

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^{me} BOUGASMI Hasna

M^{lle} HADDOU Manel

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

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

Soutenu le 29 /06 / 2022

Devant le jury composé de :

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

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Allah, notre Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

*Puis à notre promoteur Monsieur **BELKACEMI Samir** qui a mis toutes ses compétences et ses efforts à notre disposition et pour son suivi régulier ainsi ses conseils précieux pour l'élaboration de ce modeste travail.*

*Nous désirons exprimer notre profonde et vive reconnaissance aux membres des jurys **M^{me} ZAABAR Aida** et **Mr BOUCELKHA Ali** d'avoir accepté d'examiner notre rapport de soutenance.*

Nous tenons grand merci à tous le personnel de l'Institut de Technologie de nous avoir accueillis et aidés à réaliser ce travail.

Un grand merci à l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés pour les connaissances et les compétences qu'ils nous ont transmis durant ses années d'étude.

Dédicaces

C'est avec une immense joie et un grand honneur, joignant toute la chaleur de mon cœur que je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère, qui m'a soutenue durant toute ma vie grâce à son amour, son affection et sa patience.

A mon très cher père qui grâce à ses sacrifices, je suis devenu ce que j'ai toujours souhaité.

*A mon frère et mon seul lien Ibrahim, et à mes sœurs les plus cool
Souad, Hafsa et Hayat*

A mon Mari ma source de bonheur et chère à mon cœur Sedik

A mes amies, surtout HADDOU Manel et BENDOUCHE Nawel pour l'aide qu'elles m'ont apportée. Merci d'avoir été et d'être toujours là à mes côtés et pour les bons moments passés ensemble.

A plus jeunes enfants, à cœurs les plus purs et à deux plus beaux sourires de la famille DJOUH et DJAHID



Hasna

Dédicaces

*C'est une grande opportunité qui nous a été offerte ici afin de remercier
ma famille pour avoir toujours été derrière nous.*

*A mon papa, ma maman et ma deuxième maman "HADDOU Tourkia"
pour leur compréhension, leur amour inconditionnel et leur support
moral et intellectuel, sans eux je n'aurai
certainement pas fait cela.*

*A mes frères : Antar, Farouk, Ayoub qui m'ont toujours soutenus et
encouragés.*

*Ce mémoire représente l'aboutissement de soutien qu'ils m'ont prodigués
tout au long de ma scolarité.*

*A mes chères amies : BOUGASMI Hasna, BENDOÛ Nawel qui m'ont
soutenu, encouragé et beaucoup aidé pendant ces années et
particulièrement pendant ces derniers
et difficiles mois.*

Leur part à la qualité finale de ce manuscrit est très grande.



Manel

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les grandes familles des polymères conducteurs	5
Tableau I-2 : Gap des principales familles de polymères conjugués.....	8
Tableau II- 1 : Acides étudiés.....	34
Tableau II- 2 : Variation de la concentration en acide.....	35
Tableau II- 3 : Variation du temps de polymérisation.....	35
Tableau II- 4 : Variation du rapport naniline / noxydant.....	36
Tableau II- 5 : Variation de l'intensité de courant.....	36
Tableau III-1 : Polymérisation d'aniline par variation d'acide.....	42
Tableau III-2 : Polymérisation d'aniline par variation d'oxydante.....	44
Tableau III-3 : Polymérisation d'aniline par acide hydrochlorique.....	45
Tableau III-4 : Polymérisation d'aniline par variation du temps.....	46
Tableau III-5 : Polymérisation d'aniline par variation du rapport.....	48
Tableau III-6 : Polymérisation d'aniline en fonction de variation de champ magnétique.....	50
Tableau III-7 : Résultats de l'étude en fonction de solubilité.....	51
Tableau III-8 : Résultats de l'étude de conductivité.....	53
Tableau III-9 : Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI	55

Liste des figures

Figure I-1: Exemples des polymères isolant.....	3
Figure I-2: Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques	6
Figure I-3: Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie	7
Figure I-4: Echelle de Conductivité des divers polymères conducteurs et de matériaux classiques.....	8
Figure I-5: Formule de la polyaniline préparée par Letheby	11
Figure I-6: Structure de l'indamine.....	12
Figure I-7: Structure de la polyaniline	14
Figure I-8: Dopage des différents états de la polyaniline.	18
Figure I-9: Formation du cation radical de l'aniline.....	18
Figure I-10: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline	18
Figure I-11: Couplage de deux cations radicaux.	19
Figure I-12: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.	19
Figure I-13: Oxydation de la forme leucoéméraldine	19
Figure I-14: Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x = 0,5$).	20
Figure I-15: Applications de la polyaniline	20
Figure I-16: Classification des matériaux magnétiques.....	22
Figure I-17: Paramagnétisme des atomes libres	23
Figure I-18: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique	24
Figure I-19 : Antiferromagnétisme.....	25
Figure I-20 : Ferrimagnétique	25
Figure II-1 : Schéma de synthèse chimique de polymérisation	30
Figure II-2 : Préparation de solution.....	32
Figure II-3 : Polymérisation de polyaniline par oxydation chimique	32
Figure II-4 : Filtration, lavage et séchage.....	33
Figure II-5 : Synthèse de polyaniline sous l'effet d'un champ magnétique	33
Figure II.6 : Protocole d'étude de solubilité.....	38
Figure II.7 : Spectrophotomètre infrarouge JASCO FT-4200.....	39
Figure II.8 : Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible JENWAY 6850 VIS	39
Figure II.9 : Caractérisation Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	40

Figure II.10 : Préparation d'échantillon pour mesure la conductivité	41
Figure III-1 : Masses de PANI synthétisé par HCl, H ₂ SO ₄ et CH ₃ CO ₂ H comme acide en fonction de temps.....	43
Figure III-2 : Masse de PANI synthétisé par HCl et Cl ₃ Fe (A), NH ₄ S ₂ O ₈ (B) comme oxydants en fonction de temps.....	44
Figure III-3 : Masse de PANI synthétisée en fonction de la concentration de HCl	46
Figure III-4 : Masse de PANI synthétisé dans le HCl en fonction de temps (heures)	47
Figure III-5 : Masse de PANI en fonction du rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$	49
Figure III-6 : Masse de PANI en fonction de l'intensité du champ magnétique.....	50
Figure III-7 : Etude de solubilité en fonction des solvants	52
Figure III-8 : Conductivité de la poudre de PANI.....	53
Figure III-9 : Spectre infrarouge de la poudre du PANI.....	54
Figure III-10 : Spectres UV-Visible.....	56

Liste des abréviations

ADN	Acide Désoxyribo Nucléique
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Chlorure de Polyvinyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PEs	Polyester
PC	Polycarbonate
PSx	Polysiloxanes
PA	Polyimides
PA	Polyacétine
PPP	Polyparaphénylène
PPY	Polypyrrole
PT	Polythiophène
PEDOT	Dioxythiophène
PPV	Polyphénylène Vinylène
PTV	Polyhétéroarylène Vinylène
PPS	Polyparaphénylène Sulfide
PANI	Polyaniline
BV	Bande de Valence
HOMO	High Occupied Molecular Orbitals
BC	Bande de Conduction
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitals
PCI	Polymère Conducteur Intrinsèque
OLED	Organic Light-Emitting Diodes
APS	Ammonium Persulfate
XRD	Diffraction des Rayons X
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MEB	Microscopie Electronique à Balayage

FTIR	Spectroscopie Infrarouges à Transformée de Fourier
TGA	Thermogravimétrie
SHG	Second Harmonic Generation
Ms	Magnétisation de Saturation
QCM	Microbalance à Quartz
MHD	Magnéhydrodynamique
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ATG	Analyses thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller

Remerciement

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères 3

I.1.1. Généralités sur les polymères conducteurs 4

I.1.1.1. Classification des polymères conducteurs 4

I.1.1.2. Structure des polymères conducteurs 6

I.1.1.2.1. Structure chimique 6

I.1.1.2.2. Structure électronique 6

I.1.1.3. Dopage des polymères conducteurs 8

I.1.1.4. Applications des polymères conducteurs 10

I.2. Généralités sur la Polyaniline 11

I.2.1. Historique 11

I.2.2. Différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation 12

I.2.3. Dopage de la Polyaniline 13

I.2.4. Propriétés de la polyaniline 14

I.2.4. Synthèse de la Polyaniline 14

I.2.4.1. Synthèse électrochimique..... 15

I.2.4.2. Polymérisation interfaciale..... 15

I.2.4.3. Oxydation chimique 15

I.2.6. Mécanisme réactionnel..... 17

I.2.7. Application de la Polyaniline	20
I.3. Le magnétisme dans les réactions chimique	21
I.3.1. Généralité sur le magnétisme	21
I.3.1.1. Historique	21
I.3.1.2. Magnétisme moléculaire	21
I.3.1.3. Origine du magnétisme	21
I.3.1.4. Classification des matériaux magnétique	22
I.3.2. Effets de magnétisme sur les solutions électrolytiques	25

Chapitre II: Partie expérimentale

Introduction	27
II.1. Produits utilisées	27
II.2. Matériel utilisé	29
II.3. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique	29
II.3.1. Préparation de solution	29
II.3.2. Polymérisation par oxydation chimique	32
II.3.3. Filtration	33
II.4. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique sous magnétisme	33
II.5. Paramètres suivis lors de la synthèse de PANI	34
II.6. Caractérisation de la polyaniline	36
II.6.1. Solubilité de poudre de polyaniline	37
II.6.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	38
II.6.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	39
II.6.4. Conductivité	40

Chapitre III: Résultats et discussions

Introduction	42
III.1. Variation des paramètres de polymérisation	42
III.1.1. Milieu de synthèse	42

III.1.2. Nature de l'Oxydant	43
III.1.3. Concentration d'acide hydrochlorique	45
III.1.4. Temps	46
III.1.5. Rapport $n_{aniline} / n_{oxydant}$	47
III.1.6. Intensité du courant	49
III.2. Caractérisations de la polyaniline	51
III.2.1. Solubilité.....	51
III.2.2. Conductivité électriques de poudres de PANI.....	53
III.2.3. Spectromètre FTIR	54
III.2.4. Spectromètre Ultraviolet – visible (UV-VIS).....	56
Conclusion.....	58

Références

Résumé

Introduction

Introduction générale

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des polymères dans le développement des nouvelles technologies. Ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement moindre à la majorité de leurs concurrents.

Les polymères ont longtemps été considérés non seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage), mais une nouvelle classe de polymères, les polymères conducteurs électroniques, révélée par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) a permis d'élargir leurs champs d'application. Ces polymères sont des polymères conjugués, comme le polyacétylène, le polythiophène ou encore la polyaniline, rendus conducteurs par dopage [1].

Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANi) suscite beaucoup d'intérêt car elle possède une très grande capacité spécifique, de bonnes propriétés électroniques, une bonne stabilité thermique et un faible coût [2]. La particularité du PANi est le pouvoir de passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur par dopage redox ou acide-base, ce qui permet d'optimiser les conditions de sa mise en œuvre et d'améliorer ces propriétés de transport électronique.

Dans les applications électrochimiques, la PANI peut agir directement comme une électrode ou indirectement comme un matériau support. À ce jour, la PANI s'est révélée être une matrice idéale pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques, ce qui permet d'obtenir des matériaux d'électrode à haute performance et assure également une bonne dispersion des catalyseurs métalliques empêchant leur agglomération [3]. Traditionnellement, la PANI est synthétisée par des méthodes chimiques ou électrochimiques, ce qui produit une poudre ou un film mince ayant de bonnes capacités de transfert d'électrons dans les réactions d'oxydo réduction en (bio) électrocatalyse [4].

La voie de synthèse chimique oxydative de la polyaniline implique la présence d'un agent de dopage et d'un agent oxydant pour polymériser l'aniline (ANI, $C_6H_5NH_2$). Les agents oxydants, tels que l'APS, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , $KMnO_4$, KIO_3 [5] permettent l'élimination d'un proton du monomère d'aniline et l'initiation de la polymérisation par des procédés redox impliquant la répétition d'unités monomériques [6]. L'agent dopant ($HClO_4$, $FeCl_3$, NH_4BF_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) [7].

Un 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 [8].

Dans ce cadre, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le chapitre I est consacré aux aspects théoriques de base relatifs aux polymères conducteurs. Dans cette partie sont définis les polymères conducteurs, en termes de structure chimique, méthodes synthèse et procédés de dopage. Dans la deuxième partie, la polyaniline a été étudiée comme exemple de polymères conducteurs, en particulier, sa synthèse, son dopage et son application, tandis que la troisième partie porte sur les notions de magnétisme.

Le chapitre II présentera une description des conditions expérimentales mises en œuvre au cours de la synthèse de polyaniline en variant les paramètres de synthèse y compris l'influence du champ magnétique, ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation des différentes poudres polymériques obtenues telles que la spectroscopie Infrarouge (IR), l'UV-Visible (UV-Vis) et la turbidimétrie.

Le chapitre III décrira les résultats expérimentaux et les interprétations proposées concernant la caractérisation par les différentes techniques d'analyses des poudres de polyaniline (PANI) afin de confirmer la synthèse du polymère avec la tentative de son identification.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Généralités sur les polymères

Le polymère est une grande molécule composée des éléments fondamentaux appelés monomères (ou motifs monomères) liés par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules unique qui peut réagir avec d'autres monomères pour produire un polymère. Au contraire des polymères, un monomère possède une masse moléculaire réduite.

Le terme macromolécule est souvent employé en remplacement du polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme des polymères ou macromoléculaire plus élevé. Les noyaux monomères sont souvent composés d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères de silicone). Un homopolymère est un polymère comprenant toutes les unités monomères identiques. Un copolymère est un polymère composé d'unités monomères de deux ou plusieurs types différents.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou artificiel. Les molécules naturelles sont le caoutchouc, les polysaccharides, le glycogène, ADN et protéines....

Les macromolécules synthétiques sont représentées, par exemple, par le polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), polystyrène (PS), chlorure de polyvinyle (PVC), Polytétrafluoroéthylène (PTFE), polyester (PEs), polycarbonate (PC), polysiloxanes ; Polyimides (PA)... [9].

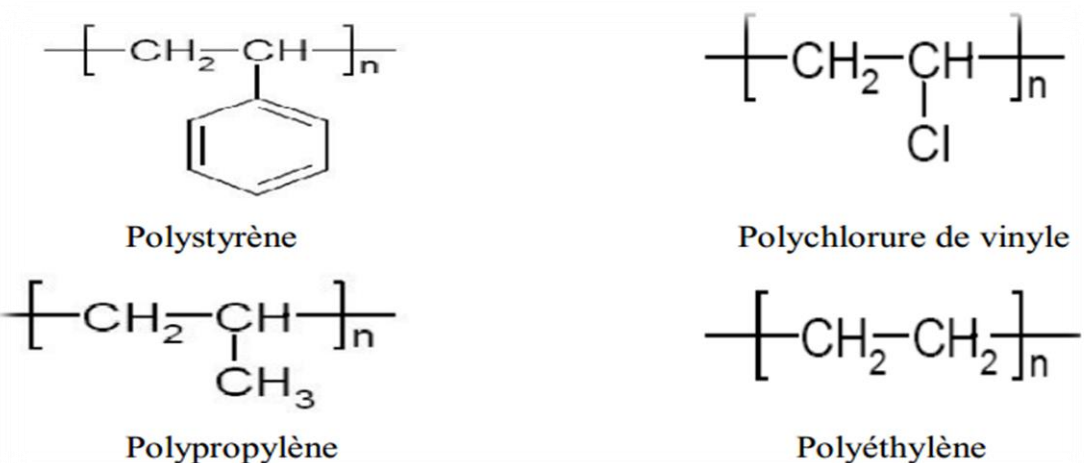


Figure I-1 : Exemples des polymères isolant.

I.1.1.Généralités sur les polymères conducteurs

Les premières études sur les conducteurs de polymères ont commencé en 1977[10] avec les travaux de *Heeger*, *MacDiarmid* et *Shirakawa* sur la conductivité du polyacétylène par dopage à l'iode. En fait, ils ont démontré qu'en utilisant un dopage, il est possible de changer la conductivité de ce polymère d'un état isolant à un état conducteur. La conductivité électrique de ce matériau pourrait atteindre 10^5 S.cm^{-1} .


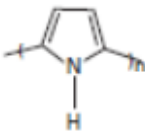
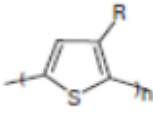
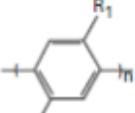
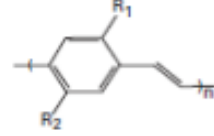
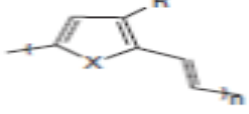
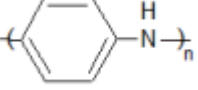
Heeger, *MacDiarmid* et la découverte de *Shirakawa* ont révolutionné la façon dont les gens concevaient les polymères organiques et leur ont valu le prix Nobel de chimie en 2000. Diverses familles de polymères conducteurs ont depuis été synthétisées. Polyacétylène, polyparaphénylène, polyphénylène, polythiophène, polypyrrole et polyaniline sont quelques-uns des composés qui peuvent être trouvés [11].

I.1.1.1.Classification des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs appartiennent à la famille des polymères π -conjugués. Ces polymères se caractérisent par une structure alternant des contacts simples (type σ) et des contacts pairs (type π) dans leurs chaînes carbonées, permettant la délocalisation des électrons π le long de la macromolécule. Les polymères conducteurs peuvent être classés en fonction de la structure de leur chaîne carbonique en différentes familles [12].

- ✚ les polymères polyéniques ayant une la chaîne carbonée est linéaire comme la polyacétine (PA).
- ✚ les polymères aromatiques hétérocycliques dont la chaîne est constituée d'un hétérocycle aromatique que le polyparaphénylène (PPP) et ses dérivés, le polypyrrole (PPY), le polythiophène (PT) et ses dérivés ou le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT).
- ✚ les polymères mixtes dont les chaînes alternent des cycles hétérocycliques et même des contacts tels que le polyphénylène vinylène et ses dérivés (PPV) et le polyhétéroarylène vinylène et ses dérivés (PTV).
- ✚ les polymères aromatiques avec des hétéroatomes dont la chaîne est formée de cycles aromatiques contenant des hétéroatomes comme le polyparaphénylène sulfide (PPS) et la Polyaniline (PANI).

Tableau I-1 : Les grandes familles des polymères conducteurs

Famille	Exemple de polymère
Les polymères polyéniques	Polyacétylène 
Les polymères aromatiques Hétérocycliques	Polypyrrole  Polythiophène  Polyparaphénylène 
Les polymères mixtes	Polyphénylène viny  Polyhétéroarylène Vinylène 
Les polymères aromatiques avec des hétéroatomes	Polyaniline 

La conductivité d'un matériau est généralement déterminée par le nombre de vecteurs de charge et leur mobilité. Les électrons sont les vecteurs de charge dans les métaux, tandis que les électrons et les trous dans les conducteurs polymères peuvent se déplacer librement et générer un courant. La conductivité des métaux et des conducteurs de polymères varie selon la température ; pour les métaux, elle diminue à mesure que la température augmente, tandis que pour les conducteurs de polymères, elle augmente. La conductivité de ces derniers peut être

contrôlée par dopage. Elle peut passer d'un état d'isolement $\sigma < 10^{-10} S.cm^{-1}$ à un état de semi-conducteur $\sigma \sim 10^{-5} S.cm^{-1}$ à un état de conducteur $\sigma > 10^5 S.cm^{-1}$ [13].

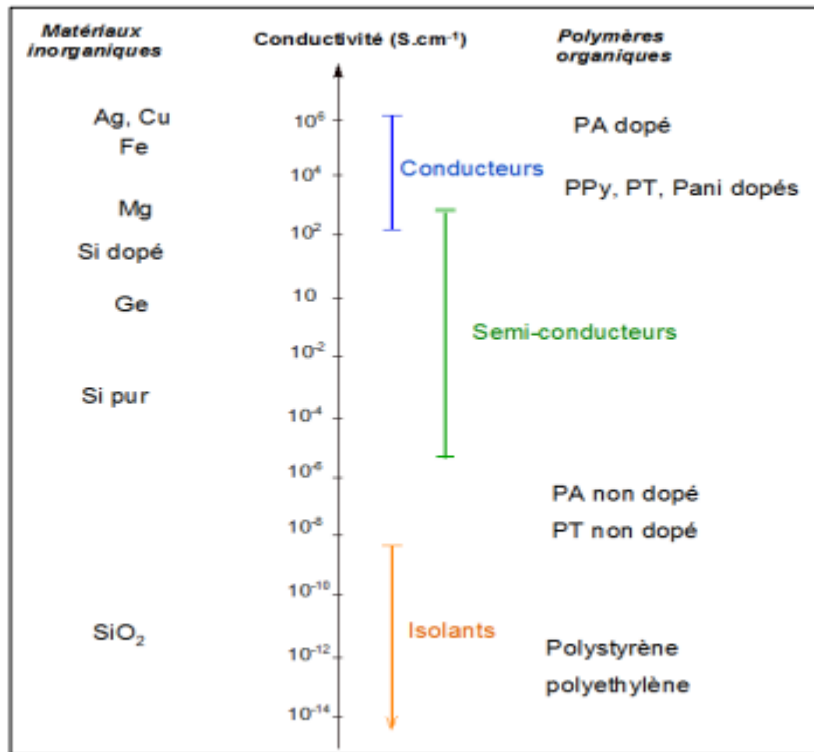


Figure I- 2: Conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques

I.1.1.2. Structure des polymères conducteurs

I.1.1.2.1. Structure chimique

Les polymères conjugués présentent une alternance simple et double liaisons entre les atomes de carbone le long de la chaîne moléculaire. Cette structure chimique énergétiquement plus favorable, en raison du fort couplage électron/phonon, Désassemblage complet des électrons qui forment les doubles liaisons (électrons π). La rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons est à l'origine de cette force couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais des semi-conducteurs.

I.1.1.2.2. Structure électronique

Dans le cas des polymères conducteurs, la conduction électronique et transfert de charge demande de créer des porteurs de charges libres le long de la chaîne polymère. La structure

électronique est basée sur la théorie des bandes, conçue à l'origine pour expliquer la conduction dans les semi-conducteurs.

Dans un semi-conducteur, les bandes d'énergie correspondent aux niveaux d'énergie qui sont permis, ou interdits aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau. La dernière bande remplie est appelée bande de valence BV ou HOMO (High Occupied Molecular Orbitals) et la bande immédiatement supérieure est la bande de conduction BC ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). La bande d'énergie comprise entre ces deux niveaux correspond à la bande interdite ou l'énergie de Fermi ou plus simplement "gap". La différence d'énergie E_g entre ces deux niveaux ($E_g = E_{BC} - E_{BV}$), de l'ordre de l'électronvolt (eV), constitue la largeur du gap qui détermine les propriétés électriques intrinsèques du matériau [14]. La position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant, est schématisée dans la figure I-3

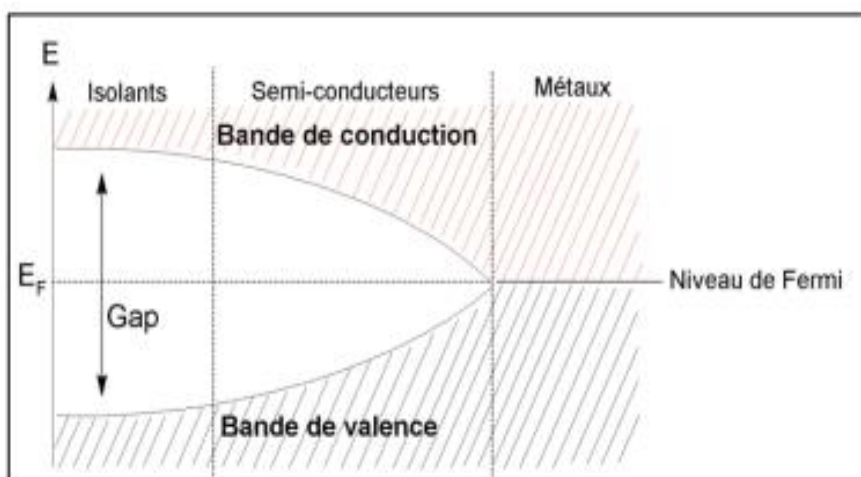


Figure I-3 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie

Les polymères π -non conjugués sont des semi-conducteurs ou même des isolants à l'état neutre. Leur conductivité électronique σ_{dc} est de l'ordre de $10^{-12} S.cm^{-1}$. Le tableau I-2 regroupe les gaps des polymères conjugués les plus étudiés [15].

Tableau I-2 : Gap des principales familles de polymères conjugués

Polymère conjugué	Gap (eV)	Polymère conjugué	Gap (eV)
PPP	2.7	Trans-PA	1.4-1.5
PPV	2.5-2.7	Pani-EB	1.4
PPY	3.2	Pani-PNGP	1.8
PT	2.0-2.1	Pani-LEB	3.8

I.1.1.3. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs à l'état neutre ou abrégé sont des isolants. À travers le processus appelé dopage, il est converti en matériaux conducteurs en introduisant des porteurs de charges mobiles. Le terme dopage a été adopté de la physique du solide par analogie avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Cependant, le dopage des polymères conducteurs est assez différent des semi-conducteurs inorganiques.

En fait, le dopage des polymères est une réaction chimique pour augmenter la conductivité de polymère pour atteindre des valeurs proches de celles des métaux [16].

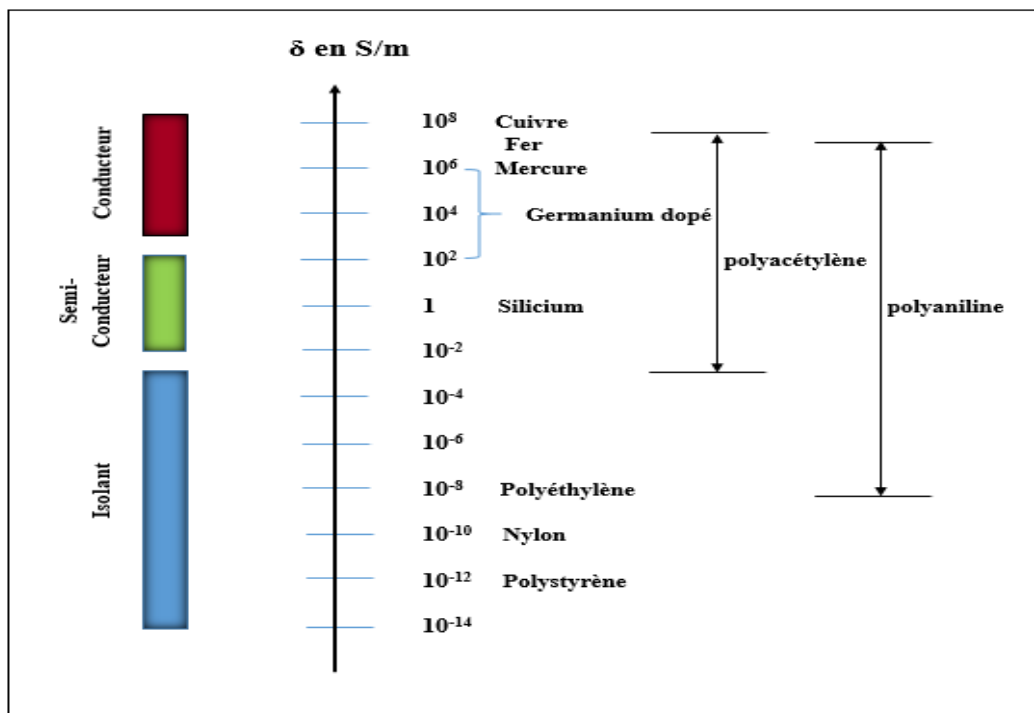


Figure I-4: Echelle de conductivité de quelques polymères et autres corps en $S.cm^{-1}$

I.1.1.3.1.Mécanisme du dopage

Le dopage en PCI est généralement une réaction redox consistant en l'introduction, par voie chimique ou électrochimique, d'espèces acceptrices (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des oxydants) réduction) au voisinage du des chaînes macromoléculaires conjuguées, et donc des charges électriques sont produites sur les chaînes de telle sorte que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celles des métaux. L'augmentation du taux de dopage conduit à la transition du métal isolant [17].

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre-ions, restent dans les matériaux proches des chaînes polymères, ils ne sont pas sans propriétés de transport électrique de matière : Il a été montré que son rôle peut être crucial dans la dissolution, dans l'organisation structurale et dans la stabilité de l'état de type minéral [18].

I.1.1.3.2.Techniques du dopage

Le dopage aux polymères peut être effectué de la manière suivante :

- ✚ Stimulants gazeux,
- ✚ Stéroïdes en solution,
- ✚ Dopage électrochimique,
- ✚ Des stéroïdes endogènes,
- ✚ Dopage par échange d'ions.

En conséquence, les trois premières méthodes sont largement utilisées car elles sont faciles et peu coûteuses.

➤ **Dans le processus de dopage gazeux** : Les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous le vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

➤ **Le dopage en solution** : Consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits dopants sont solubles. Toluène, acétonitrile, tétrahydrofurane, nitrométhane et autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec une solution de dopage.

➤ **Dans la technique de dopage électrochimique** : Le dopage et la polymérisation se produisent souvent à la fois. Parfois, cette technique est également utilisée dans le dopage des polymères obtenu par d'autres méthodes. Dans ce procédé, des dopants de type ionique sont

utilisés en tant qu'électrolytes dans des solvants polaires tels que l'azote et l'acétonitrile, dichlorométhane, tétrahydrofurane, etc.

➤ **L'auto-dopage** : Il ne nécessite pas de dopant externe. dans la chaîne polymère, le groupe ionisant, par exemple le groupe sulfonate du poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit en tant qu'agent dopant pour polymère.

➤ **Dopage par échange d'ions** : Dans ce cas, les rayonnements à haute énergie tels que les rayons gamma, les faisceaux d'électrons et le rayonnement neutronique sont utilisés dans le dopage polymères par dopants neutres. Irradiation aux rayons gamma en présence de gaz SF₆ ou un rayonnement neutronique en présence d'I₂, pour anesthésier le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, comme le SF et I₂, diviser en espèces d'abord agents dopants actifs sous irradiation à haute énergie [19].

I.1.1.4. Applications des polymères conducteurs

Les domaines d'applications des polymères organiques sont vastes et nombreux. À l'état non-dopé par exemple, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans différents dispositifs en électronique et en optoélectronique [20]. Les applications principales des polymères organiques peuvent être classées selon leurs états d'oxydation, comme suit :

✚ Applications à l'état conducteur (dopé) :

- Electronique plastique (électrodes et circuits)
- Adhésif conducteur
- Blindage électromagnétique
- Revêtement antistatique
- Peinture conductrice
- Revêtement anticorrosion

✚ Applications utilisant le processus du dopage/dédopage :

- Dispositifs électrochromes
- Capteurs chimiques
- Capteurs biochimiques
- Capteurs thermiques
- Batteries rechargeables

✚ Applications à l'état non dopé :

- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)
- Dispositifs d'affichage (OLED)
- Laser polymère
- Isolation de câbles à haute tension
- Revêtement anticorrosion

I.2. Généralités sur la Polyaniline

I.2.1. Historique

La polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, en effet son existence remonte à 171 ans depuis l'année 1834 où elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable. En 1856, *W.H. Perkin* découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté fait de la PANI [21]. Quelques années plus tard, en 1862, *H.Letheby* réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline [22] sous la forme d'un précipité vert foncé, dans des conditions aqueuses acides baptisé sous le nom de noir d'aniline. (Figure I.5)

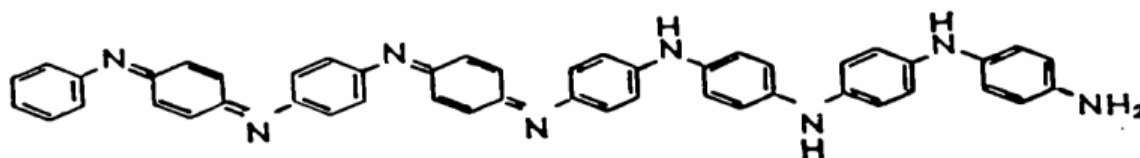


Figure I-5 : *Formule de la polyaniline préparée par Letheby*

Pendant les années qui ont suivi, de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillons en 1875 et Nietski en 1878 ont commencé à s'intéresser à ces nouveaux produits. Au début du 20^{ème} siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 *Willstatter et al.* [23], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine. (Figure I.6)

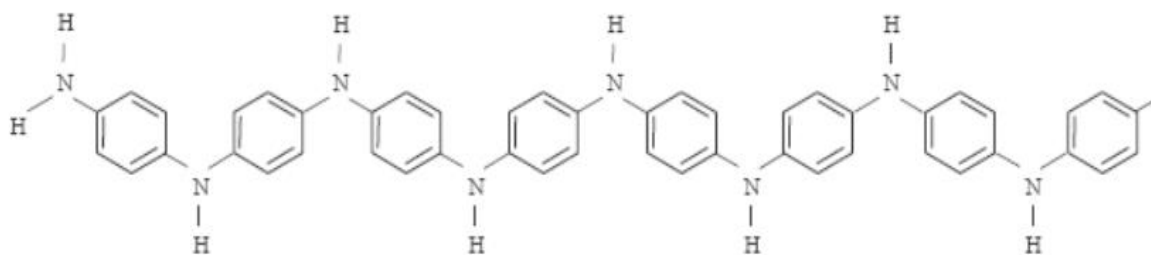


Figure I-6 : Structure de l'indamine

La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie ; ce n'est qu'en 1910 que *Green* et *Woodhead* [24] ont proposé une description de sa structure chimique. Le groupe de *Surville* montra en 1968 les propriétés redox de la polyaniline [25]. En outre, pendant toute cette période, rien n'a été connu au sujet de ses propriétés électriques. Néanmoins, l'intérêt vis à vis de ce polymère ne s'est vraiment développé qu'après la découverte par *Shirakawa* et *al.* Des propriétés de conduction du polyacétylène [26]. C'est ainsi qu'en 1989, *Bridgestone-Seiko* commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [26] et en 1992, *Cao* et *mil* trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [27]. Ceci a constitué le début d'une grande explosion, le nombre de publications concernant la polyaniline est depuis en pleine croissance.

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la PANI a une très bonne stabilité environnementale [28], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère [29] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique [30].

I.2.2. Différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure polyaniline est fabriquée chimiquement ou électriquement en fonction d'état d'oxydation et peut être décrite par la formule structurale suivante :

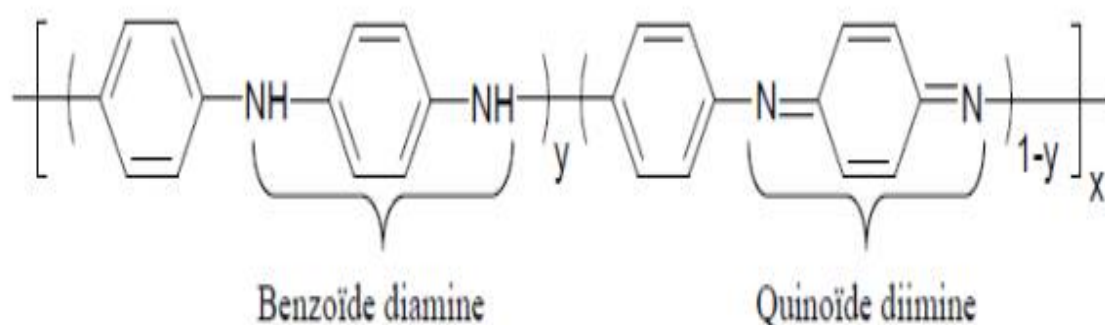


Figure I- 7 : Structure de la polyaniline.

Ainsi, les principales formes de polyaniline en fonction de la valeur de y [4.5] sont :

- ✚ la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- ✚ la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue)
- ✚ la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. En revanche la forme dopée de l'éméraldine base, le sel d'éméraldine (vert ou violet), a une conductivité de l'ordre de 15 S.cm^{-1}

Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la poly aniline a permis de relancer la recherche et de développer de nouvelles applications par exemple comme couche sensible pour un capteur de gaz [31].

I.2.3.Dopage de la Polyaniline

Le dopage de la polyaniline peut s'effectuer grâce à une réaction d'oxydoréduction qui correspond à une modification du nombre d'électrons du système π . Dans le cas de la polyaniline, un dopage de type p est observé. Ce processus permet de créer une charge 3.ppositive délocalisée, accompagnée par l'insertion d'un contre-ion dopant pour équilibrer la charge sur la chaîne polymérique [32].

Le dopage de la Pani peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système π , suite à un dopage acido-basique ou la protonation. Contrairement au dopage redox, seul le nombre d'électrons des orbitales p dans les sites imine sont impliquées. Ce processus est rendu possible par les propriétés acido-basiques de la polyaniline. En effet, la pani possède deux PKa égaux à 2,5 et 5,5 attribués aux fonctions quinone diimines et benzène

diamines. Ce polymère présente la particularité de passer de l'état isolant à l'état conducteur soit par oxydation, soit par protonation [33].

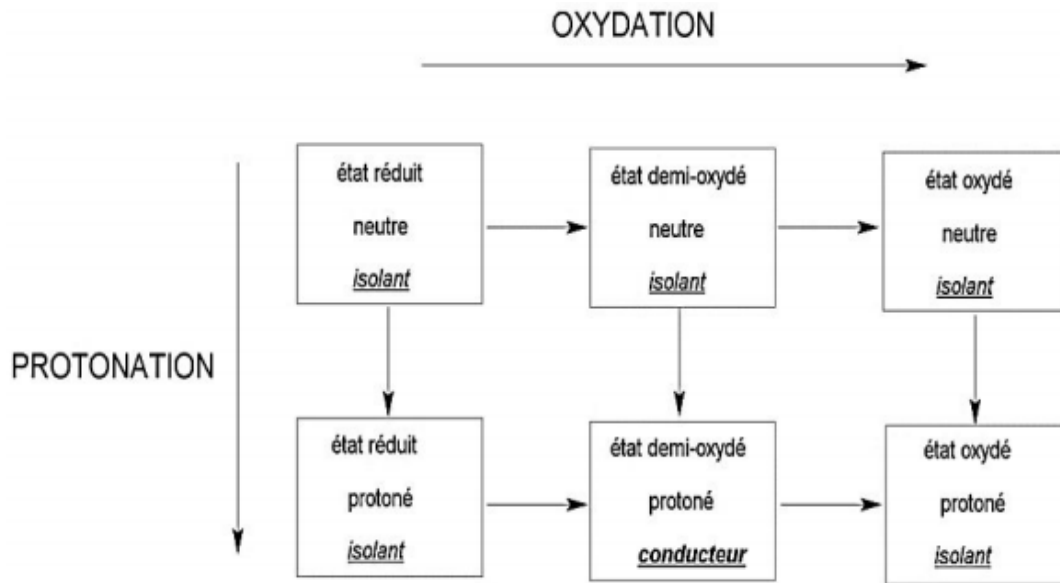


Figure I- 8 : *Dopage des différents états de la polyaniline*

I.2.4. Propriétés de la polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs le plus étudié, elle s'est avérée être l'un des plus polyvalents en raison de ses propriétés remarquables :

- Non toxicité.
- Sa facilité de préparation, et son coût, le monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché.
- Bonne stabilité pour l'environnement et pendant son fonctionnement.
- Ses intéressantes propriétés optiques et électrochimiques.
- Haute conductivité électronique

Le principal inconvénient de la polyaniline est qu'elle est insoluble dans l'eau et des solvants organiques courants, ce qui la rend moins facile à traiter [34].

I.2.4. Synthèse de la Polyaniline

Diverses méthodes de synthèse ont été développées pour l'élaboration de la polyaniline. On trouve des méthodes physiques telles que l'électrospinning, la lithographie, le spincoating et l'irradiation par plasma pulsé, mais aussi des méthodes chimiques en utilisant un gabarit ou

«template», avec des templates durs dits « hard template » ou avec des templates souples dits « soft template », ou également sans l'utilisation d'un gabarit (template-free method); par exemple la polymérisation sans agitation, la synthèse mécano-chimique et la synthèse électrochimique (mode voltampérométrie cyclique, potentiostatique et galvanostatique[35]).

Plusieurs études ont montré que différents paramètres expérimentaux influent sur les propriétés du polymère obtenu. Ces paramètres peuvent être classés selon un ordre hiérarchique suivant leur importance : la nature de l'oxydant, le rapport molaire oxydant/monomère, le temps de polymérisation et la nature du dopant :

- ✚ La nature de l'oxydant
- ✚ Le rapport molaire oxydant/monomère
- ✚ La nature du dopant

I.2.4.1. Synthèse électrochimique

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électrosynthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle [36].

I.2.4.2. Polymérisation interfaciale

La polymérisation interfaciale consiste à effectuer la polymérisation de l'aniline à l'interface entre deux liquides immiscibles (eau-chloroforme ou eau-xylène par exemple), l'oxydant (en général l'APS) étant présent dans la phase aqueuse acide alors que le monomère est présent dans la phase organique [37].

I.2.4.3. Oxydation chimique

Le polymère est obtenu par oxydation du monomère. Cette oxydation peut être déclenchée par ajout d'une espèce chimique oxydante, on parle d'oxydation chimique. La synthèse chimique permet de fabriquer une quantité importante de polymère et offre différentes possibilités de mise en œuvre, particulièrement en voie liquide après dispersion dans un solvant

approprié, permettant de contrôler les propriétés du matériau, comme sa morphologie à l'échelle submicronique ou ses propriétés électriques [38].

La synthèse par voie chimique oxydante développée par *MacDiarmid et al.* en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le peroxydisulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) et le trichlorure ferrique (FeCl_3). Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl , 1 mol/L) (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium et de monomère aniline avec un rapport molaire oxydant/aniline égale à 1.

De nombreuses études ont été menées et axées sur différents objectifs tels que l'amélioration des paramètres de synthèse de la polyaniline et les domaines d'application possibles.

P.Chitra, A.Muthusamy, R.Jayaprakash, E.R.Kumar, ont synthétisées nanocomposites de polyaniline (PANI/NiCoFe₂O₄) par polymérisation chimique de l'aniline en présence de nanoparticules de NiCoFe₂O₄ avec et sans traitement ultrasonique. La structure, la morphologie et les propriétés magnétiques de PANI et des nanocomposites sont caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), et magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les nanocomposites ont été analysés par la spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FTIR), la thermogravimétrie (TGA) et activité de deuxième génération harmonique (SHG). Les mesures d'hystérésis ont révélé que la magnétisation de saturation (M_s) augmente avec l'augmentation de la teneur en ferrite alors que la coercivité diminue [39].

L.Ma, J.Yan, M.Gan, L.He, W.Qiu, J.Li, ont étudié la cinétique de la formation du film PANI en présence d'un champ magnétique constant de 0,4T par la technique de la microbalance à quartz (QCM). La réaction présentait un demi-ordre par rapport à l'APS et un premier ordre par rapport à l'aniline. Les effets de la température et des différentes intensités de champ magnétique sur le taux de croissance du film ont été étudiés. Le taux de croissance augmentait avec l'intensité magnétique. Il a été suggéré que la technique de QCM peut fournir une méthode efficace pour l'étude cinétique de formation de film polyaniline en présence d'un MF [40].

J.Kan, Y.Jiang, Y.Zhang, ont étudié l'électropolymérisation de nanoparticules de polyaniline d'une forme unie et ordonnée de diamètre moyen environnant 95 nm, dans une solution contenant 0,2 mol/dm⁻³ d'aniline et 1,2 mol/dm⁻³ d'HCl en utilisant la méthode du potentiel constant à 0,7V en présence du champ magnétique (780mT). Les effets du matériau

du substrat et du temps sur les propriétés du film polyaniline ont été étudiés. Les résultats expérimentaux montrent que le champ magnétique a un effet d'orientation sur la polymérisation d'aniline. Des morphologies distinctes au microscope électronique à balayage (MEB) montrent les nanoparticules de polyaniline peuvent se former en présence du champ magnétique. Les résultats d'impédance CV et AC indiquent que le champ magnétique rend le courant redox de film de polymère plus important et la résistance de transfert de charge (R_{ct}) est plus faible [41].

S.Li, CH.Zhu, L.Tang, J.Kan, ont décrit la polyaniline contenant du Fe (PANI-Fe) qui a été préparée par oxydation chimique de l'aniline avec peroxydisulfate d'ammonium comme oxydant $0,5\text{mol/dm}^{-3}$ en solution de teneurs adéquates de HCl et de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence d'un champ magnétique appliqué à température ambiante. La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), les spectres UV-vis et FTIR suggèrent qu'il existe une interaction entre les chaînes FeCl_3 et PANI, mais le squelette PANI-Fe est essentiellement identique à celui de la polyaniline mère. Le tracé de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) montre que le PANI-Fe possède un comportement ferromagnétique doux à température ambiante. Les résultats du voltammogramme cyclique montrent que le film PANI-Fe est d'une excellente activité électrochimique [42].

M.Li, Z.Xing, G.Maengy, D.Xinsheng, F.Lijun, ont étudié la polyaniline obtenue par oxydation chimique dans le système de microémulsion composé d'aniline, d'émulsifiant, d'émulsifiant assistant et l'eau sous un champ magnétique (0 T, 0.2T, 0.4T, 0.6T). L'effet du champ magnétique sur le taux de polymérisation et la viscosité intrinsèque de la polyaniline ont été étudiés. La structure moléculaire de la polyaniline a été caractérisée par des spectres IR et la dégradation thermique a été évaluée à l'aide de techniques TG. Les résultats montrent que le taux de polymérisation, le poids moléculaire, la stabilité thermique et la conductivité de la polyaniline synthétisée ont augmenté et aucun effet sur les unités structurelles de base de la polyaniline n'a été observé dans le champ magnétique. Dans la gamme de l'intensité du champ magnétique étudié, le champ magnétique de 0,4 T exerce la plus grande influence sur la polymérisation de l'aniline [43].

I.2.6. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [44]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure I-9).

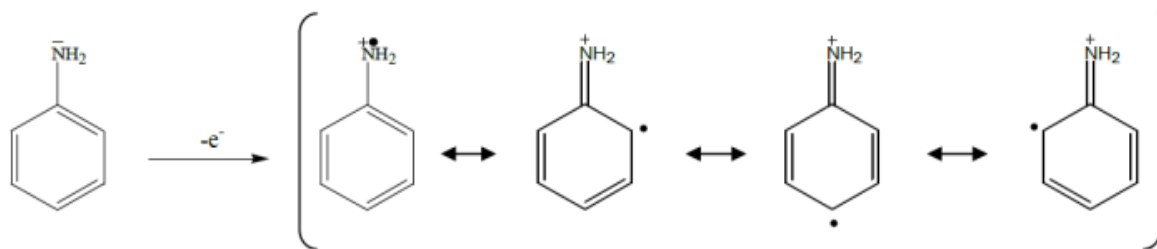


Figure I-9 : Formation du cation radical de l'aniline.

Par la suite, deux mécanismes sont proposés :

- Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I-10).
- Le couplage de deux cations radicaux (Figure I-11) [45].

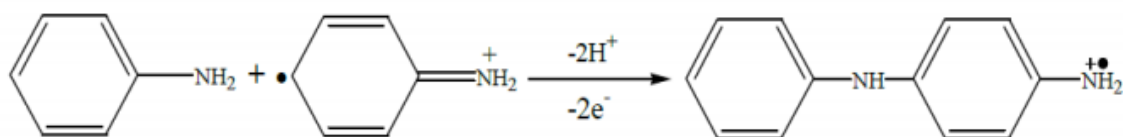


Figure I-10 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

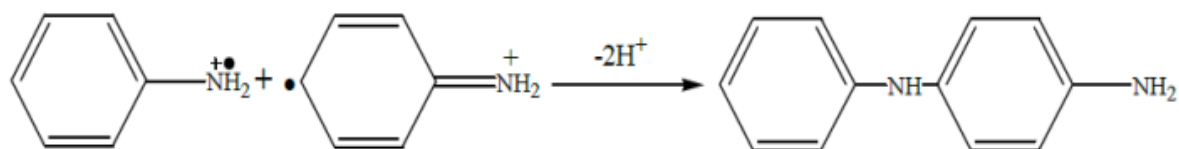


Figure I-11 : Couplage de deux cations radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure I-12) [46].

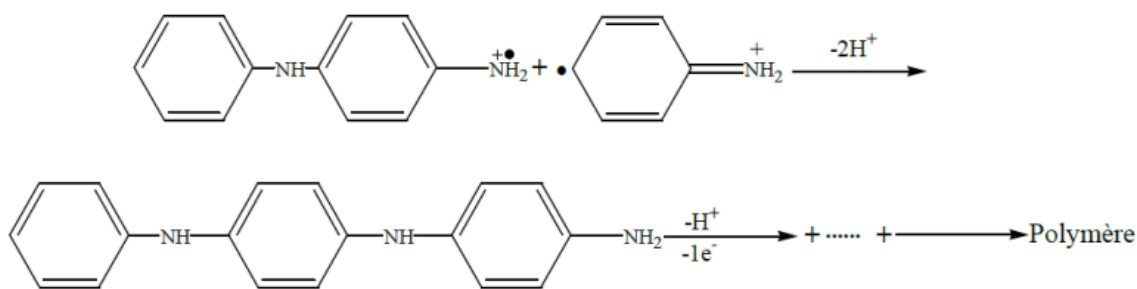


Figure I-12 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline (Figure I-13).

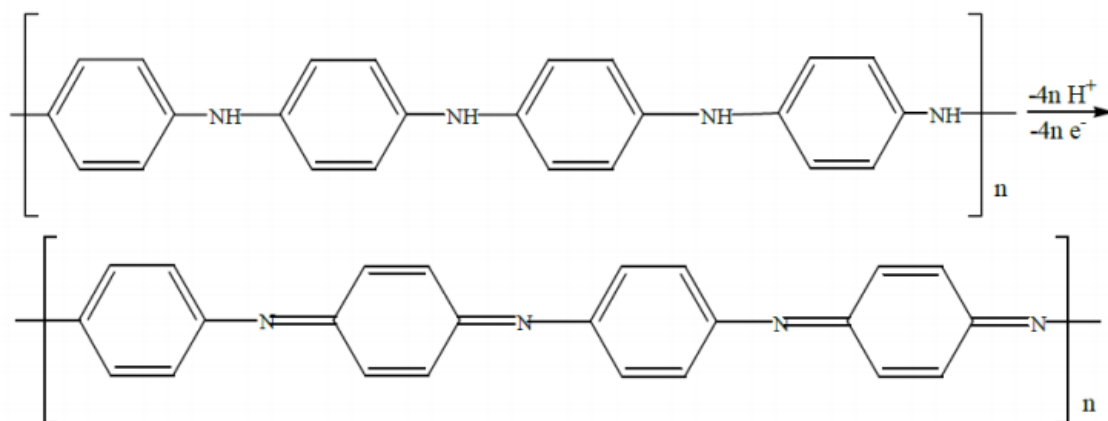


Figure I-13 : Oxydation de la forme leucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo - réduction du monomère (Figure I-13).

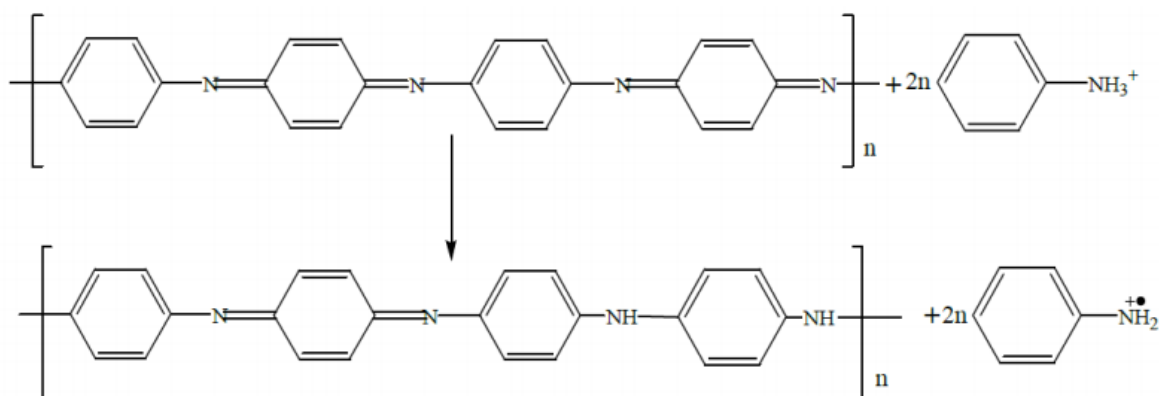


Figure I-14 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x = 0,5$).

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'émeraude. Cette forme peut être transformée en forme base par déprotonation dans une solution aqueuse d'ammoniac (NH_4OH) [47].

I.2.7. Application de la Polyaniline

La PANI est considérée comme très prometteuse pour plusieurs applications dans divers domaines [48]. Les principales applications sont :

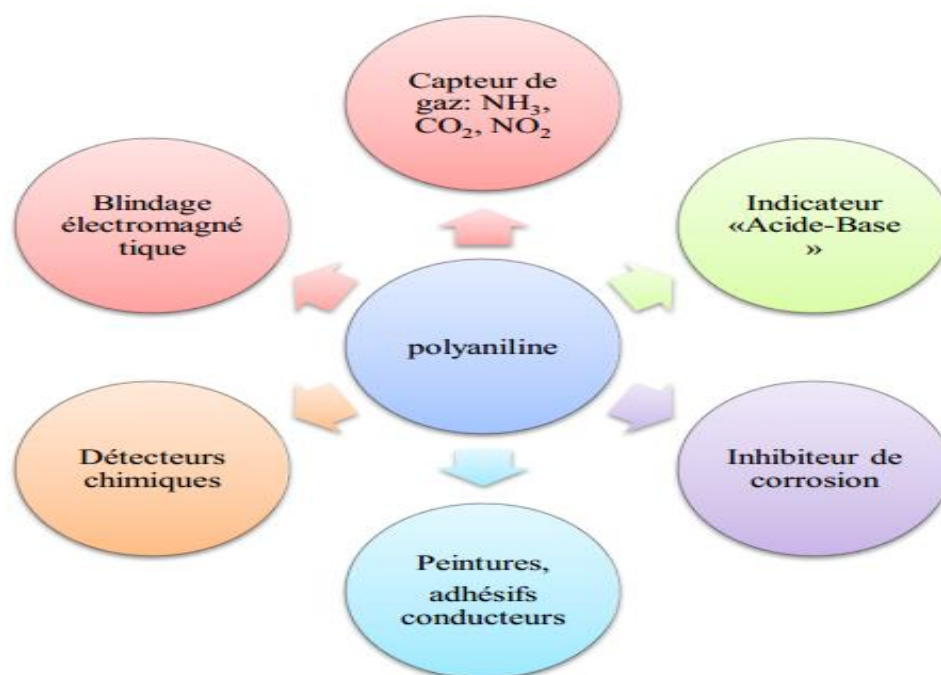


Figure I-15 : Applications de la polyaniline

I.3. Magnétisme dans les réactions chimique

I.3.1. Généralité sur le magnétisme

I.3.1.1. Historique

Les premiers phénomènes magnétiques de l'homme ont été révélés il y a plus de 3000 ans, avec la découverte dans la Grèce antique, dans la région de Thessalie (Magnésie), de roche minérale naturelle "magnétite" ayant des propriétés spéciales capables de s'attirer ou de se repousser mutuellement. Puis vint la première application pratique des aimants en provenance de Chine lorsque Shen Kua a trouvé un procédé pour magnétiser ces aiguilles de fer et a inventé la boussole [49].

Le terme « magnétisme » recouvre non seulement une large gamme de composés chimiques mais aussi une grande variété de phénomènes physiques, et de nombreuses réussites d'applications technologiques. C'est la collaboration entre théoriciens, physiciens expérimentateurs et chimistes motivés par le développement de nouveaux matériaux qui donnent à ce domaine de recherche sa richesse et sa variété [49].

I.3.1.2. Magnétisme moléculaire

Les matériaux magnétiques moléculaires sont fabriqués par les chimistes à partir des molécules bien choisies qui doivent contenir dans leur structure un ou plusieurs électrons. Certaines propriétés proviennent directement de la nature des interactions qui ont lieu dans une structure à l'état solide entre des électrons non appariés. Le comportement magnétique du composé dépend de l'étude des interactions entre différents électrons non appariés [50].

I.3.1.3. Origine du magnétisme

Tout corps, plongé dans un champ magnétique H^p acquiert une aimantation M^p telle que l'induction magnétique B^p à l'intérieur du matériau exprimée par :

$$B^p = H^p + \pi M^p \dots\dots\dots(I.1)$$

La réponse du matériau vis-à-vis de ce champ est caractérisée par une grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau qui est la susceptibilité magnétique χ [50], et pour un système isotrope s'exprime par :

$$\chi_{[cm^3.mol^{-1}]} = \frac{M_{[cm^3.mol^{-1}.G]}}{H_{[Gauss(G)]}} \dots\dots\dots(I.2)$$

I.3.1.4. Classification des matériaux magnétique

L'essentiel du magnétisme des atomes dans la matière provient de leurs couches électroniques incomplètes : moment orbital due au mouvement sur les orbitales des électrons autour du noyau, moment de spin d'origine purement quantique. Ces deux moments, couplés par une interaction d'origine relativiste, le couplage spin-orbite, forment le moment magnétique. Un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques selon sa direction [51]. Dans la matière condensé, les moments de spin des différents atomes sont couplés par interactions d'échange d'origine électrostatique, qui résulte du recouvrement des orbitales. A toute température, l'ordre des moments est déterminé par la compétition entre les interactions d'échange et l'agitation thermique. Cet ordre se manifeste par des configurations de moments variées (figure I-16). Ainsi, en dessous de la température de critique, dites température Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le paramagnétique, le ferromagnétique, l'antiferromagnétique, le ferrimagnétique et diamagnétique. Nous allons exposer brièvement les caractéristiques de chacune de ces catégories de matériaux :

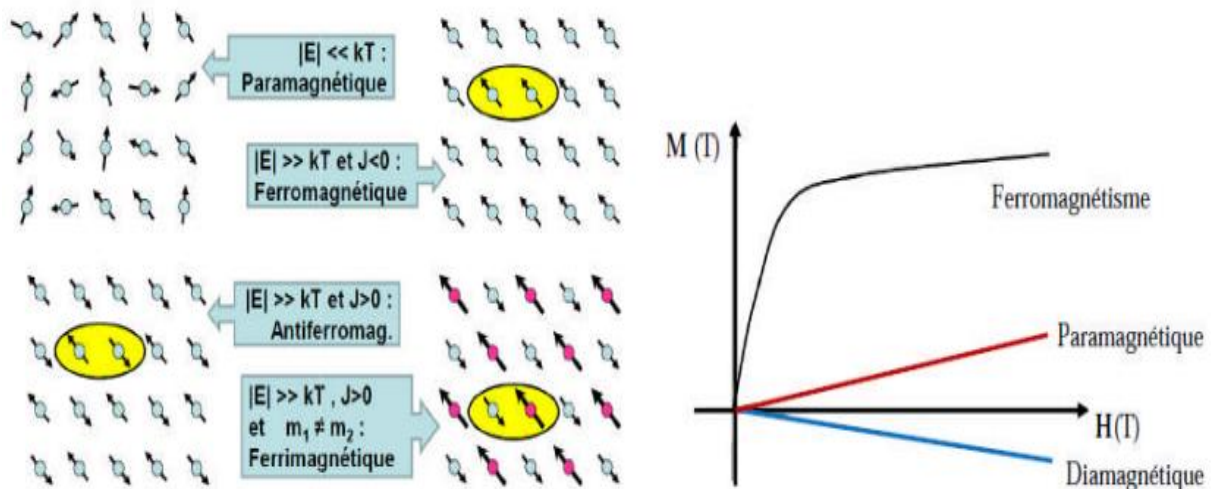


Figure I-16 : Classification des matériaux magnétiques

a) Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine Dèce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par

application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, cette dernière est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques [52].

a) Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [52].

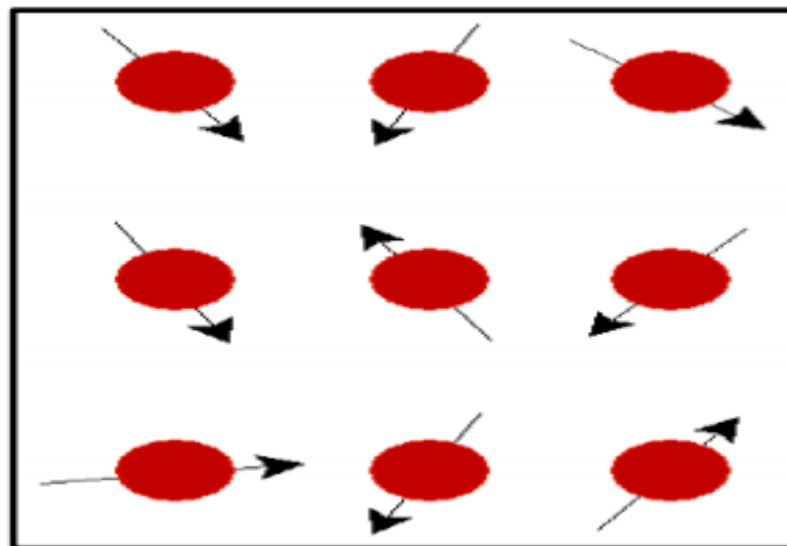


Figure I-17 : *Paramagnétisme des atomes libres*

b) Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques (figure I -6). Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau

ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est dur [53].

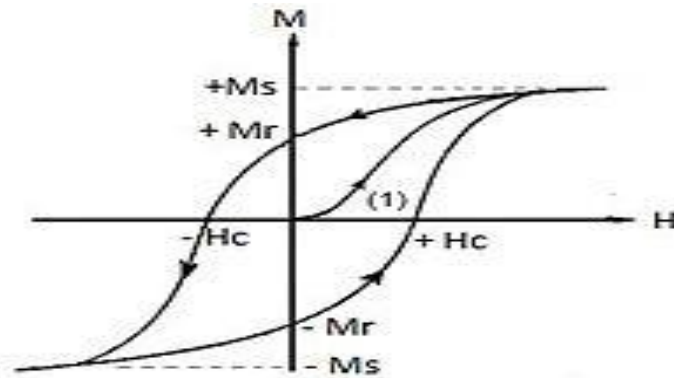


Figure I-18 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle a généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et 10^4 . A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

c) Antiferromagnétiques

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de *Néel*, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages FeMn et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques [53].

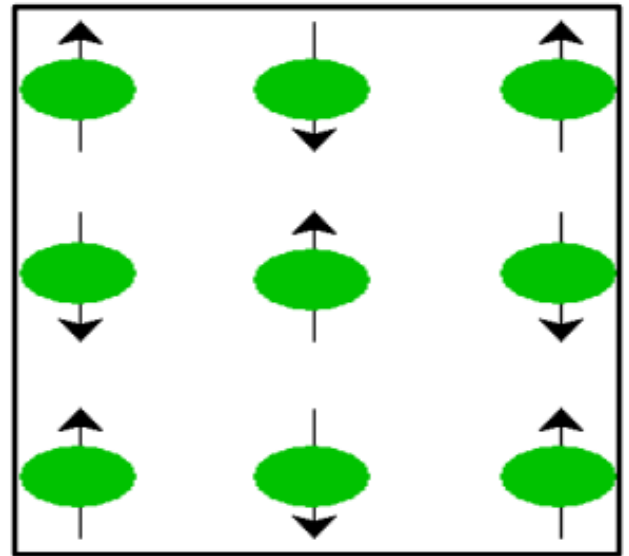


Figure I- 19 : Antiferromagnétisme

d) Ferrimagnétique

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexa ferrites comme le $BaFe_{12}O_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques [54].

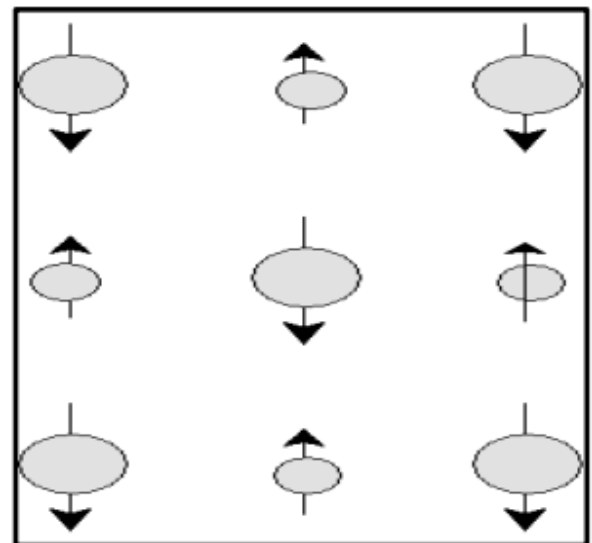


Figure I-20 : Ferrimagnétique

I.3.2. Effets de magnétisme sur les solutions électrolytiques

De nombreux travaux antérieurs ont concerné les effets d'un champ magnétique sur l'électrodéposition. Ces effets peuvent être divisés en trois catégories : des effets sur le transport dans la solution électrolytique, des effets sur la cinétique de transfert de charge et des effets sur le dépôt.

Un effet connu de longue date sur le transport dans la solution électrolytique est l'effet magnétohydrodynamique (MHD). On désigne ainsi les mouvements convectifs induits sous champ magnétique par la force volumique de Lorentz, $\vec{F}_{LB} = \vec{j} \times \vec{B}$ localement orthogonale à la densité de courant J et à l'induction B . Selon Aogaki [54] l'effet MHD global serait engendré par des micros rouleaux de convection appelés micro MHD (environ 10 μm) dues à des forces de Lorentz locales. Cette force magnétohydrodynamique peut produire une convection tangentielle à l'électrode qui pourrait réduire la couche de diffusion et donc induire des variations importantes des courants limites de diffusion. Une variation en $B^{1/3}$ a été rapportée [55], mais aussi des variations différentes.

Une force magnétoélectrocinétique susceptible d'expliquer l'existence d'écoulements parallèles à la surface de l'électrode a été proposée assez récemment [56]. Cette force s'écrit :

$$F_x = \lambda \rho(y) E_y B_x = \lambda_{\epsilon \epsilon_0} \frac{dE_y}{dy} E_y B_x \dots\dots\dots(I.3)$$

Où λ est une grandeur caractéristique de la solution qui dépend en particulier de la mobilité des ions (le plan de l'électrode est parallèle au plan xz). Cette force agit dans la couche de diffusion et met la solution en mouvement tangentiel, en augmentant le courant. Cette convection tangentielle a donné lieu à une interprétation alternative des variations des courants limites de diffusion avec le champ [57]. Il a été démontré par les mêmes auteurs que cet effet de champ magnétique est équivalent à l'effet d'un champ électrique tangentiel appliqué en l'absence du champ magnétique [58], [59], avec une augmentation du courant limite de diffusion enracine cubique du champ électrique appliqué.

Selon certains auteurs [60], [61], la force magnétique générée par l'existence des gradients de concentration des ions paramagnétiques doit également être prise en compte. Son expression est :

$$\vec{F}_{\vec{\nabla}C} = \frac{x_m B^2}{2\mu_0} \vec{\nabla}C \dots\dots\dots(I.4)$$

Chapitre II

Partie expérimentale

Introduction

Cette partie décrit l'ensemble des manipulations qui ont été effectuées dans le cadre de l'étude de la polymérisation de l'aniline sans et en présence de champ magnétique. La partie expérimentale se compose de deux étapes, la première représente la partie synthèse du polymère par oxydation chimique, la seconde regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation du produit synthétisé.

II.1. Produits utilisés

a) Aniline :

- Formule générale : $C_6H_5NH_2$;
- Masse molaire : $M = 93,13 \text{ g/mole}$;
- Pureté : $\geq 99 \%$;
- Densité : $d = 1,022 \text{ g/cm}^3$.

b) Persulfate d'ammonium :

- Formule générale : $(NH_4)_2S_2O_8$;
- Masse molaire : $M = 228,2 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 98% ;
- Densité : $d = 1,98 \text{ g/cm}^3$.

c) Acide chlorhydrique :

- Formule générale : HCl ;
- Masse molaire : $M = 36,46 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 38% ;
- Densité : $d = 1,2 \text{ g/cm}^3$.

d) Acide acétique :

- Formule générale : $C_2H_4O_2$;
- Masse molaire : $M = 60,05 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99% ;
- Densité : $d = 1,049 \text{ g/cm}^3$;

e) Acide sulfurique :

- Formule générale : H_2SO_4 ;
- Masse molaire : $M = 98,08 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 97% ;
- Densité : $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$.

f) Chlorure de fer :

- Formule générale : Cl_3Fe ;
- Masse molaire : $M = 162.2 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 97 %.

g) Diethyl éther :

- Formule générale : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$;
- Masse molaire : $M = 74.12 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99.5 % ;
- Densité : $d = 0.71 \text{ g/cm}^3$.

h) 1,4-Dioxane :

- Formule générale : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$;
- Masse molaire : $M = 88.1 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99.8 %.

i) Méthanol :

- Formule générale : CH_4O ;
- Masse molaire : $M = 32.04 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99.9 % ;
- Densité : $d = 0.79 \text{ g/cm}^3$.

j) Ethanol :

- Formule générale : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- Masse molaire : $M = 46 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 100 %.

k) Acétone :

- Formule générale : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$;
- Masse molaire : $M = 58 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99.5 % ;
- Densité : $d = 0.79 \text{ g/cm}^3$.

l) Acide Acétique :

- Formule générale : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$;
- Masse molaire : $M = 60.05 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99.8 % ;
- Densité : $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$.

m) Diméthyle sulfoxyde (DMSE) :

- Formule générale : $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$;

- Masse molaire : $M = 78.13 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 99 %.

II.2. Matériel utilisé

- Agitateurs magnétique ;
- Béchers ;
- Fioles de 100 ml ;
- Verres montre ;
- Balance électrique ;
- Spatule ;
- Barreaux magnétique ;
- Entonnoir ;
- Pompe à vide ;
- PH-mètre ;
- Conductimètre ;
- Turbidimètre ;
- Dispositif de magnétisme var de figure II-5 ;
- Papier filtre.

II.3. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique

II.3.1. Préparation de solution

Dans un bécher contenant 100 ml d'acide chlorhydrique (HCl) [0.2M-1.65ml], on dissout le persulfate d'ammonium $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ [0.1M-2.28g] et on mesure le pH et la conductivité de la solution, puis on ajoute l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) [0.1M -0,92ml] en fixant le rapport molaire $n_{\text{Aniline}}/n_{\text{Oxydant}}$ égale à 1.

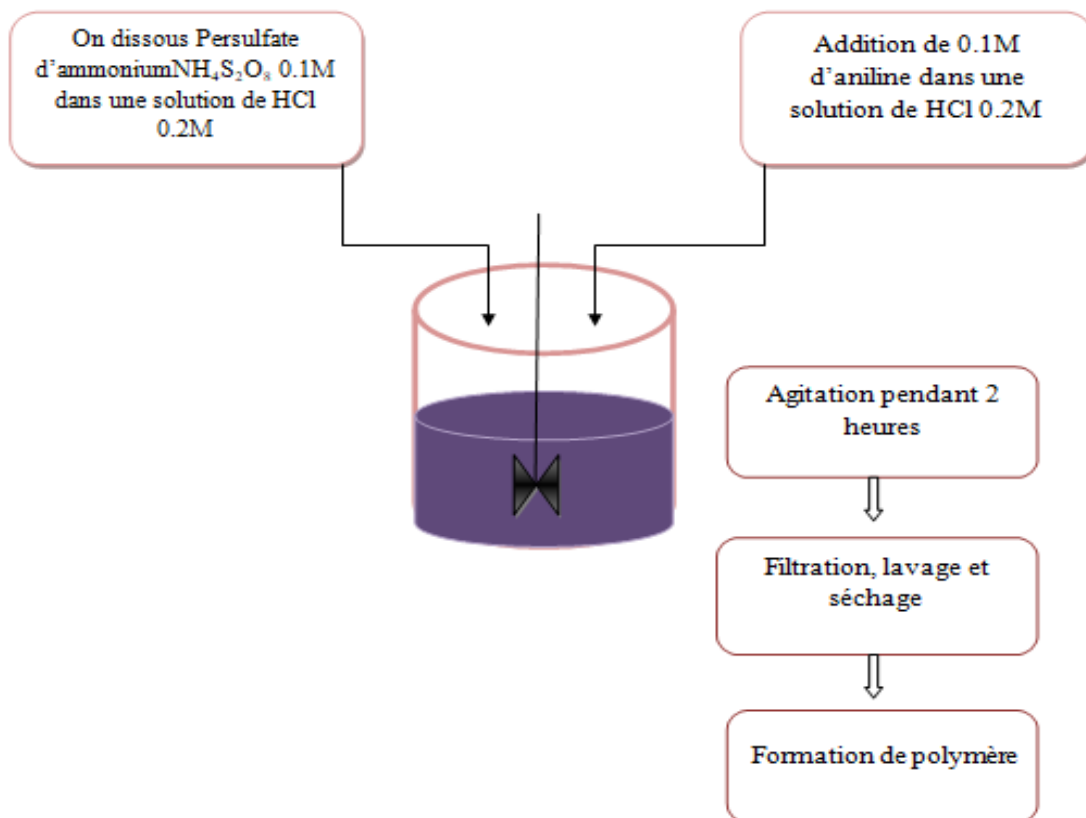


Figure II-1 : Schéma de synthèse chimique de polymérisation

- Préparation d'une solution d'HCl [0.2M] dans 100ml à partir de la solution mère à 12.10M

- Calculer le volume à prélever par la loi de dilution :

$$C_1V_1=C_2V_2 \longrightarrow V_1=\frac{C_2V_2}{C_1}$$

Ou :

C₁ : La concentration de la solution mère d'HCl (M)

C₂ : La concentration de la solution fille d'HCl (M)

V₁ : Le volume d'HCl à prélever (ml)

V₂ : Le volume de la solution préparée.

- Sous la haute, verser un petit volume dans un bécher ;

- Prélever le volume calculé (1.65ml) par une pipette de 2ml ;
- Verser l'acide dans la fiole en ajoutant un petit volume d'eau distillé ;
- Agiter un peu, puis compléter le volume jusqu'au trait de jauge.

- **Préparation d'une solution d'H₂SO₄ et CH₃CO₂H**

Procéder le même protocole décrit ci-dessus pour une solution fille d'H₂SO₄ à 0.2M à partir d'une solution mère à 18.02M en prélevant un volume de 1.11ml ; de même pour une solution de CH₃CO₂H à 0.2M à partir d'une solution mère à 17.23M en prélevant un volume de 1.16 ml.

- **Préparation d'une solution de persulfate d'ammonium NH₄S₂O₈**

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

$$m = C.M.V * 100/98 \dots\dots\dots (II.1)$$

Ou :

98 : La 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/ml)

V : Volume de la solution à préparer (ml)

De même pour une solution de Cl₃Fe à 0.1M pour une masse de 1.65g.

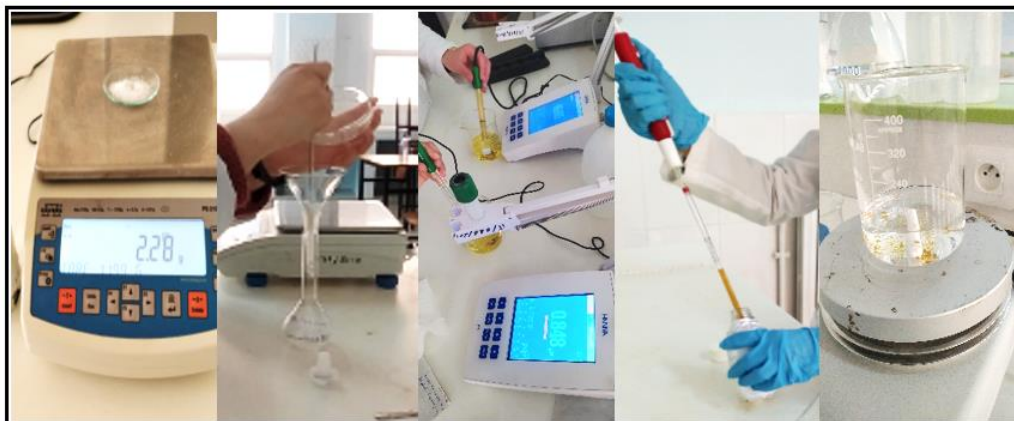


Figure II -2 : Préparation de solution

II.3.2. Polymérisation par oxydation chimique

Après avoir préparé le milieu de synthèse on ajoute un volume de 0.92 ml d'aniline, puis on laisse la solution sous agitation. Cette expérience décrit la synthèse de polyaniline par voie chimique. La polymérisation de l'aniline est suivie par un changement total de couleur de la solution (bleu vert).

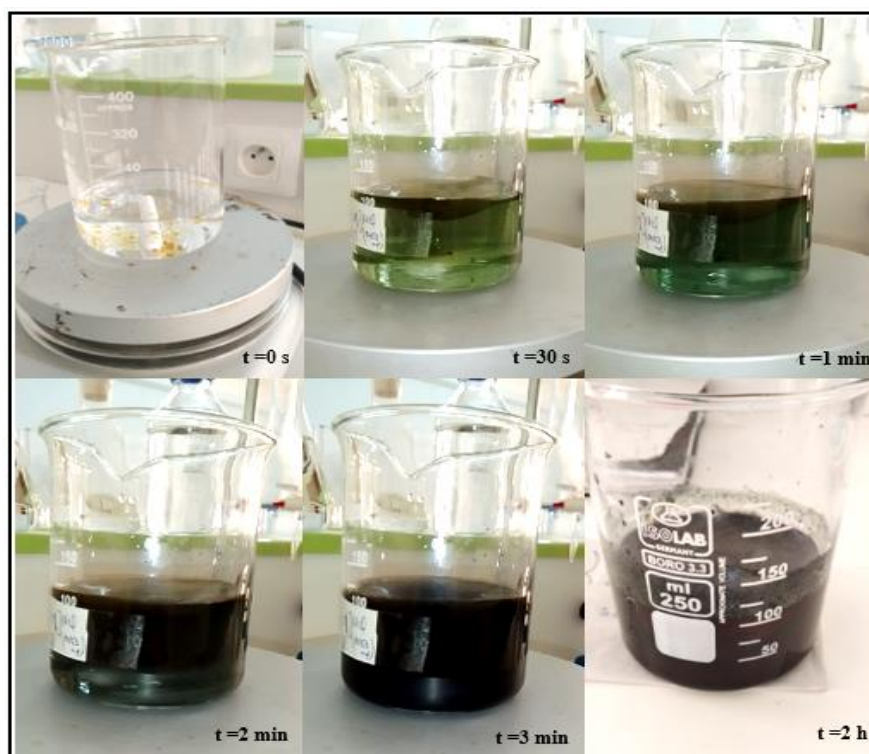


Figure II-3 : Polymérisation de polyaniline par oxydation chimique

II.3.3. Filtration

Le produit obtenu est filtré puis lavé par l'eau distillée (pour éliminer les traces des monomères et d'oxydant), puis séché à l'air libre pendant 24 heures.



Figure II-4 : *Filtration, lavage et séchage*

II.4. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique sous magnétisme

Pour étudier l'effet du magnétisme sur la polyaniline, on a utilisé un dispositif composé d'une bobine de fil en cuivre lié à un multimètre et un générateur de courant continu. Le principe de cette expérience est de soumettre le milieu de synthèse à un champ électromagnétique variable afin d'étudier l'effet de magnétisme sur la réaction de polymérisation.

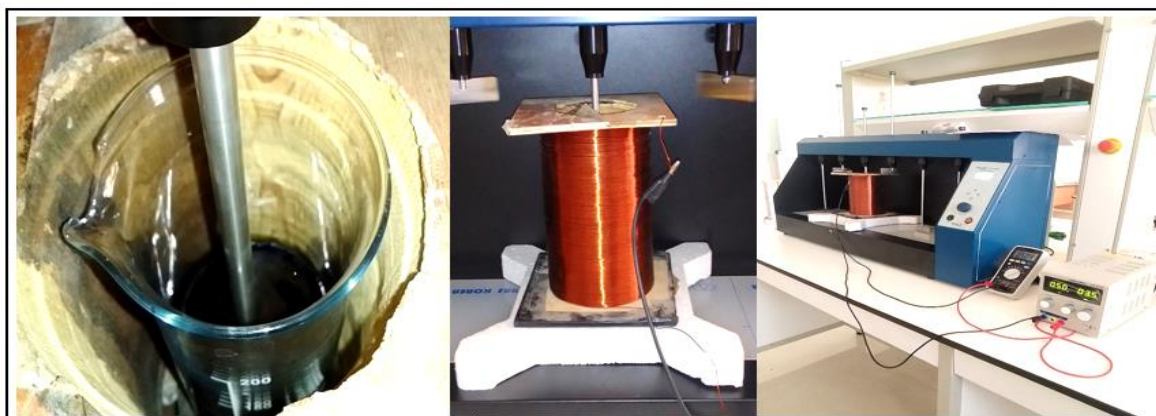


Figure II-5 : *Synthèse de polyaniline sous l'effet d'un champ magnétique*

II.5. Paramètres suivis lors de la synthèse de PANI

- **Nature de l'oxydant**

Dans cette expérience, on a utilisé deux oxydants pour la synthèse de polyaniline à savoir le [Chlorure de fer (Cl_3Fe) et le persulfate d'ammonium($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$)] en fixant la même quantité d'acide hydrochlorique [1.65ml ; 0.2M] (pour un volume de 100ml) et la même quantité d'aniline [0.92ml ; 0.1M], tout en fixant le rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ égale à 1. Le pH et la conductivité des milieux de synthèse ont été mesurés.

- **Nature de l'acide**

Pour cette expérience on a préparé plusieurs solutions acides à base de HCl, H_2SO_4 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, dans lesquelles on a dissout le persulfate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) (0.1M-2.33g), et on a mesuré le pH ainsi que la conductivité des différentes solutions, puis on a ajouté l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) (0.1M -0,92ml) en fixant le rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ égale à 1.

Tableau II- 1 : Acides étudiés

<i>Acide</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>HCl</i>	<i>CH₃CO₂H</i>
	[0.2M]	[0.2M]	[0.2M]
<i>Paramètre</i>	100ml	100ml	100ml
	V=1.1ml	V=1.65ml	1.16ml

- **Concentrations en acide**

Pour cette expérience, on a utilisé la solution de HCl comme milieu de synthèse à différentes concentrations. Ces concentrations sont calculées par la loi de dilution décrite comme suit :

On a pour une concentration de 0.2 M :

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad \longrightarrow \quad V_1=\frac{C_2V_2}{C_1} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

$$V_1=\frac{0.2 \cdot 100}{12.10} \quad \longrightarrow \quad V_1= 1.65 \text{ ml}$$

Tableau II- 2 : Variation de la concentration en acide

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

- **Temps**

Dans cette expérience, on a fixé les paramètres de synthèse comme suit : la quantité d'acide hydrochlorique (HCl) [1.65ml ; 0.2M] (de volume égale à 100ml), la quantité de persulfates d'ammonium [2.33g ; 0.1M] et la quantité d'aniline [0.92ml ; 0.1M] tout en fixant le rapport molaire $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ est constant (1), puis on a varié le temps de polymérisation.

Tableau II- 3 : Variation du temps de polymérisation

<i>N° d'essai</i>	1	2	3	4
<i>Temps (h)</i>	1	2	3	4

- **Rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$**

L'étude du rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ lors de la synthèse de polyaniline est très importante afin d'optimiser ce paramètre. Pour cela, on a préparé le milieu de synthèse en fixant la quantité de 100 ml de HCl (0,2 M - 1,65 ml) et celle de l'aniline ($C_6H_5NH_2$) (0.1M - 0,92ml), puis on varie le rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ de 0.5 jusqu'à 2, calculés par la méthode suivante :

Pour un rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}} = 1.5$ on a :

$$n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}} = 1.5 \longrightarrow n_{\text{oxydant}} = 0.01 / 1.5 \longrightarrow n_{\text{oxydant}} = 0.007 \text{ mol}$$

Ainsi :

$$n = \frac{m}{M} \longrightarrow m = n.M. \longrightarrow m = 0.007 * 228.19 * 100 / 98 \longrightarrow m = 1.63 \text{ g}$$

Tableau II- 4 : Variation du rapport naniline / noxydant

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

- **L'intensité de courant**

Après avoir fixé les paramètres de synthèse en terme de concentrations en réactifs, le protocole expérimental par lequel on effectue l'étude de l'effet de champ magnétique sur la synthèse de polyaniline est le suivant : on prépare un volume de 100 ml d'acide chlorhydrique (HCl) [0,2 M - 1,65 ml], dans lequel on ajoute le persulfate d'ammonium (NH₄S₂O₈) [2.28g ; 0.1M], et l'aniline (C₆H₅NH₂) [0,1 M -0,92 ml] en respectant le rapport (n_{aniline} / n_{oxydant}= 1).

Puis on réalise la synthèse sous l'effet de différents champs magnétiques en variant l'intensité de courant qui traverse la bobine.

Tableau II- 6 : Variation de l'intensité de courant

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

II.6. Caractérisation de la polyaniline

Dans cette partie, une analyse spectroscopique de la PANI est présentée, en l'occurrence, on a opté pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible. De plus, la mesure de la conductivité électrique de la poudre de PANI permettra d'étudier l'influence du magnétisme sur sa propriété conductrice.

La polyaniline est un polymère conjugué ayant une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons

(π) sur la totalité de la chaîne). La structure de π -conjugués ayant généralement des bandes caractéristiques qu'on va explorer avec spectroscopie infrarouge et UV-visible.

II.6.1. Solubilité de poudre de polyaniline

L'une des principales difficultés dans le contrôle de la relation structure/propriétés est l'insolubilité de la plupart des polymères conducteurs. Durant des décennies, de nombreuses équipes de recherche ont synthétisé et étudié les propriétés de polymères conducteurs solubles. Ils ont observé que la présence de plusieurs groupes de substituant sur l'unité du monomère augmente la solubilité mais baisse la conductivité [62].

Dans ce travail on a opté pour une méthode classique pour estimer la solubilité, basée sur le principe de dissolution de poudres de polymère dans différents solvants suivi d'une filtration sur papier filtre.

- **Préparation des échantillons**

Dans un bécher, on introduit 10mg d'échantillon dans 10ml de solvant (Acide acétique, Acétone, Méthanol, Ethanol, Diethyl éther, DMSO, 1,4-Dioxane) sous agitation pendant 20min puis on filtre la solution sur papier filtre pesé au préalable, et on le laisse sécher à température ambiante pendant 24h, ensuite on pèse le papier après filtration pour calculer la solubilité comme suit :

$$S = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Ou :

Δm : Différence de masse entre papier après et avant filtration.

m_0 : Masse initiale d'échantillon



Figure II.6 : *Protocole d'étude de solubilité*

II.6.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes.

Les radiations infrarouges ne peuvent pas provoquer des modifications dans l'état énergétique des électrons. Elles peuvent par contre exciter des mouvements de vibration et de rotation des molécules. A chaque atome ou groupe d'atomes susceptible d'entrer en vibration ou en rotation, suivant une fréquence qui lui est propre, correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde bien déterminée.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge de fréquence (nombre d'onde) déterminée 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 [63].

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

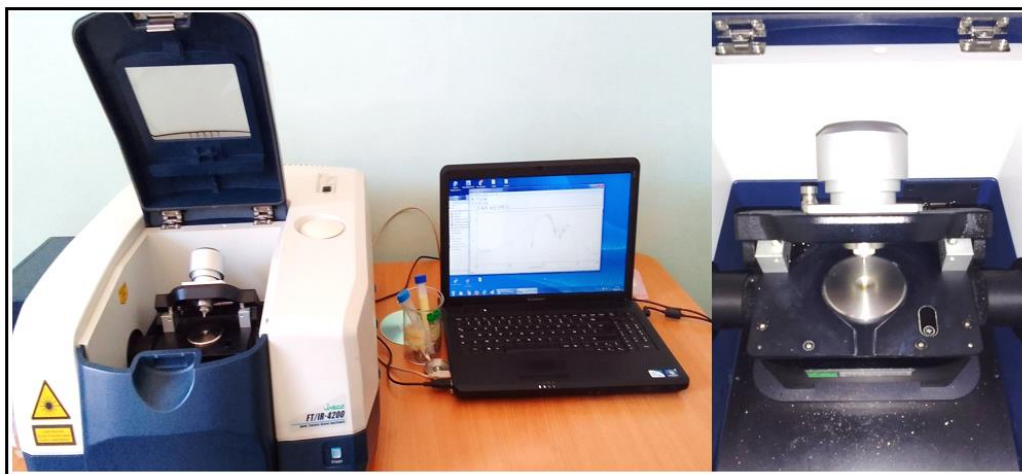


Figure II.7 : *Spectrophotomètre infrarouge JASCO FT-4200*

II.6.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre [63].

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau "JENWAY 6850 VIS" dont le domaine 200-800 nm. Il comporte, comme tout spectromètre UV-Visible classique, une source de lumière, un monochromateur et un détecteur.

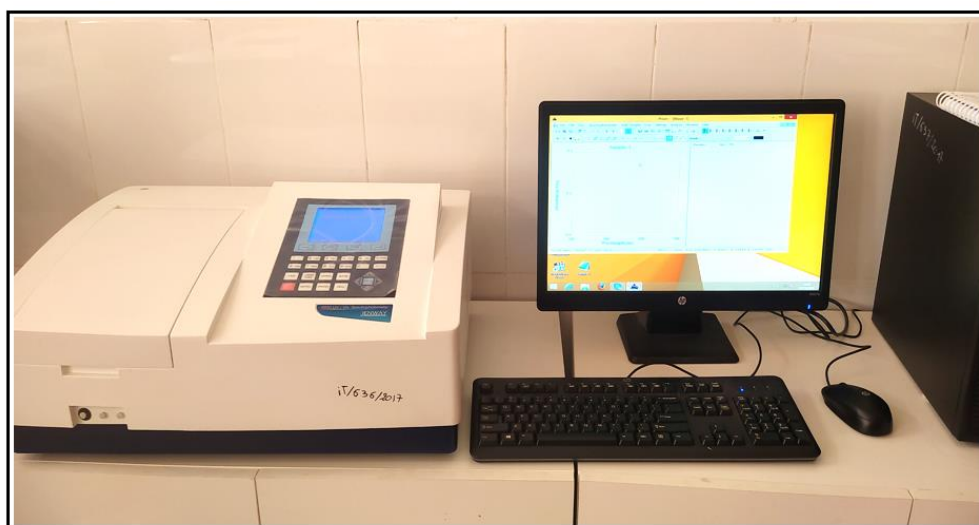


Figure II.8 : *Spectrophotomètre Ultraviolet-Visible JENWAY 6850 VIS*

• **Préparation des échantillons**

On solubilise la poudre de PANI dans un volume de 10 ml de solvant diméthyle-sulfoxyde puis on introduit dans le spectrophotomètre UV – Vis pour mesurer leur absorbance.



Figure II.9 : *Caractérisation Ultraviolet-Visible (UV-Vis)*

II.6.4. Conductivité

La conductivité électrique (exprimer en S.m-1) est l’aptitude d’un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage des courants électriques. C’est le rapport entre la densité de courant et l’intensité de champ électrique. C’est l’inverse de la résistivité. Le symbole généralement utiliser pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ [64].

Lorsque l’on applique un champ électrique à un matériau, il est possible de provoquer un déplacement de charge électrique à l’intérieur de celui-ci. Selon la nature de matériau, ce déplacement s’effectue de manière plus ou moins aisée, en fonction de sa résistance électrique.

On définit alors la résistance électrique R d’un matériau comme le rapport entre la différence de potentiel U appliquée au matériau et l’intensité I du courant qui circule. D’après la loi d’ohm :

$$R = \frac{U}{I} \dots\dots\dots(II.4)$$

La résistance électrique dépend des dimensions géométriques de l’échantillon. En conséquence, il n’est possible de comparer les matériaux entre eux uniquement si l’on a

connaissance des dimensions et de la résistance de chaque échantillon. Ainsi, deux échantillons de matériaux différents peuvent avoir la même résistance sans pour autant conduire le courant de la même façon.

On définit alors une grandeur plus appropriée, indépendante de la géométrie de l'échantillon et permettant de mesurer la capacité d'un matériau à laisser circuler un courant électrique. Il s'agit de la résistivité volumique électrique ρ . Pour un échantillon de section rectangulaire de section S et de longueur L , on a :

$$R = \frac{\rho L}{S} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

ρ est la résistivité volumique du matériau et s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$. l'inverse de la résistivité ρ et la conductivité électrique σ et s'exprime en S/cm

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

La conductivité électrique volumique est, elle aussi, indépendante des dimensions du matériau et permet de classer le matériau par rapport à leur conductivité électrique intrinsèque, sans tenir compte de la géométrie de l'échantillon [65].

Dans notre cas, pour mesurer la conductivité électrique de notre échantillon on a utilisé une technique développée par le professeur *S.BENSAID* au niveau du laboratoire matériaux et développement durable, Energie et systèmes électriques et électroniques.



Figure II.10 : Préparation d'échantillon pour mesure la conductivité

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

L'ensemble du travail a été réalisé dans le Laboratoire de l'université de Bouira. Il a été mené en deux étapes distinctes : La synthèse chimique de la polyaniline (PANI) dont on a varié les paramètres de polymérisation comme la concentration de l'acide, de l'oxydant ainsi que l'effet du champ magnétique sur la PANI, et la caractérisation de la poudre de PANI sous diverses conditions a été caractérisées par spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolet et par conductimètre.

III.1.Variation des paramètres de polymérisation

III.1.1. Milieu de synthèse

La variation de milieu de synthèse est le premier paramètre qu'on a étudié. Pour cela, on a choisi trois différents milieux qui sont deux acides minéraux (HCl, H₂SO₄) et un acide organique (acide acétique CH₃-CO₂H), les résultats obtenus en termes de la masse de polymère et de conductivité sont illustrés dans le tableau III-1 et la figure III-1.

Tableau III-1 : Polymérisation d'aniline par variation d'acide

<i>N° d'essai</i> <i>Paramètre</i>	<i>Acide</i>	<i>ANI</i> <i>(C₆H₅NH₂)</i>	<i>NH₄S₂O₈</i>	<i>n_{aniline/}</i> <i>n_{oxydant}</i>	<i>t</i>	<i>pH</i>	<i>Conductivité</i> <i>de milieu</i> <i>(ms/cm)</i>	<i>m_{polyaniline}</i> <i>(g)</i>
<i>H₂SO₄</i>	1 [0.2M] 100ml V=1.1ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	n=0.01mol c= [0.1M] m= 2.28g	1	2h	0.792	64.79	0.84
<i>CH₃CO₂H</i>	2 [0.2M] 100ml 1.16ml	//	//	//	//	/	/	0.63
<i>HCl</i>	3 [0.2M] 100ml V=1.65ml	//	//	//	//	0.855	57.92	0.86

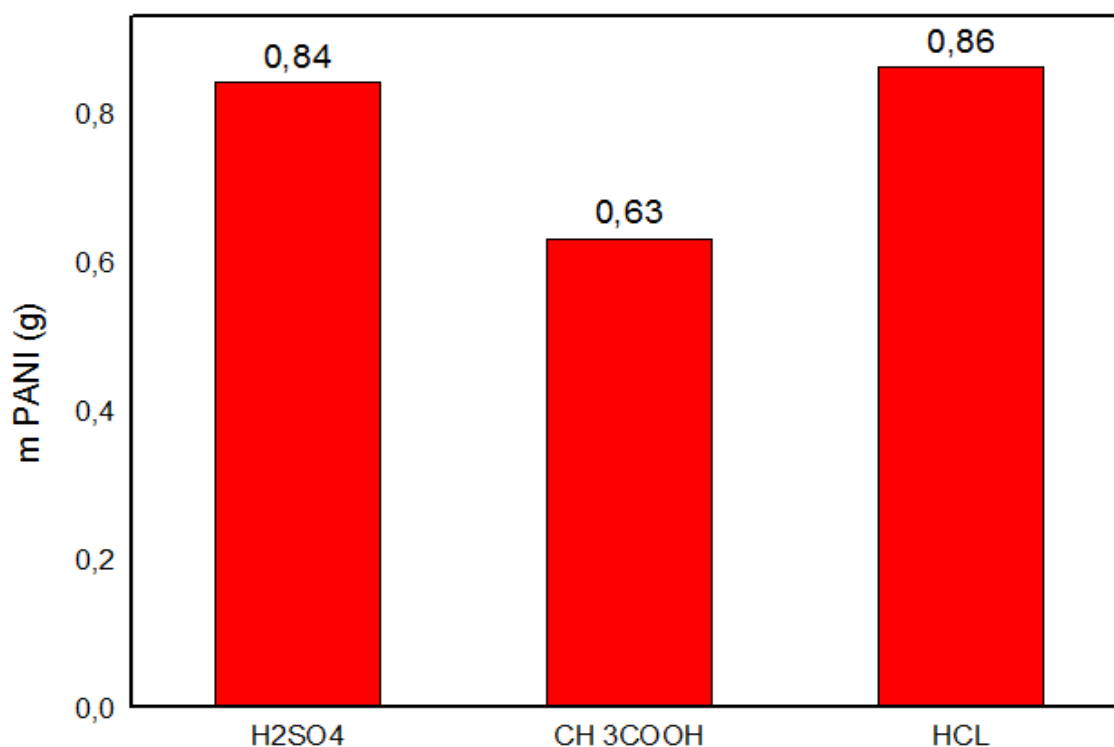


Figure III-1 : *Masses de PANI synthétisé par HCl, H₂SO₄ et CH₃CO₂H comme acide en fonction de temps*

On remarque que la masse de poudres de PANI obtenues est plus importantes dans les acides minéraux qu'organique. Cela est peut-être dû la conductivité ionique que représentent les acides forts.

III.1.2. Nature de l'Oxydant

Après avoir opté pour le HCl comme milieu de synthèse, nous avons procédé au choix de l'oxydant. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.2 et la figure III.2.

Tableau III-2 : Polymérisation d'aniline par variation d'oxydante

N° d'essai	HCl	ANI (C ₆ H ₅ NH ₂)	Oxydant	n _{aniline} / n _{oxydant}	T	pH	Conductivité (ms/cm)	m _{polyaniline} (g)
Cl ₃ Fe	[0.2M] 100ml V=1.65ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	n=0.01mol c= [0.1M] m= 1.62g	1	2h	0.749	51.98	0.13
	//	//	//	//	4h	0.748	51.15	0.11
NH ₄ S ₂ O ₈	//	//	n=0.01mol c= [0.1M] m= 2.28g	//	2h	0.855	57.92	0.86
	//	//	//	//	4h	0.920	53.42	0.83

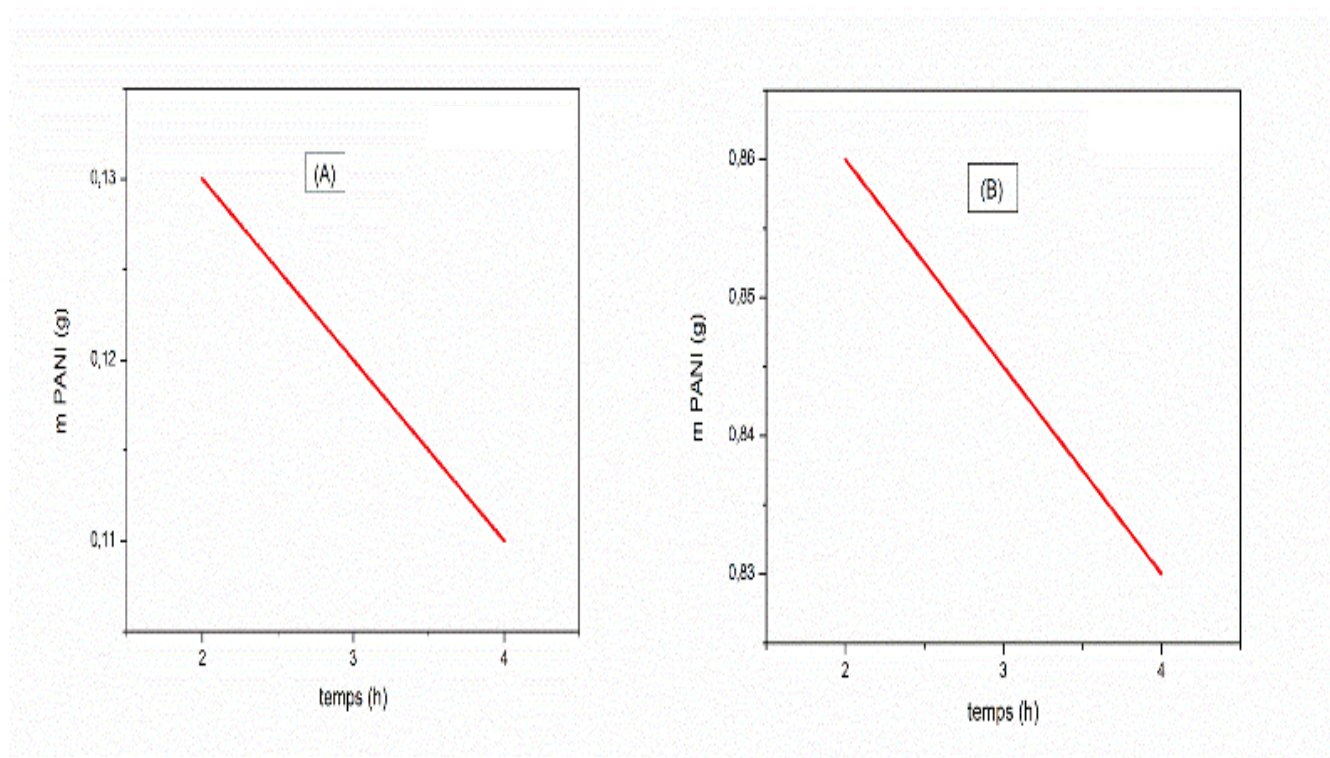


Figure III-2 : Masse de PANI synthétisé par HCl et Cl₃Fe (A), NH₄S₂O₈(B) comme oxydants en fonction de temps

La variation de la nature d'oxydant a indiqué que le $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est le meilleur oxydant pour la synthèse de PANI par oxydation chimique en terme de rendement massique.

La particularité de l'APS est son potentiel redox élevé (2,01 V vs. SHE) par rapport aux valeurs du potentiel redox de Cl_3Fe (1,33 V vs. SHE), ce qui le rend le meilleur candidat pour la polymérisation chimique oxydative de l'aniline.

III.1.3. Concentration d'acide hydrochlorique

La variation de la concentration d'HCl a été étudiée pour estimer le rendement massique de la synthèse. Les résultats sont représentés dans

Tableau III-3 : Polymérisation d'aniline par acide hydrochlorique

<i>N° d'essai</i> <i>Paramètre</i>	<i>HCl</i>	<i>ANI</i> <i>(C₆H₅NH₂)</i>	<i>NH₄S₂O₈</i>	<i>n_{aniline/}</i> <i>n_{oxydant}</i>	<i>t</i>	<i>pH</i>	<i>Conductivité</i> <i>(ms/cm)</i>	<i>m_{polyaniline}</i> <i>(g)</i>
1	[0.2M] 100ml V=1.1ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	n=0.01mol c= [0.1M] m= 2.28g	1	2h	0.931	49.99	0.85
2	[0.5M] 100ml V=4.13ml	//	//	//	//	0.514	100.6	0.8
3	[1M] 100ml V=8.26ml	//	//	//	//	0.131	173.9	0.78
4	[1.5M] 100ml V=12.4ml	//	//	//	//	0.002	237.9	0.79
5	[2M] 100ml V=16.59 ml	//	//	//	//	-0.126	287.4	0.7

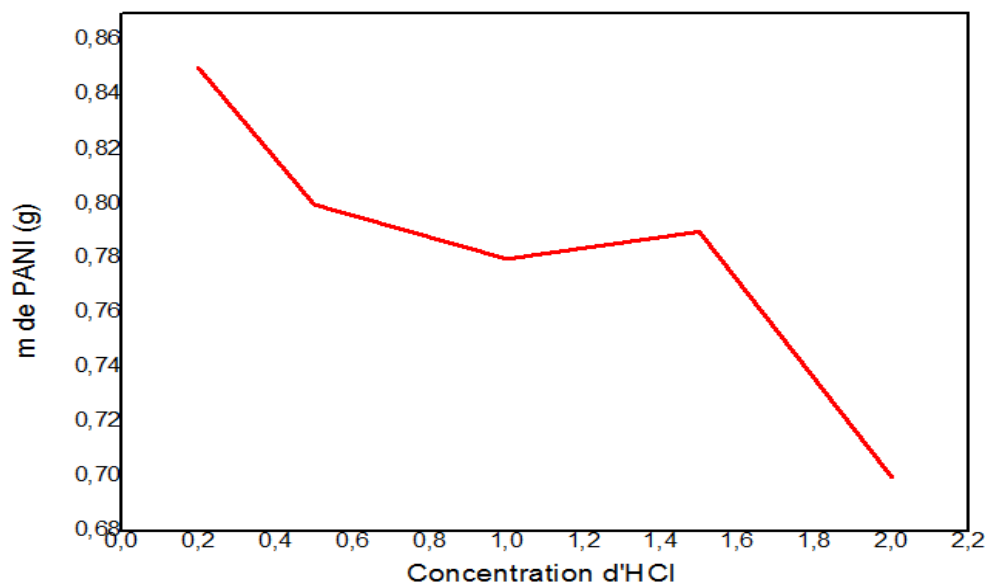


Figure III-3 : Masse de PANI synthétisée en fonction de la concentration de HCl.

Les résultats obtenus montre que le rendement massique est légèrement plus important pour une concentration de 0.2M. Ces résultats étaient en parfait accord avec Stejskal [66] qui a travaillé avec des solutions de 0.2 et 1.2 M pour suivre les variations de la conductivité. Il a relié la conductivité au degré de cristallinité qui croit avec la concentration de la solution HCl utilisée.

III.1.4. Temps de synthèse

L'étude de la masse de poudre de polyaniline en fonction du temps de synthèse a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-4 et la figure III-4.

Tableau III-4 : Polymérisation d'aniline par variation du temps

N° d'essai / Paramètre	HCl	ANI (C ₆ H ₅ NH ₂)	NH ₄ S ₂ O ₈	n _{aniline} / n _{oxydant}	T	pH	Conductivité (ms/cm)	m _{polyaniline} (g)
1	[0.2M] 100ml V=1.65ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	n=0.01mol c= [0.1M] m= 2.28g	1	1h	0.842	51.86	0.79
2	//	//	//	//	2h	0.855	57.92	0.86
3	//	//	//	//	3h	0.952	50.70	0.87
4	//	//	//	//	4h	0.920	53.42	0.85

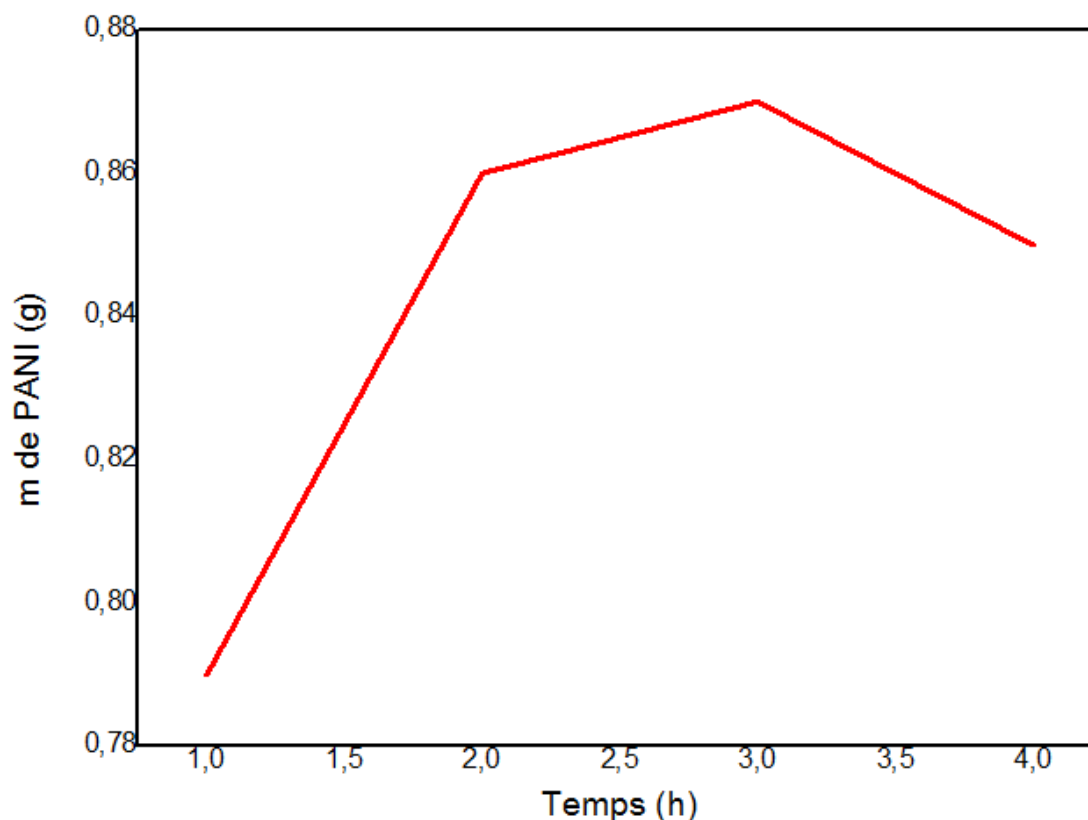


Figure III-4 : Masse de PANI synthétisé dans le HCl en fonction de temps (heures)

D'après les résultats obtenus ci-dessus et les résultats de la littérature le temps de réaction nécessaire pour la polymérisation est de deux heures. En effet selon *Erdem et Al.* [67] le rendement augmente rapidement avec le temps de réaction pendant la première heure. Au-delà de 5h, il n'y a plus de variations observées (Figure III-4).

III.1.5. Rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$

Nous nous sommes intéressés à étudier plus attentivement l'impact du rapport molaire du monomère d'aniline/ agent oxydant ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) sur le rendement de polymérisation de l'aniline, la masse de PANI récupérée est représentée dans le tableau III-5 et la figure III-5.

Tableau III-5 : Polymérisation d'aniline par variation du rapport

<i>N° d'essai</i> <i>Paramètre</i>	<i>HCl</i>	<i>ANI</i> <i>(C₆H₅NH₂)</i>	<i>NH₄S₂O₈</i>	<i>n_{aniline/}</i> <i>n_{oxydant}</i>	<i>t</i>	<i>pH</i>	<i>Conductivité</i> <i>(ms/cm)</i>	<i>m_{polyaniline}</i> <i>(g)</i>
1	[0.2M] 100ml V=1.65ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	n=0.005mol c= [0.05M] m= 1.14g	2	2h	0.920	45.38	0.28
2	//	//	n=0.006mol c= [0.06M] m= 1.37g	1.75	//	0.936	47.08	0.45
3	//	//	n=0.007mol c= [0.07M] m= 1.59g	1.5	//	0.867	48.32	0.54
4	//	//	n=0.008mol c= [0.08M] m= 1.83g	1.25	//	0.931	48.73	0.60
5	//	//	n=0.01mol c= [0.1M] m= 2.28g	1	//	0.931	49.99	0.77
6	//	//	n=0.0125mol c= [0.125M] m= 2.85g	0.8	//	0.918	55.08	1.10
7	//	//	n=0.015mol c= [0.15M] m= 3.42g	0.7	//	0.917	55.90	1.25
8	//	//	n=0.0175mol c= [0.175M] m= 3.99g	0.6	//	0.812	61.90	1.35
9	//	//	n=0.02mol c= [0.2M] m= 4.56g	0.5	//	0.822	59.10	1.18

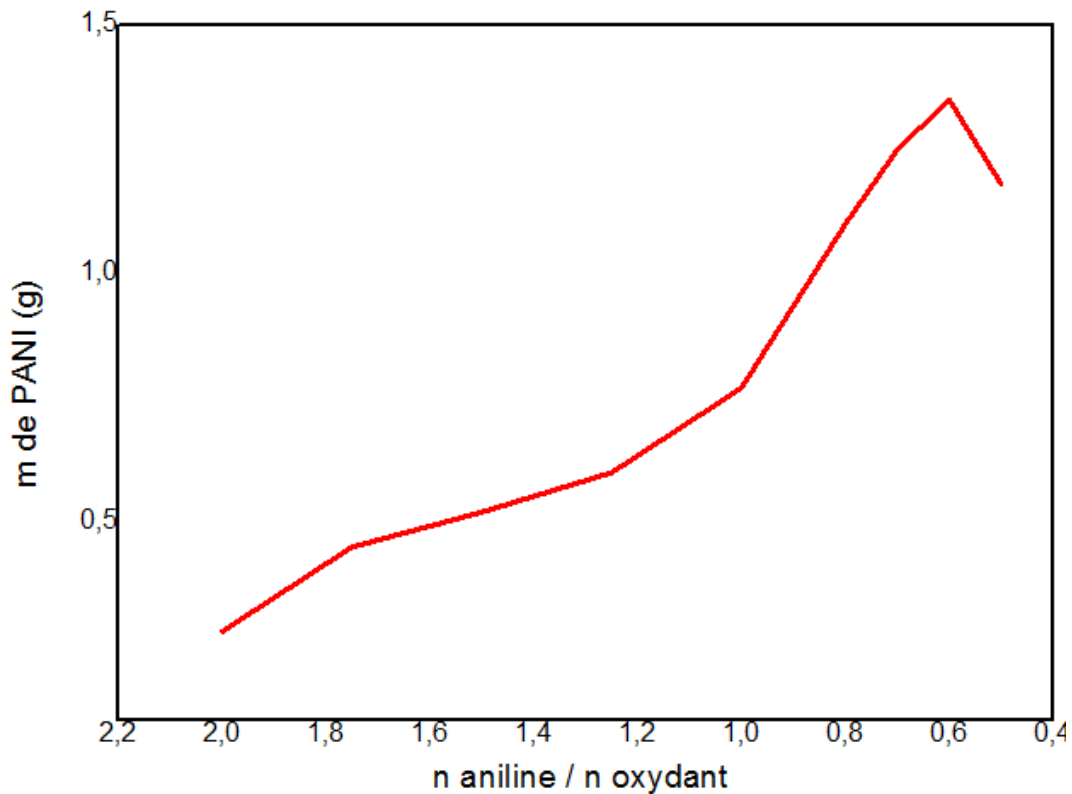


Figure III-5 : Masse de PANI en fonction du rapport $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$

Un autre facteur important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère /oxydant. En règle générale le rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium/aniline) doit être inférieur ou égal à 1,2 [67].

Les résultats obtenus montrent que la masse de PANI augmente en fonction de l'augmentation de l'oxydant jusqu'à la valeur de 1.25 ce qui est confirmé par la littérature [67]. Puis elle augmente considérablement avec la présence de l'oxydant en excès, cela peut être expliqué par la présence de sel du persulfate d'ammonium dans la poudre de polymère dû au mauvais lavage lors de la filtration.

III.1.6. Intensité du courant

D'après les résultats précédents, nous avons constaté que les meilleures conditions opératoires auxquelles nous allons opter pour l'étude de l'effet de magnétisme sont :

- Le HCl à 0.2M ;
- L'oxydant c'est persulfate d'ammonium ;

- Temps de synthèse de 2h ;
- Le rapport molaire $n_{\text{aniline}} / n_{\text{oxydant}}$ égale 1

L'influence de l'intensité du champ magnétique sur la masse de PANI récupérée a été étudié, et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-6 et la figure III-6.

Tableau III-6 : Polymérisation d'aniline en fonction variation de champ magnétique

<i>N° d'essai</i>	<i>Acide</i>	<i>ANI (C₆H₅NH₂)</i>	<i>NH₄S₂O₈</i>	<i>n_{aniline}/ n_{oxydant}</i>	<i>temps</i>	<i>Courant</i>	<i>m_{polyaniline} (g)</i>
<i>Paramètre</i>							
1	[0.2M] 100ml V=1.65ml	n=0.01mol c= [0.1M] V=0.92ml	[0.1M] 0.01mol m=2.28	1	1h	0A	0.77
2	//	//	//	//	//	0.5A	0.79
3	//	//	//	//	//	1A	0.8
4	//	//	//	//	//	1.5A	0.85
5	//	//	//	//	//	2A	0.91

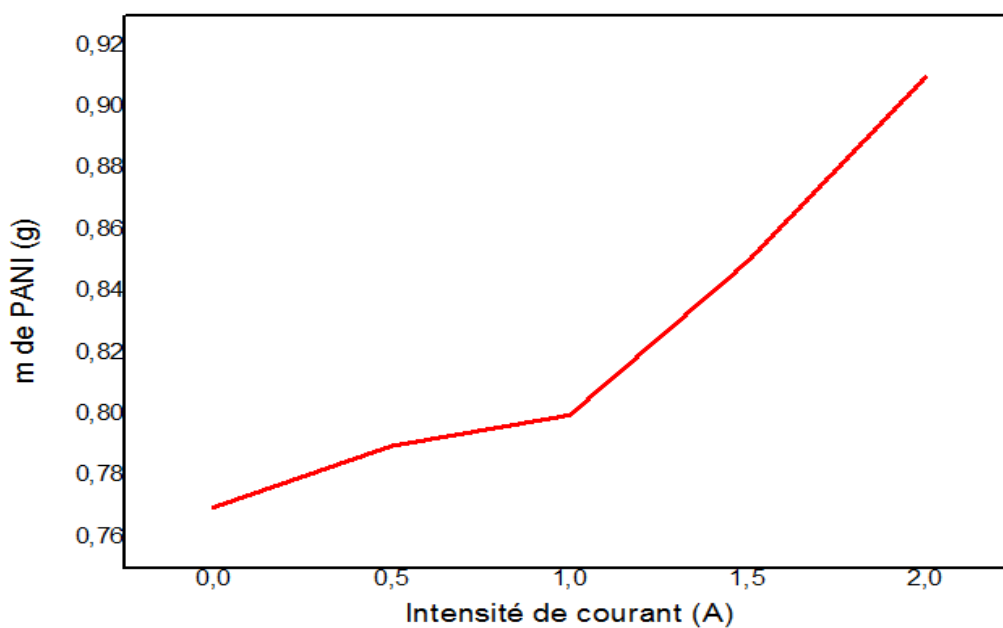


Figure III-6 : Masse de PANI en fonction de l'intensité du champ magnétique

Par rapport aux synthèses classiques, celles réalisées dans un champ magnétique ont une vitesse de polymérisation plus élevée.

Dans les processus de polymérisation, ce n'est qu'en suivant la conversion que l'on peut facilement distinguer les réactions dépendantes du champ magnétique et les réactions indépendantes. Le rôle des radicaux en tant qu'espèces actives dans les réactions de polymérisation radicalaire est bien connu. L'explication de l'influence du champ magnétique par le mécanisme des paires de radicaux est basée sur l'existence de ces espèces sous les effets du champ. Par différents mécanismes, les champs magnétiques génèrent des transitions singulet-trinlet dans l'état électronique des radicaux. Pour des raisons énergétiques, les paires de radicaux dans le jeu tric et sted diminuent dans les réactions géminées de recombinaison. La modification du rapport de cage pour échapper aux radicaux induit une augmentation à la fois de l'efficacité d'initiation et de la vitesse et du rendement de la réaction en raison d'une diminution de l'effet "cage" [68].

III.2. Caractérisations de la polyaniline

III.2.1. Solubilité

Tableau III-7 : Etude de solubilité en fonction des solvants

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

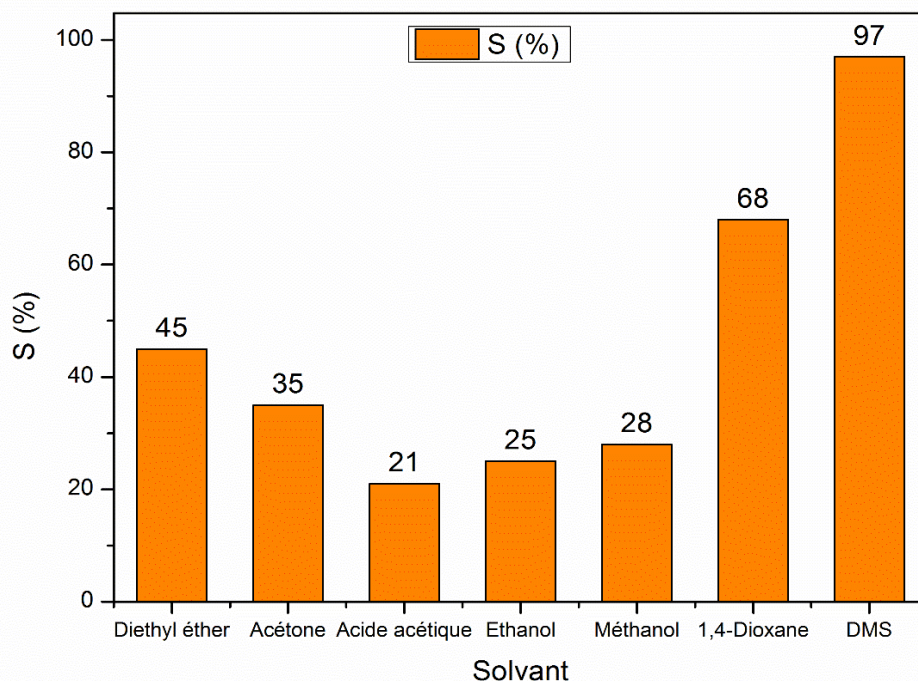


Figure III-7 : Etude de solubilité en fonction des solvants

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans leurs états dopés [69]. 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. De plus la PANI a une tension de surface de l'ordre de 200 mN/m jusqu'à 2000 mN/m, aucun solvant n'a une telle tension de surface. De surcroît, *Wessling et al* en 1999 [70] a montré que la solubilité de la PANI est gouvernée par ses propriétés thermodynamiques, comme son entropie, défavorables à la dissolution. En outre, *Gregory et al* [71] a attribué le non solubilité de la PANI au non disponibilité de solvants pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophilique du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, la PANI non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [72], le diméthylsulfoxyde (DMS) [73] et le diméthyl-formamide (DMF). Comme nous l'avons constaté dans les résultats de notre étude précédente le DMS est le solvant le plus efficace.

III.2.2. Conductivité électriques de poudres de PANI

L'effet de champ magnétique sur la conductivité des poudres de PANI a été étudié, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III-8 : Résultats de l'étude de conductivité

Echantillon	0A	0.5A	1A	1.5A	2A
Conductivité (S/m)	89.61000	89.61000	89.61000	89.89500	92.62000
Perméabilité magnétique relative	1.0042300	1.0042300	1.0042300	1.0025380	1.0024320
Résistivité électrique	0.01115947	0.01115947	0.01115947	0.01112409	0.0107968004

La figure III.8 montre parfaitement l'évolution de la conductivité des poudres de PANI en fonction de champ magnétique.

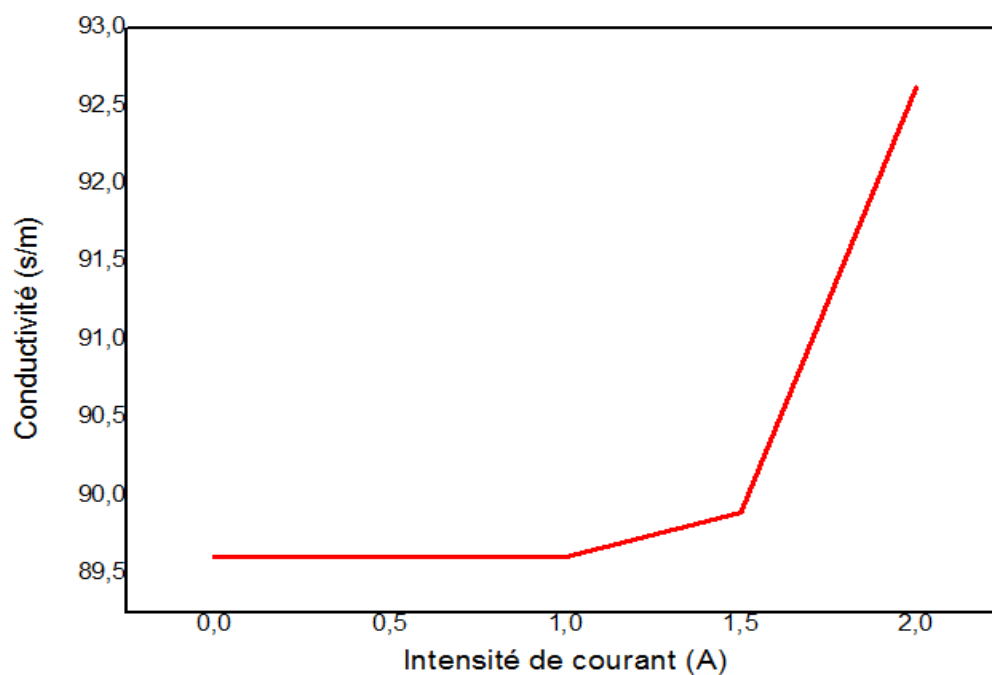


Figure III-8 : Conductivité de la poudre de PANI

Les conductivités des PANI synthétisés en l'absence et en présence d'un champ magnétique appliqué sont de 89.61 et 92.62 S m⁻¹. Respectivement. C'est-à-dire que le champ magnétique appliqué est favorable pour améliorer la conductivité du PANI [74]. Lorsque la croissance du polymère est sous l'influence du champ magnétique, les molécules réactives sont alignées et raccourcit la distance entre les chaînes PANI. Il en résultera une augmentation de conductivité car les chaînes polymères peuvent former des chaînes plus régulières et compactes alignement [74].

III.2.3. Spectromètre FTIR

On sait que les molécules réactives du polymère s'alignent sous l'influence du champ magnétique. Lorsque la croissance de PANI se fait au champ magnétique, les polarons et les bipolarons interagissent avec le champ magnétique imposé et améliorent le processus d'alignement ensuite, les chaînes PANI se forment plus régulièrement [75].

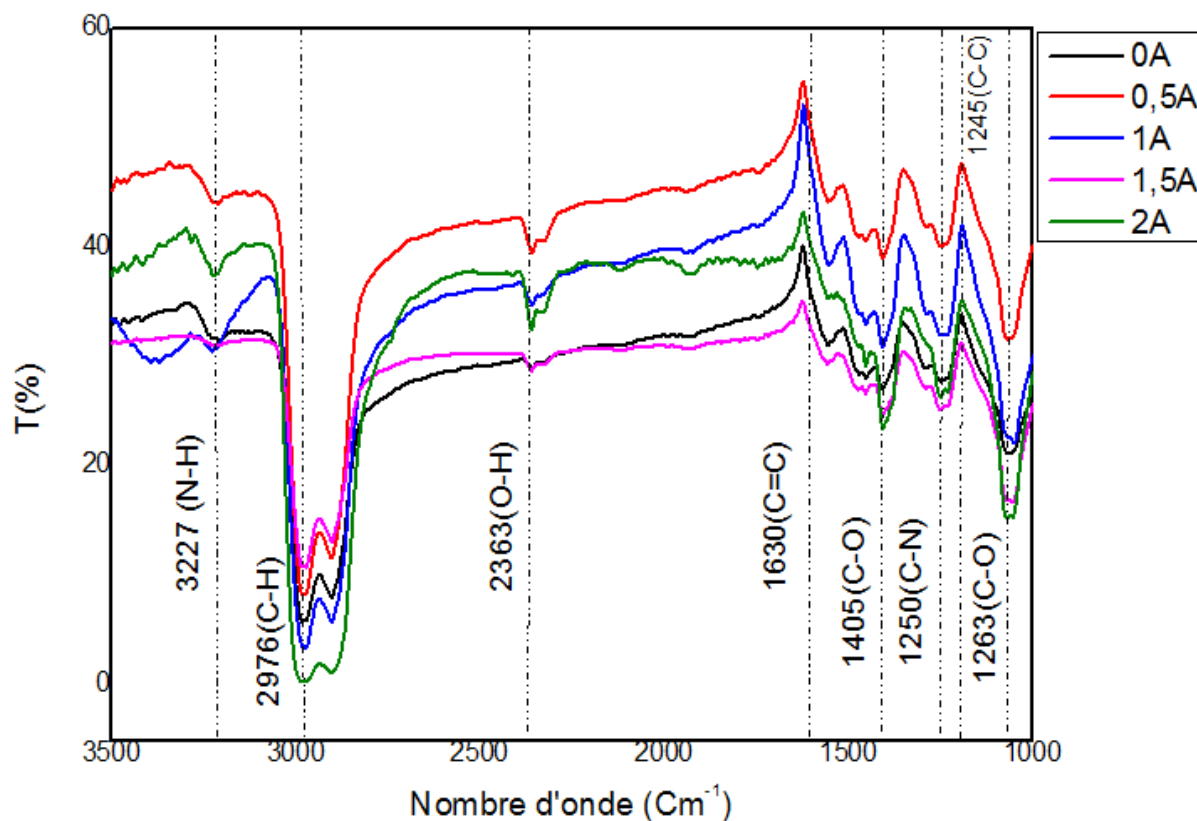


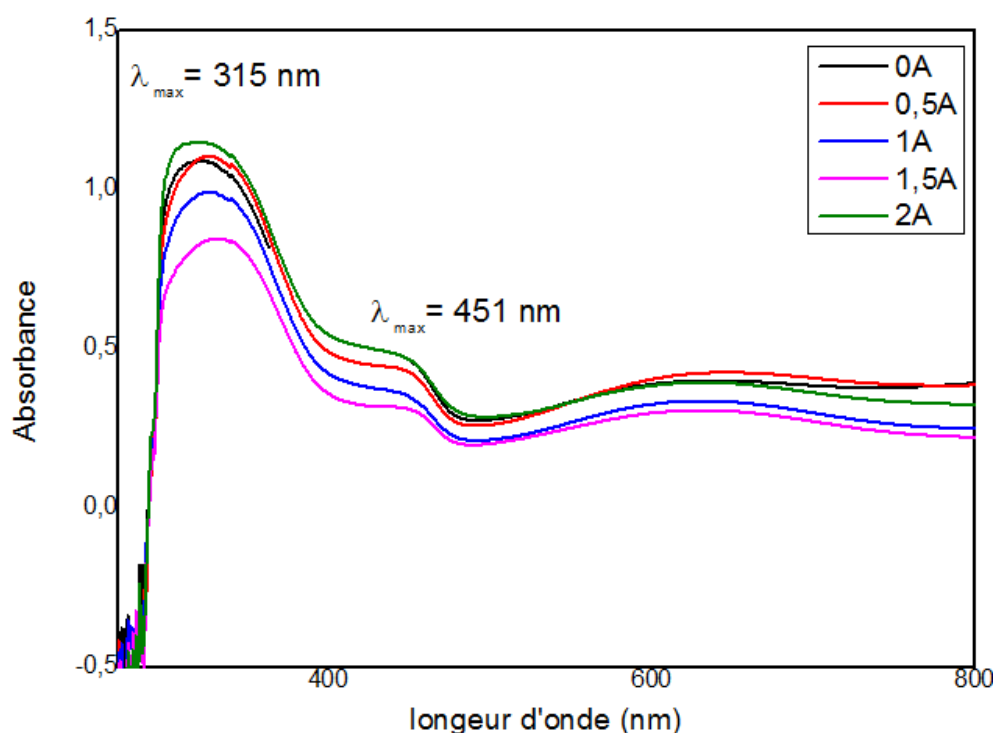
Figure III-9 : Spectre infrarouge de la poudre du PANI.

La figure III-9 montre que les spectres des poudres de PANI synthétisées sous différentes intensités de champ de magnétique de 0A jusqu'à 2A sont similaires les uns aux autres, de sorte qu'en augmentant l'intensité du champ magnétique, l'intensité des pics caractéristiques diminue.

Tableau III.9 : Attribution des bandes d'absorption FTIR des spectres des poudres de PANI

Bande FTIR (cm⁻¹)	Assignement
3227	Vibrations des liaisons N-H
2970-3000	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1625-1635	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoides
1230-1260	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1230-1250	Vibrations de la liaison C-C

III.2.4. Spectromètre Ultraviolet – visible (UV-VIS)

**Figure III-10 :** Spectres UV-Visible

Le spectre de la figure (III-10) montre deux bandes d'absorption localisées à 451 nm et à 315 nm. Ces deux bandes UV sont dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Lorsque le PANI est synthétisé en présence de champ magnétique, le pic d'absorption à 315 nm et 451 nm présente une meilleure absorbance par rapport à celui du PANI synthétisé sans champ magnétique. Les effets d'orientation par le champ magnétique conduisant à la croissance régulière de PANI, ce qui se traduit par l'amélioration de l'effet conjugué et de l'interaction des chaînes PANI [76].

Les résultats obtenus confirment la formation de PANI et l'effet de champ magnétique sur la polyaniline.

Conclusion

Conclusion

L'innovation a permis aux polymères d'étendre leur présence dans de nombreux secteurs, on assiste, d'une part, à l'amélioration de leurs propriétés, notamment leur conductivité électrique et d'autre part, au développement de nouveaux polymères à propriétés spécifiques qui ouvrent la voie à des concepts ou produits révolutionnaires dotés de propriétés qui peuvent résulter de la structure chimique du matériau en elle-même ou être apportées par des charges incorporées dans le polymère.

Dans ce travail, nous avons réalisé une synthèse de la polyaniline par oxydation chimique en optimisant tous les paramètres du milieu réactionnel pour avoir un échantillon de PANI à la fois stable et bon conducteur. Nous avons effectué ensuite une synthèse chimique de PANI sous champ magnétique afin d'étudier l'effet de ce dernier sur la polymérisation de l'aniline. Des caractérisations par spectroscopie infrarouge et UV visible ont été effectuées pour confirmer la formation de ce polymère et pour voir les changements structurels après magnétisation.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les conditions de synthèse influent sur les masses de poudre de PANI obtenue. Une oxydation chimique de l'aniline par le $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant, HCl comme acide et un rapport $n_{\text{aniline}}/n_{\text{oxydant}}$ proche de 1 en présence d'un champ magnétique de 2A permet d'optimiser le rendement de la synthèse.

La spectroscopie FTIR et la spectroscopie UV-vis ont confirmé la formation de la polyaniline par l'apparition des bandes caractéristiques C-N, N-H, C=C et C-C et par l'existence des bandes dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'étude de la caractérisation électrique a montré que l'augmentation de l'intensité du champ magnétique influe positivement sur la valeur de la conductivité électrique de la poudre de PANI obtenue et améliore le rendement de la synthèse en terme de qualité et de quantité.

Pour la suite de ce travail de recherche, il serait intéressant de réaliser la synthèse de polyaniline par oxydation chimique dans un dispositif de magnétisme plus sophistiqué doté des sondes de mesure de température, pH et conductivité en variant les conditions initiales et par la suite caractériser les poudres obtenues par différentes méthodes physico-chimiques et électrochimiques ATG-DSC, DRX, MEB, EDX, BET, XPS afin d'étudier l'effet de ces derniers sur la synthèse de PANI.

Références

Références

- [1]: M. Khodadadi Yazdi, G. Hashemi Motlagh; "Synthesis, characterization, and thermal aging behavior of HCl-doped polyaniline/TRGO nanocomposites"; *Journal of Applied Polymer Science*; vol. 134; no. 17, 2017.
- [2]: P. Mishra et al., "Electrocatalytic biofuel cell based on highly efficient metal-polymer nano-architected bioelectrodes"; *Nano Energy*; vol. 39; pp. 601-607; 2017.
- [3]: H. Wang, J. Lin, and Z. X. Shen; "Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion"; *Journal of science: Advanced materials and devices*; vol. 1; 2016.
- [4]: D. A. Dalla Corte, C. Torres, P. dos Santos Correa, E. S. Rieder, and C. de Fraga Malfatti; "The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes"; *International Journal of Hydrogen Energy*; vol. 37; no. 4; pp. 3025-3032; 2012.
- [5]: Z. A. Boeva and V. G. Sergeyev; "Polyaniline: Synthesis, properties, and application"; *Polymer Science Series C*; vol. 56; no. 1; pp. 144-153; 2014.
- [6]: J. Niziol, M. Sniechowski, A. Podraza-Guba, and J. Pieliowski; "Alternative oxidizers in polyaniline synthesis"; *Polymer Bulletin*; vol. 66; no. 6; pp. 761-770; 2011.
- [7]: M. Canales, J. Torras, G. Fabregat, A. Meneguzzi, and C. Alemán; "Polyaniline emeraldine salt in the amorphous solid state: polaron versus bipolaron"; *The Journal of Physical Chemistry B*; vol. 118; no. 39; pp. 11552-11562; 2014.
- [8]: A. Franczak, A. Levesque, F. Bohr, J. Douglade, J. P. Chopart ; *Applied Surface Science* 258 (2012) 8683– 8688.
- [9]: P. Weiss ; *La chimie des polymères* ; Société Francophone de Biomateriaux Dentaires umvf.univnantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/.../cours.pdf.
- [10]: C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C.Gau, A.G. MacDiarmid ; *Phys. Rev. Lett*; 39(1977) p 1098.
- [11]: G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire; *Conductive electroactive polymers-intelligent materials systems*; 2nd Edition; p 237; CRC Press (2003).
- [12]: R.S. Kohlman, A.J. Epstein; *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker; Inc. 2nd Edition ; New York ; (1998).

- [13]: A.J. Attias ; Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques ; Techniques de l'ingénieur ; traité d'électronique ; E1 862-1 (2002) p 1.
- [14]: O. Solomeshch, Y.J. Yu, V. Medvedev, A. Razin, B. Synth. Met; 157 (2007) p 841.
- [15]: G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, Synth. Met; 51 (1992) p383.
- [16]: P. Reiss, A. Pron, H.S. Nalwa,; Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology American Scientific Publishers; Stevenson Ranch; Californy; 6 (2004) p 587.
- [17]: S. Maiti; Recent trends in conducting polymers: problems and promises; Ind.j.chem, 1994, 33A,p524-539.
- [18]: A.Francoirs ; thèse de doctorat d'état, Mesure de bruit en 1/f sur des composites : polyaniline/ polyméthacrylate de méthyle ; Université Joseph Fourier ; 2003.
- [19]: L.T. Yu, Borredon. M.S, Jozefowicz. M, Belorgey. G, Buvet. R, J.Polym.Sci; 1987; vol. 10 p; 2931.
- [20]: K.G.Conroy, C.B.Breslin; the electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties; Electrochim.Acta; 2003; 48; p.721-732.
- [21]: A.G.Macdiamid, J.C, Chiang, A.F. Richter, Ed L. Alcacer, Portugal, p.105 (1984).
- [22]: H.Letheby, J. Am. Chem, 15, p.161 (1862).
- [23]: Willstatter, Moore, Ber, 40, p.2665 (1907).
- [24]: A.J.Green, A. E.Woodhead. J. Chem. Soc.Chem, 97, p.2338 (1910).
- [25]: R. Surville, M. Josefowicz, M.J. Yu, L.T.Perichon, R. Buvet, Acta. Electrochim, 13, p.1451 (1968).
- [26]: T.Nakajima, T. Kawagoe, Met. Synth, 28, p.629 (1989).
- [27]: Y.Cao, P. Smith, A. J. Heeger, Met. Synth, 91, p 48 (1992).
- [28]: K.G.Neoh, E. T. Kank, S. H. Khor, K. L. Tan, Polym. Degrad. Stad. 27, p.107 (1991).
- [29]: S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kang, J.Appl.Polym.Sci, 40, p.2015 (1990).

- [30]: a) Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein; Polyaniline : doping structure and derivatives, *Met.Synth*, 29, p.141-150(1989). b) A. Ray, A.F. Richter, G. Mac Diarmid, A.J. Epstein, *Synth. Mett*, 29, p.151-156(1989).
- [31]: N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). *Sociedad Química de México*, 2009, Vol. 53, N. 4, Pp 248. ISSN 1870-249X.
- [32]: A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, *Lower-dimensional system and Molecular Electronic*, Plenum Press, New-York, (A991) p 303.
- [33]: A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) p 135.
- [34]: Corredor, P., et al., Síntesis de materiales microcompuestos de polianilina/arcilla: caracterización y evaluación de su actividad como agentes anticorrosivos. *Revista colombiana de química*, 2008. 37(3) : p. 337-353.
- [35]: T.A.Phan ; *Synthèse de polyaniline en système micellaires : application à la protection des métaux ; thèse de doctorant, S :chimie et physico-des polymères ; décembre 2014.*
- [36]: I.Szdenkova, M. Tobolokovam, J. Stejeskal, *Polymer.Deg. Stad*, 11, p. 193(2004).
- [37]: J. Chen, D. Chao, X. Lu, and W. Zhang, Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers, *Mater. Lett* 61 (2007) p. 1419-1423.
- [38]: P.Sait, D.H.Vilca, C.Barbero, M.C.Miras, A.J.Motheo. *J.Polym .Europeans*, 40, p.1445-1450 (2004).
- [39]: P.Chitra, A.Muthusamy, R.Jayaprakash, E.R.Kumar, *Journal of magnetism and magnetic Materials* 366(2014)55-63.
- [40]: L.Ma, J.Yan, M.Gan, L.He, W.Qiu, J.Li, *Polymer testing* 27 (2008) 683-687.
- [41]: J.Kan, Y.Jiang, Y.Zhang, *Materials chemistry and physics* 102 (2006) 260-265.
- [42]: S.Li, CH.Zhu, L.Tang, J.Kan, *Materials chemistry and physics* 124 (2010) 168-172.
- [43]: M.Li, Z.Xing, G.Maengy, D.Xinsheng, F.Lijun, *electroanalytical chemistry* (1997).
- [44]: Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J.Phys. Chem* 94 (1990) p. 7716.

- [45]: AiroudjAissam, Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline, Université du Maine (2007).
- [46]: Z. Zakaria, N. A. Halim, M. V. Schleusingen, A. K. M. ShafiqulIslam, U. Hashim, and M.N.Ahmad, Effect of Hydrochloric Acid Concentration on Morphology of Polyaniline Nanofibers Synthesized by Rapid Mixing Polymerization, *Journal of Nanomaterials* 6 (2015).
- [47]: D. C. Mattis, "The Theory of Magnetism," Berlin, Springer-Verlag, vol. I, 1981.
- [48]: D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism Made Simple: An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful Mathematical Methods*, World Scientific, 2006.
- [49]: K. H. J. Buschow, F. R. de boer, *Physics of magnetism and magnetic materials*, Edition, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [50]: P.W. Atkins, *Chimie Physique*, Deboeck Université, 2000, 670.
- [51]: Y. Yang, G. H. Rao, T. Wang, J. B. Li, J. Luo, G. Y. Liu, X. J. Chen, and J. L. Zhao. *J. Alloys Compd.*, 506:766, (2010).
- [52]: CH. Pigot; « La levitation diamagnetique a l'échelle micrométrique: applications et possibilites » ; mémoire de master ; 2008.
- [53]: R.B/Université A.Mira/Faculté de Technologie/Département Génie Electrique/Bejaia [Matériaux magnétique] ,2014.
- [54]: Aogaki R., Fueki K., and Mukaibo T., *Denki Kagaku* 43 (1975) 504.J
- [55]: R. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 2000, 25, 59.
- [56]: Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z.Wang. *Solid State Comm.*, 89(9):799, (1994).
- [57]: Chopart J. P., Devos O., Aaboubi O., Merienne E., Olivier. A, in *Fluid Mechanics and its Applications*, Vol 51 (Eds. Alemany A., Marty P., Thibault J.P.) Kluwer 1999, p 181.
- [58]: Msellak K., "Electrodéposition métallique sous contrôle MHD : Caractérisation physique et électrochimique" Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne(2003) et les références citées dedans.
- [59]: Olivier A., Chopart J.P., Merienne E., Aaboubi O, Amblard J., *Models. Chem.* 137(2000)
- [60]: O'Brien R.N., Santhanan K.S.V., *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 573.

- [61]: Moussaoui Abdelbasset ; "Etude de l'écoulement des charges déposées sur la surface du polypropylène par la méthode de déclin de potentiel en surface" ; mémoire de master ; Université Badji Mokhtar- Annaba (2017).
- [62]: Waskaas M., Kharkats Y.I., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 4876.
- [63]: C. Erbil, A. Sezai Sarac ; European Polymer Journal 38 (2002) 1305.
- [64]: YaseminArslanUdum, KadirPekmez, Attila Yildiz ; J. Europ polym, 41(2005) 1136
- [65]: B. Assouli, thèse de doctorat de l'institut national de sciences appliquées de Lyon (2005)
- [66]: S. Kargirwar, S. Thakare, M. Choudhary, S. Kondawar, and S. Dhakate, "Morphology and electrical conductivity of self-doping polyanilines synthesized via self-assembly process," Adv Mat Lett, vol. 2, pp. 397-401, 2011
- [67]: H. F. Alesary, H. K. Ismail, A. F. Khudhair, and M. Q. Mohammed, "Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer," Oriental Journal of Chemistry, vol. 34, no. 5, p. 2525, 2018.
- [68]: M. Waskaasa, Y. I. Kharkats; Journal of Electroanalytical Chemistry 502 (2001) 51 –57
- [69]: Y. Hattab; "Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères Argiles en milieux agressifs" ; Thèse de Doctorat Es Sciences ; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran. Mohamed Boudiaf.
- [70]: K. Aoki; J. Chen; Q. Ke; S.P. Armes; D.P. Randall, Langmuir 19 (2003) p. 5511-5516
- [71]: B. Wessling, Synthetic Metals 102 (1999) p.1396.
- [72]: R.V. Gregory In handbook of Conducting Polymers Sulfonique
- [73]: M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein. Synthetic Metals (1987) p.21
- [74]: M. Inoue, R.E. Navarro, M.B. Inoue, Synthetic Metals 30 (1989) p.199
- [75]: M. Gerin .Solvants industriels. Santé, sécurité, substitution. Masson, Paris, 2002.
- [76]: Shengqi Li, Chunxia Zhu, Li Tang, Jinqing Kan. Materials chemistry and physics 124 (2010) 168-172

Résumé

L'objectif de cette étude était de synthétiser de polyaniline par la polymérisation par oxydation chimique en optimisant les paramètres de synthèse comme la concentration et la nature d'oxydant et du dopant, le temps de synthèse ainsi que le rapport aniline/oxydant. La présence du champ magnétique à influencer l'évolution de la synthèse ainsi que son rendement. La formation du PANI été confirmée par les techniques d'analyses Infra Rouge (IR) et UV-Visible (UV). La mesure de la conductivité électrique a permis de mettre évidence l'influence du champ magnétique sur la qualité de PANI obtenue.

Mots clés : polyaniline, polymérisation, oxydation chimique, champ magnétique, conductivité électrique

Abstract

The objective of this study was to synthesize polyaniline by polymerization by chemical oxidation by optimizing the synthesis parameters such as the concentration and the nature of oxidant and dopant, the synthesis time as well as the aniline/oxidant ratio. The presence of the magnetic field influences the evolution of the synthesis as well as its yield. The formation of PANI was confirmed by Infra Red (IR) and UV-Visible (UV) analysis techniques. The measurement of the electrical conductivity made it possible to highlight the influence of the magnetic field on the quality of PANI obtained.

Key words: polyaniline, polymerization, chemical oxidation, magnetic field, conductivity electric

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تصنيع البولي أنيلين عن طريق البلمرة بواسطة الأوكسدة الكيميائية عن طريق تحسين معاملات التركيب مثل التركيز وطبيعة المؤكسد والمثبط، ووقت التركيب وكذلك نسبة الأنيلين/ المؤكسد. يؤثر وجود المجال المغناطيسي على تطور التوليف وكذلك نتائجه، ثم تأكيد تكوين البولي أنيلين بواسطة تقنية تحليل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية. جعل قياس الناقلية الكهربائية من الممكن تسليط الضوء على المجال المغناطيسي وعلى جودة البولي أنيلين التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية: البولي أنيلين، البلمرة، أكسدة كيميائية، المجال المغناطيسي، الناقلية الكهربائية.