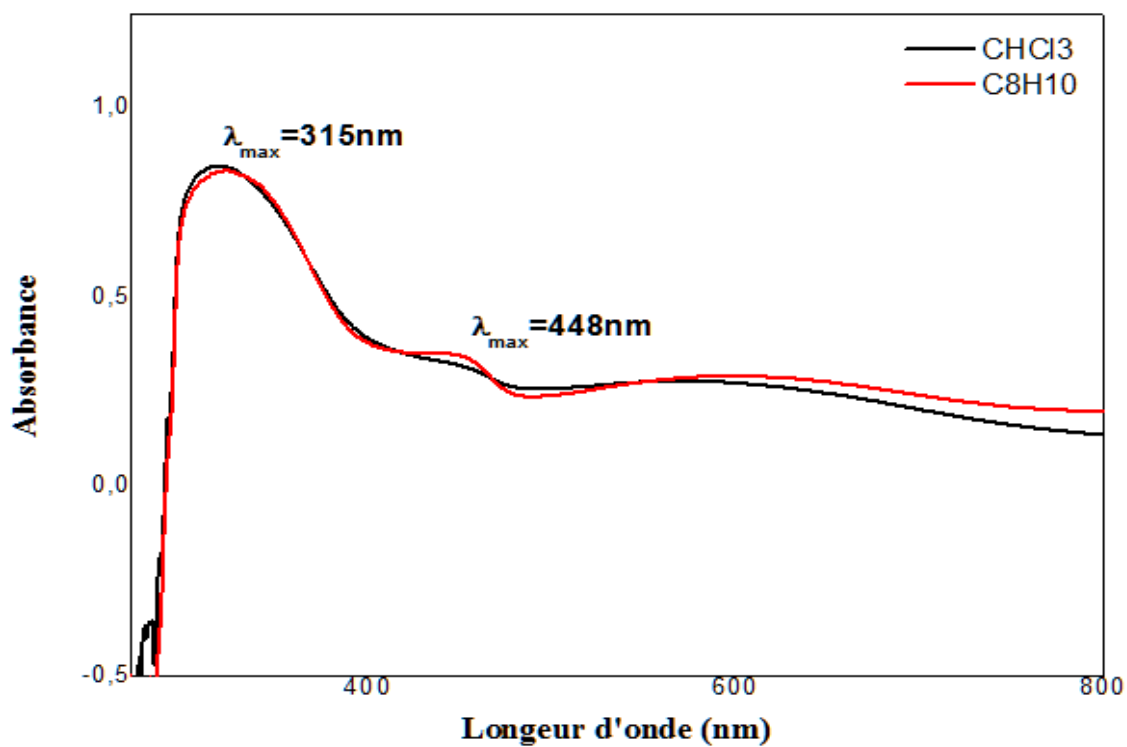


Figure III.10 : Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisé par $CHCl_3$ et C_8H_{10}

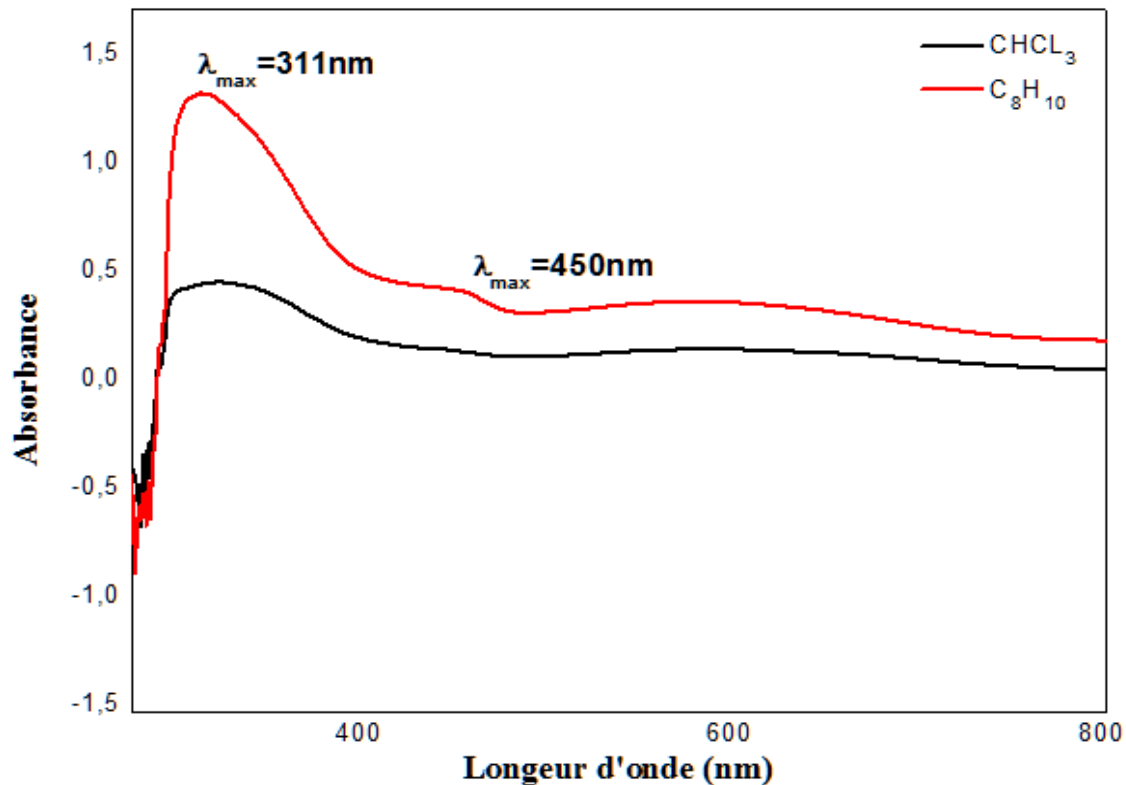


Figure III.11 : Spectres UV-VIS des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10} sous magnétisme d'intensité de 2A.

Les figures ci-dessus représentent les spectres UV-vis des poudres de PANI synthétisée par CHCl_3 sans et sous magnétisme (figure III.08), PANI synthétisée par C_8H_{10} sans et sous magnétisme (figure III.09) et PANI synthétisée par différents solvants dans la phase organique CHCl_3 et C_8H_{10} sans magnétisme (figure III.10) et sous magnétisme (figure III.11). L'analyse a été réalisée dans un solvant organique le diméthylsulfoxyde DMSO et dans un domaine entre 200-800 nm. On remarque l'existence des bandes d'absorption à 325 nm et à 312 nm ces bandes ont été assignées comme transition $\pi\text{-}\pi^*$ des anneaux benzénoides et d'autres bandes à 440 nm dues au polaron- π^* .

Les spectres UV-visible obtenus pour les poudres PANI synthétisée sous magnétisme (0.5A-1A-1.5A-1.5A-2A) montrent qu'elle absorbe moins la lumière dans le visible que PANI synthétisé sans magnétisme et que la poudre de PANI synthétisée avec xylène absorbe plus la lumière que celle synthétisée avec chloroforme. La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet du magnétisme sur les propriétés optiques des matériaux.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les polymères synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge afin d'extraire les bandes d'absorption caractéristiques de chaque polymère, pour les identifier d'une part et pouvoir les comparer d'autre part. Les spectres des poudres de PANI obtenues par PI sans et sous magnétisme en utilisant chloroforme comme phase organique, PI en utilisant deux solvants comme phase organique (chloroforme et xylène), PI sans et sous magnétisme en utilisant le xylène comme phase organique sont respectivement présentés dans les figures ci-après :

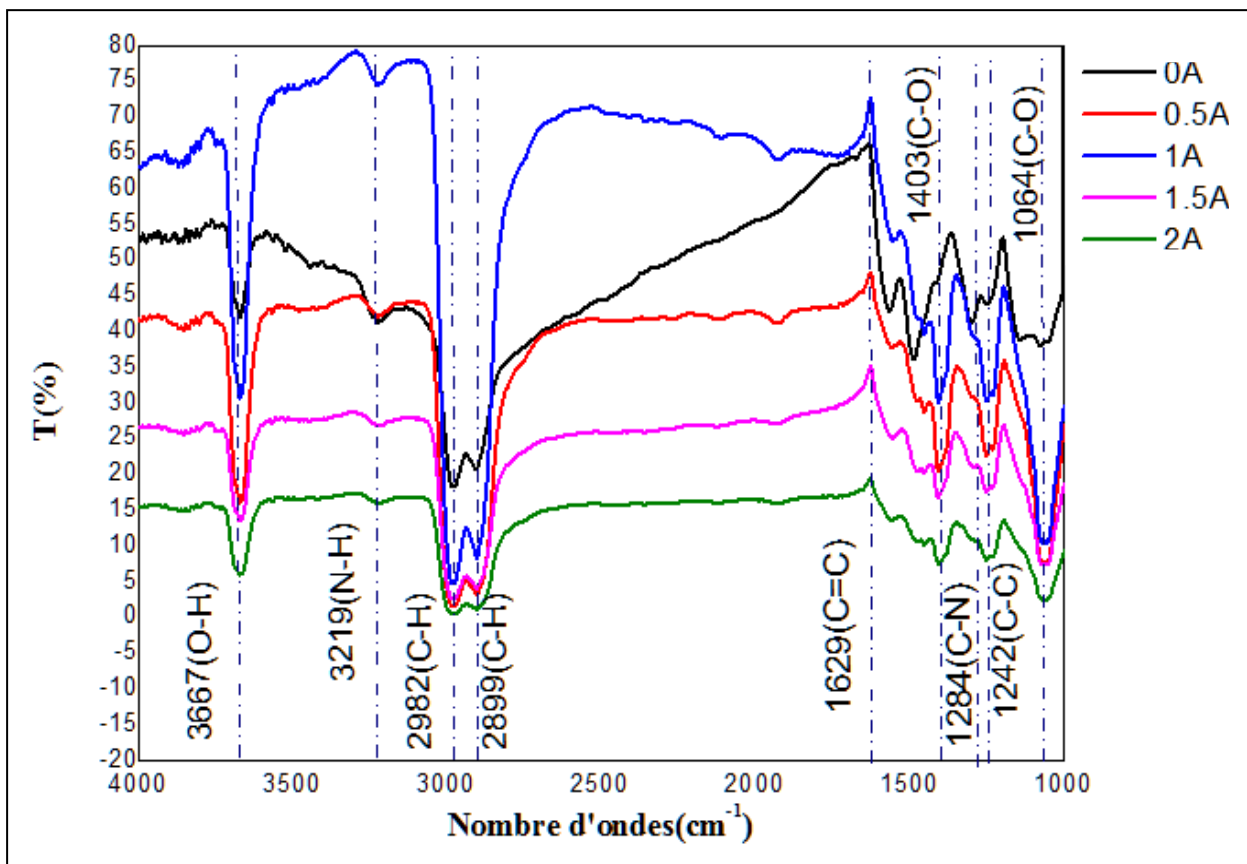


Figure III.12 : Spectres FTIR des poudres de PANI synthétisée par CHCl_3 sous magnétisme (de 0,5A jusqu'à 2A)

Chapitre III : Résultats et discussion

Bande FTIR (cm ⁻¹)	Assignement
3219	Vibrations des liaisons N-H
2982	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1629	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoides
1284	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1242	Vibrations de la liaison C-C

Tableau III.09: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par $CHCl_3$ sous magnétisme (de 0A jusqu'à 2A).

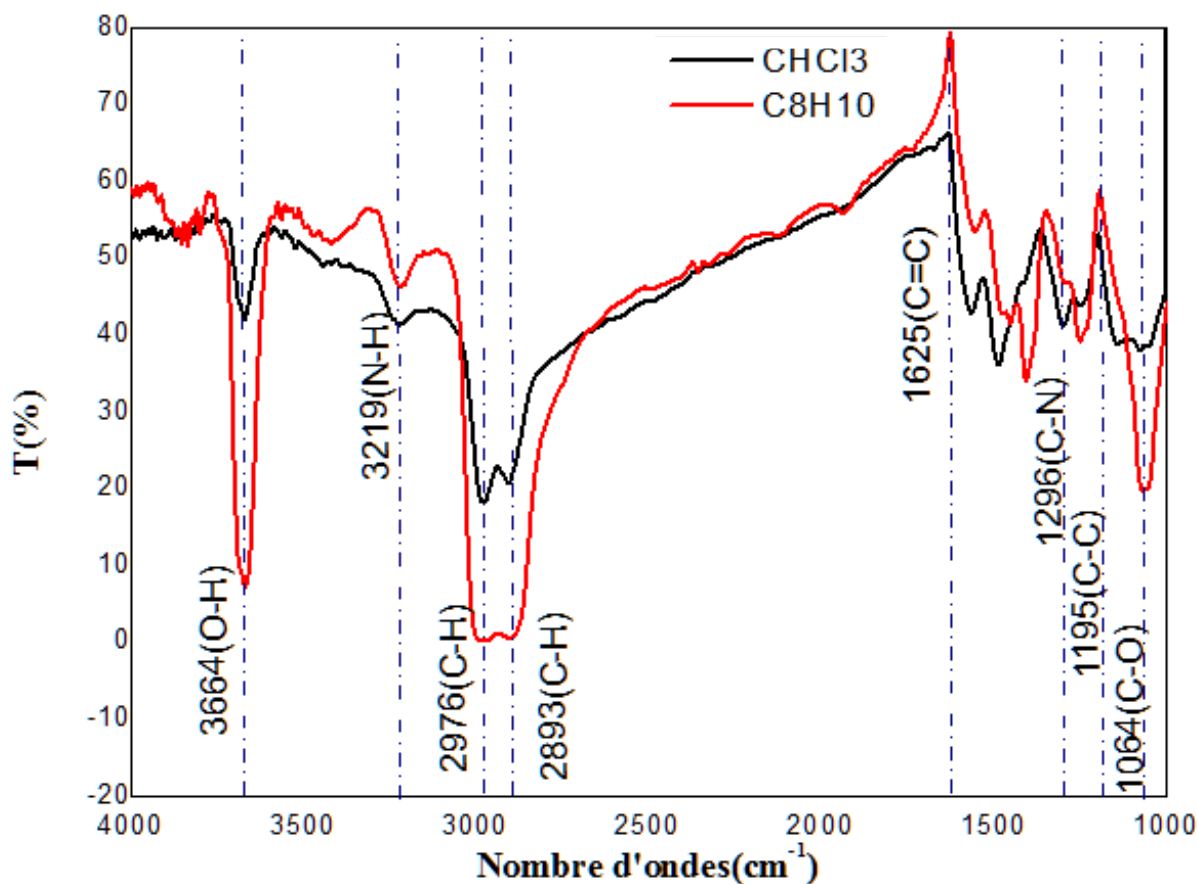


Figure III.13 : Spectres FTIR de la poudre de PANI synthétisé par $CHCl_3$ et C_8H_{10}

Chapitre III : Résultats et discussion

Bande FTIR (cm-1)	Assignement
3219	Vibrations des liaisons N-H
2976	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1629	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoides
1284	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1195	Vibrations de la liaison C-C

Tableau III.10: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 et C_8H_{10} sans magnétisme.

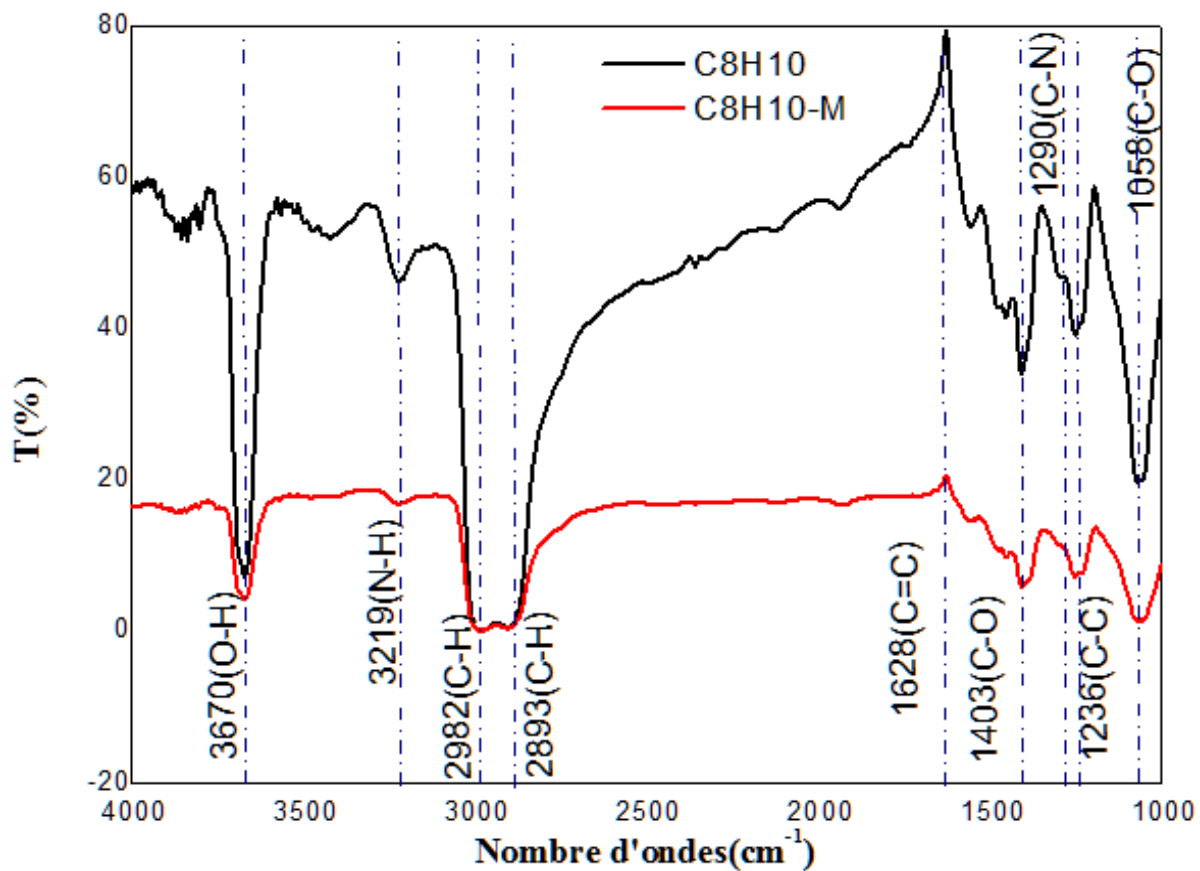


Figure III.14: Spectres FTIR de la poudre de PANI synthétisé par C_8H_{10} sans et sous magnétisme de 2A d'intensité.

Chapitre III : Résultats et discussion

Bande FTIR (cm ⁻¹)	Assignement
3219	Vibrations des liaisons N-H
2982	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1628	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoides
1290	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1236	Vibrations de la liaison C-C

Tableau III.11: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par C₈H₁₀ sans et sous magnétisme de 2A d'intensité.

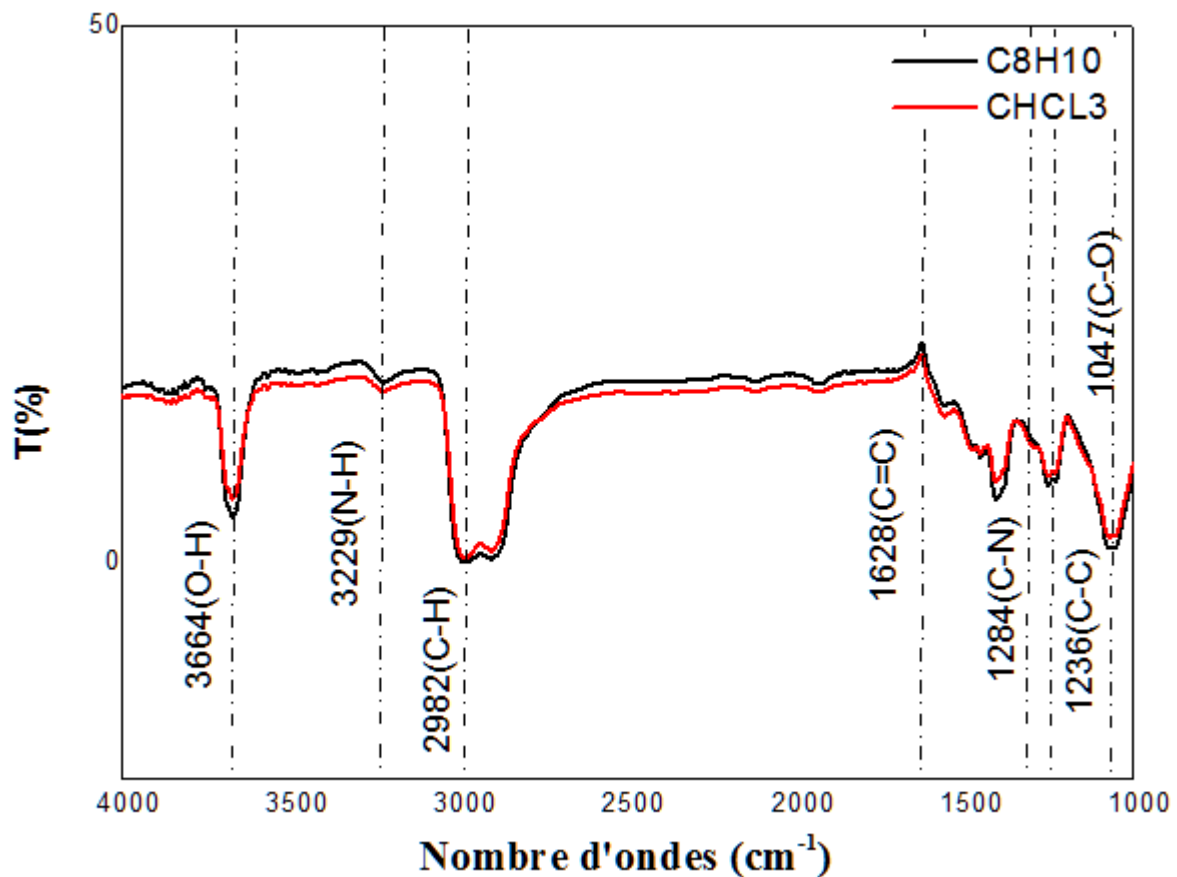


Figure III.15 : Spectres FTIR des poudres de PANI synthétisé par C₈H₁₀ et CHCl₃ sous magnétisme de 2A d'intensité.

Chapitre III : Résultats et discussion

Bande FTIR (cm-1)	Assignement
3229	Vibrations des liaisons N-H
2982	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1628	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoides
1284	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1236	Vibrations de la liaison C-C

Tableau III.12: Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI synthétisé par C_8H_{10} et $CHCl_3$ sous magnétisme de 2A d'intensité.

On sait que les radicaux libres de l'aniline formés lors de la polymérisation s'alignent sous le champ magnétique. Lorsque la PANI est préparé dans une solution contenant du NH_4^+ en présence d'un champ magnétique l'ion paramagnétique NH_4 interagit avec le champ magnétique imposé et il peut améliorer l'alignement et les chaînes PANI sont alors formées plus tôt [57].

Les figures ci-dessus montrent les spectres FTIR des poudres de PANI qui ont été synthétisées à différentes magnétisations et par différentes phases organiques respectivement. Ces résultats indiquent que les spectres FTIR sont similaires les uns aux autres mais l'intensité des pics caractéristiques de PANI diminue en augmentant l'intensité du champ magnétique.

III.2.3. Conductivité de la poudre de PANI

a) Cas de CHCl_3 dans la phase organique

Échantillon	0A	0.5A	1A	1.5A	2A
Conductivité électrique (S/m)	35.50000	65.50000	171.10000	291	274.6
Perméabilité magnétique relative (μ_r) sans unité	1.00465	1.00285	1.00401	1.00328	1.00349
Résistivité électrique (Ohm.m)	0.0281690	0.015267	0.005844	0.003436	0.003642

Tableau III.13: Paramètres électriques des poudres de PANI synthétisé par CHCl_3 sous magnétisme

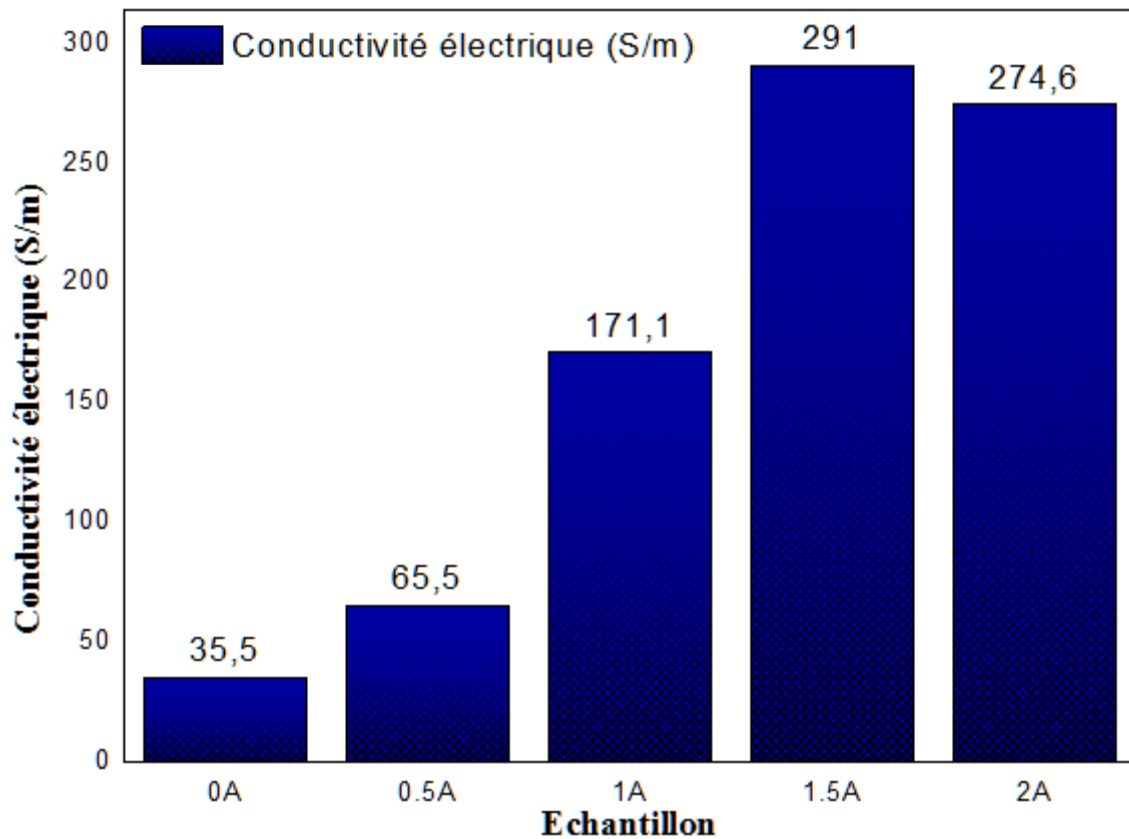


Figure III.16: Conductivité des poudres de PANI synthétisées avec chloroforme sous différents champs magnétiques

b) Cas de C_8H_{10} dans la phase organique

Échantillon	0A	2A
Conductivité électrique (S/m)	98.00000	119.50000
Perméabilité magnétique relative (mur) sans unité	1.0039100	1.0042990
Résistivité électrique (Ohm.m)	0.01020408	0.0083682

Tableau III.13: Paramètres électriques des poudres de PANI synthétisé par C_8H_{10} sans et sous magnétisme

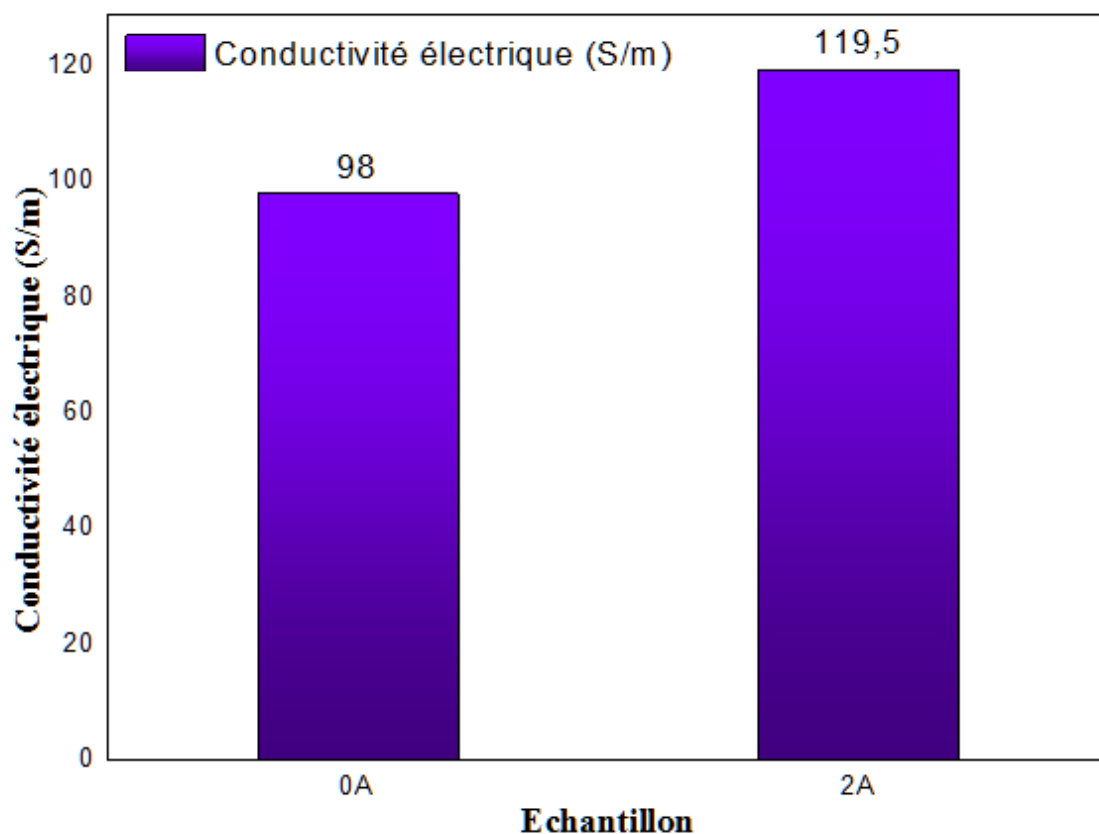


Figure III.17: Conductivité des poudres de PANI synthétisées avec Xylène sous et sans magnétisme

En analysant la conductivité des échantillons des poudres de PANI synthétisées avec le chloroforme et le xylène ; sans et sous magnétisme, on peut en déduire que la conductivité augmente progressivement avec l'augmentation de l'intensité du champ magnétique, cela peut être dû au fait que lorsque la croissance de la polyaniline est sous l'influence du champ magnétique, les molécules réactives sont alignées. L'insertion d'ions paramagnétiques accélère considérablement le processus d'alignement avec l'augmentation de la magnétisation, ce qui signifie que les chaînes de polyaniline se forment plus régulièrement et que le transfert d'électron a augmenté le long de ces chaînes, ce qui entraîne une plus grande augmentation de la conductivité [58]. Par contre à une intensité de magnétisation de 2A, la conductivité diminue cela peut être dû à l'effet d'orientation du champ magnétique,

Conclusion

Conclusion

Dans l'objectif de synthétiser un polymère conducteur sous la forme de poudre, nous sommes intéressés à la synthèse de la polyaniline (PANI) par polymérisation interfaciale de l'aniline, pour mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse, comme le temps de synthèse, la nature de la phase organique et la concentration de l'agent dopant et de l'oxydant, sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques. Une grande partie de ce travail a donc été consacrée à optimiser les paramètres de synthèse de ce matériau.

Dans le but d'améliorer les propriétés électriques et optiques de la polyaniline, une synthèse chimique de la PANI sous magnétisme est effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique par oxydation interfaciale de l'aniline. La variation des paramètres de synthèse a affirmé que l'oxydant inorganique (persulfate d'ammonium $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) avec un rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ égale à 1 dans un milieu acide (HCl) en présence d'un solvant organique (chloroforme) dans la phase organique et sous champ magnétique de 1.5A d'intensité optimisent le rendement de la polymérisation interfaciale de l'aniline.

L'utilisation des différentes techniques et de caractérisation par spectroscopie infrarouge et UV visible indiquent que la synthèse de la polyaniline a été réalisée avec succès dans ce travail par la présence des bandes caractéristiques des groupements C-N, C=C, C-C et N-H et l'existence des bandes d'absorption à 325 nm et à 312 nm ces bandes assignées comme transition $\pi-\pi^*$ des anneaux benzénoides et d'autres bandes à 440 nm dues au polaron- π^* .

Les résultats montrent clairement la dépendance de la conductivité électrique de la polyaniline avec les conditions de mise en œuvre notamment l'exposition à un champ magnétique. Plus l'intensité du champ magnétique est élevée, meilleure est la conductivité électrique. La valeur de conductivité maximale (291 S/m) est obtenue pour des conditions stœchiométriques en agent oxydant et agent dopant (HCl = 0.2 M et un rapport molaire [agent oxydant]/ [aniline] = 1) et un champ magnétique de 2A d'intensité.

Au niveau des perspectives de notre étude, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser des enceintes de synthèse de géométries et dimensions différentes dans le but d'étudier l'influence de la surface d'échange sur la polymérisation interfaciale de l'aniline.
- Utiliser d'autres techniques d'analyse et de caractérisation tels que l'analyse thermique ATG-DSC, l'analyse spectroscopique RMN, l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale par BET, l'analyse de morphologie par MEB et SEM dans l'étude de l'influence des paramètres de la polymérisation interfaciale de l'aniline afin de suivre le changement des propriétés physico-chimiques, électrochimique et morphologiques du polymère.
- Concevoir un dispositif de magnétisme doté de sondes de mesure de température, pH et conductivité du milieu réactionnel afin d'étudier l'effet du champ magnétique sur la synthèse de PANI.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] : A.Abdolahi, E.Hamzah, Z.Ibrahim et S.Hashim ; Materials 2012, 5, 1487-1494;
- [2] : A.Nouri, « Étude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie » ; thèse de doctorat ; l'institut national polytechnique de GRENOBLE, 2008
- [3] : A.P. Chiriac, C.I. Simionescu ; Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 219–258
- [4] : M.Bouhadid ; « conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques Conducteurs pour des applications dans le Domaine des capteurs chimiques » ; Thèse de Doctorat ; Université de Pau et des Pays de L'Adour (2008).
- [5] : A.Andreatta, Y.Cao, J-C.Chiang, A.J.Heager et P.Smith ; Synth.Met.26 ; 383 (1988)
- [6] : Y.N.Gartestein, M.J.Rice et E.M.Conwell ; Synth.Met.78 ; 183-186 (1996)
- [7] : H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang et A.J.Heeger ; 578-580 (1977)
- [9]: Attias.A.J ; Tech.Ing ;2002 ; vol. E1862.
- [10] : R. BOUET ; « Ammoniac : essais de dispersion atmosphérique à grande échelle » ; Rapport final ; Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement ; France ; 1999
- [11] : P. N. Adams, D. C. Apperle et A. P. Monkman ; Polymer 34 ; 328-332 (1993)
- [12] : J.Husson.S.L., S.Monney, C.C.Buron et B.Lakard ;J.Synthetic Metals ; 220(1): p. 247-254 (2016).
- [13] : V. R. Koch ; J. Electroanal. Chem ; 126 (1979)
- [14] : D. J. Srite, N. F. De Rooij et M. Koudelka ; Sensors and Actuators ; 13-61 (1993).
- [15] : C. D. Dimitrakopoulos et D. J. Mascaro ; IBM Journal of Research and Development ; 45 (2001).
- [16] : A. G. Manoj et K. S. Narayan ; Opt. Mater; 21 (2002) 417.

Références bibliographiques

- [17] : J. Joo et A. J. Epstein ; Appl Phys Lett ; 65 (1994) 2278.
- [18]: Y. Kudoh, K. Akami et Y. Matsuya ; Synth Met; 102 (1999) 973.
- [19] : M.Guergouri ; « Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères » ; Thèse de doctorat ; Spécialité : Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri de Constantine ; 2012.
- [20] : T.A.Phan ; « Synthèse de PANI en systèmes micellaires : application à la protection des métaux » ; thèse de doctorat ; Université du sud Toulon Var ; Décembre 2014.
- [21] : A.G.Green et A.E.Woodhead ; Part I ; Journal of the Chemical Societ ; Transactions ; 1910, 97 ; p.2388-2403.
- [22] : A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter et A.J. Epstein; Synthetic Metals,1987, 18 ; p.285-290.
- [23] : H. Gomez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos et A. Kumar ; J. Power Sources 196 (2011) 4102.
- [24] : E.M. Geniès., A. Boyle, M. Lapkowski et C. Tsintavis ; Synthetic Metals ; 36 (1990) 139.
- [25] : M.J.T.Raaijmakers et N.E.Benes ; Progrès de la science des polymères 63 ; 86-142 (2016)
- [26] : S. Goel, A. Gupta, K.P. Singh, R. Mehrotra et H.C. Kandpal, Optical studies of polyaniline ;(2000), p.13-14.
- [27]: R.C.Y. King et F. Roussel; Synth. Met; 153 (2005) 337–340
- [28]: R.M.Villahermoza, D.D.Sawall, R.A.Lipeles et A.R.Hopkins; Chimie des matériaux 16 (9); 1606-1608, 2004
- [29]: P.Dallas, D.Stamopoulos, N.Boukos et V.Tzitzios; Polymère 48(11), 3162-3169, 2007
- [30]: S.Xing, H.Zheng et G.Zaho; Métaux synthétiques 158(1-2), 59-63, 2008
- [31]: H.J.Lee, T.J.Chung, H.J.Kwon, H.J.Kim et W.T.Y.Tze ; Cellulose, Springer ,2012

Références bibliographiques

- [32]: A.Abdolahi, E.Hamzah, Z.Ibrahim et S.Hashim; Materials, 2012
- [33]: C. Perigno, G.Ongmayeb, R.Neufeld, Y.Frere et D.Poncelet; Journal des microencapsulations, Septembre 2016
- [34] : M. Breitenbach et K.H. Heckner ; J. Electroanal. Chem. 43 ; (1973)267.
- [35] : I. Wielgus ; Ph.D.dissertation, Warsaw University of Technology ; (2000), p.13-14.
- [36] : J. Stejskal et R. G. Gilbert ; Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5 ; (2002) 857–867. 84, (1997) 55.
- [37] : B. Wessling ; Synthetic Metals 102 (1999) p.1396
- [38]: T.PHAN, « Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux »; Thèse de doctorat; Université de Toulon, 2014.
- [39] : A.Bensouilah ; « Synthèse et propriétés magnétiques des nanostructures hiérarchiques de CoNi » ; Thèse de doctorat; Université HOUARI BOUMEDIENE d' Alger ; 2017.
- [40] : S. Chikazumi, Edition, Oxford Science publications, 2005 ; ISBN: 0-19-851776-9
- [41] : M.Zanca ; « Magnétisme et bases physiques de la rmn, approche phénoménologique notions de base en vue de l'étude phénoménologique du principe de resonance magnetique nucleaire » ; Thèse de doctorat; Université Montpellier 1 ; Janvier 2010
- [42] : A.Belkebir ; « Modélisation, identification paramétrique de l'hystérésis magnétique » ; Mémoire de Magister ; Université de Batna ; Novembre 2006.
- [43] : CH. Pigot ; « La lévitation diamagnétique à l'échelle micrométrique: applications et possibilites » ; mémoire de master ; Université de Toulouse ; 2008
- [44] : A. C. Forse, J. M. Griffin, C. I. Merlet, P. M. Bayley, H. Wang, P. Simon et C. P. Grey ; Journal of the American Chemical Society 137 (2015) 7231.
- [45] : M. D. Yasser ; « Frustration et excitations magnétiques dans les structures à faible non-colinéarité« Configuration particulière de Dzyaloshinskii-Moriya » »thèse de doctorat à l'université Claude Bernard (2009) LYON 1.

Références bibliographiques

- [46] : R. Liu, S. I. Cho et S. B. Lee, *Nanotechnology* 19 (2008) 215710.
- [47] : P. Brissonneau ; « Magnétisme et matériaux magnétiques », Édition HERMES, 1997
- [48] : M. Verdaguer, A. Bleuzen, R. Lescouëzec, V. Marvaud et C. Train ; *l'actualité chimique* ; octobre-novembre 2005 - n° 290-291 -p 44
- [49] : J. Oshitani, R. Uehara et K. Higashitani ; *Journal of Colloid and Interface Science* 209, 374–379 (1999)
- [50] : J. Kan et al. ; *European Polymer Journal* 42 (2006) 2004–2012
- [51] : D.M. Mohilner, R.N. Adams et W.J. Argersinger ; *Journal of the American Chemical Society* 84 (1962) p.3618-3622
- [52] : A. Shah, M. Kamran, S. Bilal et R. Ullah ; *Materials* 2019, 12, 1527
- [53] : R. ACHOUR ; « *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires* » ; Mémoire magister ; Université El-Wad. 2013
- [54] : D. KHOUS ; « *Contribution à l'étude du phénomène de coagulation-floculation de particules en suspensions dans l'eau Application de nouveaux polymères de synthèse* » ; Mémoire de Magister ; Université de Houari Boumediene, Alger (2010).
- [55] : Brinis Hassene ; « *Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : Application aux circuits de refroidissement.* » ; Thèse Doctorat ; Université Badji Mokhtar ; Annaba, 2014.
- [56] : U. Sidwaba et al. ; *Journal of Nano Research*, 2016, vol. 44, pp. 281-292.
- [57] : M.A.C. Mazzeu, L.K. Faria, A.d.M. Cardoso, A. M. Gama, M. R. Baldan, et E. S. Gonçalves ; vol. 9, no. 1, pp. 39-47, 2017.
- [58] : J. Kan, S. Zhou, Y. Zhang et M. Patel ; *European Polymer Journal* 42 (2006) 2004-2012

Résumé

Beaucoup de matériaux, spécialement les polymères, ont une grande importance dans le monde de l'industrie et surtout les polymères conducteurs à base de polyaniline. La polyaniline PANI est le polymère conducteur qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles. Dans ce travail on estime une méthode de synthèse de la polyaniline(PANI) par polymérisation interfaciale sous magnétisme. Cette étude démontre l'importance des conditions de préparation sur les propriétés physiques et électrochimiques de la polyaniline et donne une base structurale aux effets observés dans le processus de dopage de ce matériau, sa conductivité électrique et sa solubilité.

Mots clefs: Polyaniline, polymérisation interfaciale, propriétés physiques et électrochimiques, conductivité électrique, magnétisme, solubilité.

Abstract

Many materials, especially polymers, are of great importance in the world of industry and especially conductive polymers based on polyaniline. PANI is the conductive polymer that offers the most potential for industrial applications. In this work we estimate a method of synthesis of polyaniline (PANI) by interfacial polymerization under magnetism. This study demonstrates the importance of the preparation conditions on the physical and electrochemical properties of polyaniline and gives a structural basis to the effects observed in the doping process of this material, its electrical conductivity and its solubility.

Key words: Polyaniline, interfacial polymerization, physical and electrochemical properties, magnetism, solubility.

ملخص

العديد من المواد ، وخاصة البوليمرات ، لها أهمية كبيرة في عالم الصناعة وخاصة البوليمرات الناقلة القائمة على البوليانيلين. البوليانيلين هو البوليمر الناقل الذي يوفر أفضل إمكانات للتطبيقات الصناعية. في هذا العمل ، قمنا بتقديم تقنية لإنتاج البوليانيلين عن طريق البلمرة البينية تحت تأثير حقل المغناطيسي. توضح هذه الدراسة أهمية شروط التحضير على الخصائص الفيزيائية والكهروكيميائية للبوليانيلين وتعطي الأساس الهيكلي للتأثيرات التي لوحظت في عملية التنشيط لهذه المادة الناقلة للكهرباء وقابليتها للذوبان.

الكلمات الرئيسية: بوليانيلين ، البلمرة البينية ، الخصائص الفيزيائية والكهروكيميائية، الناقلة الكهربائية، الحقل المغناطيسي وقابلية الذوبان