

Université Mustapha Stambouli

Mascara

Faculté des Sciences Exactes

Département de Génie des Procédés

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau



جامعة مصطفى أسطembولي

معسكر

## THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Chimie

Intitulée

Matériaux Hybrides par greffage de polymères  
conducteurs sur les renforts inorganiques  
Synthèse, caractérisation et propriétés  
électrochimiques

*Présentée par : M<sup>me</sup> Nadia BOUTALEB*

Le 08/11/2021

**Devant le jury :**

Président	M <sup>r</sup> . ZEHHAH Abdelhafid	Pr. Université M.S. de Mascara
Examineur	M <sup>r</sup> . MOUFFOK Benali	Pr. Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès
Examineur	M <sup>r</sup> . BOUSALEM Smain	Pr. Université d'Ain Temouchent
Examineur	M <sup>r</sup> . BENOSMAN Ahmed Soufiane	Pr. École Supérieure des Sciences Appliquées, Tlemcen
Encadreur	M <sup>r</sup> . BENYOUCEF Abdelghani	Pr. Université de M.S. de Mascara
Co-Encadreur	M <sup>r</sup> . BELMOKHTAR Abdelkader	Pr. Université de M.S. de Mascara

**Année Universitaire : 2020-2021**



سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا

إنك أنت العليم الحكيم



سورة البقرة: الآية: 31

# *DEDICACE*

*Je dédie ce modeste travail à*

*Mes très chers parents*

*Mes frères et sœurs*

*Mon époux*

*Mes très chers enfants Abderahmane et Joumana*

*Mes neveux et nièces*

*A toutes mes amies*

*Et à tous ceux qui me sont chers.*

# *REMERCIEMENTS*

**N**ous remercions Allah de nous avoir donné le courage et la volonté ainsi que la conscience et la patience d'avoir pu terminer notre thèse de doctorat.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau, Université Mustapha Stambouli de Mascara.

Ma gratitude sincère et profonde est adressée à mon directeur de thèse, Monsieur **BENYOUCEF Abdelghani**, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir intégrée dans son équipe de recherche, de la confiance qu'il m'a accordé en me proposant ce thème. Je le remercie infiniment pour ses nombreux conseils, remarques et suggestions qui m'ont permis d'améliorer constamment la qualité de ce travail ainsi que pour la gentillesse et la patience qu'ils ont manifestées à mon égard durant cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Abdelkader BELMOKHTAR** d'avoir Co-encadrer ce travail et d'avoir partager son expérience et ses compétences scientifiques.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **ZEHRAF Abdelhafid**, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens également à remercier les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail:

- Monsieur **MOUFFOK Benali**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès.

- Monsieur **BOUSALEM Smain**, Professeur au Centre Universitaire d'Ain Temouchent.

- Monsieur **BENOSMAN Ahmed Sofiane**, Professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées, Tlemcen.

Je remercie également madame **CHOULI Faiza**, Maître de conférences B à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara pour son aide et son partage son savoir-faire et ses connaissances.

Enfin je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

### Liste des acronymes

**SiO<sub>2</sub>**: Dioxyde de silicium.  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : oxyde d'aluminium.  
**APS** : persulfate d'ammonium.  
**HClO<sub>4</sub>**: Acide perchlorique.  
**DMF** : DiMéthyl-formamide.  
**DMSO**: Diméthyl sulfoxide.  
**FT- IR** : Infrarouge à transformé de fourrier.  
**UV-Vis** : Ultraviolet-visible.  
**ATG**: Analyse thermogravimétrique.  
**VC** : Voltampérométrie cyclique.  
**FRX** : Fluorescence des rayons X.  
**DRX** : Diffraction des rayons X.  
**TEM** : Microscopie électronique à transmission.  
**TEB** : Microscopie électronique à balayage.  
**Cu** : Cuivre.  
**Co**: Cobalt.  
**CTAB**: Bromure de cétyltriméthylammonium.  
**BC** : Bande de conduction.  
**BV** : Bande de valence.  
**Eg** : Energie de gap ou bande interdite.  
**HOMO** : Highest occupied molecular orbital.  
**LUMO**: Lowest unoccupied molecular orbital.  
**Clay**: Maghnite.  
**Mag** : Maghnite.  
**Mag-(CTAB)**: Maghnite-(CTAB).  
**Mag-Cu**: Maghnite-Cu.  
**Mag-Co**: Maghnite-Co.  
**λ**: Longueur d'onde (nm).  
**σ**: Conductivité électrique [S/cm].  
**d**: Densité [g/cm<sup>3</sup>]  
**E<sub>ox1</sub>**: Potentiel de premier pic d'oxydation

**E<sub>ox2</sub>** : Potentiel de deuxième pic d'oxydation

**E<sub>red1</sub>** : Potentiel de premier pic de réduction

**E<sub>red2</sub>** : Potentiel de deuxième pic de réduction

**Poly(pAnis)** : Poly(para-anisidine).

**Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)** : nanocomposite à matrice Poly(para-anisidine) et renfort Mag-(CTAB).

**Poly(pAnis)/Mag-Cu**: nanocomposite à matrice Poly(para-anisidine) et renfort Mag-Cu.

**Poly(pAnis)/Mag-Co** : nanocomposite à matrice Poly(para-anisidine) et renfort Mag-Co.

**PANI**: Polyaniline.

**PANI/Mag-(CTAB)**: nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mag-(CTAB).

**PANI/ Mag-Cu** nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mag-Cu.

**PANI/ Mag-Co** nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mag-Co.

**Poly [PANI-co-(pAnis)]**: copolymère à base d'aniline et de (para-anisidine).

**Poly [PANI-co-(pAnis)]/Mag-(CTAB)**: nanocomposite à matrice Polyaniline et Poly (para-anisidine) et renfort Mag-(CTAB).

**Poly [PANI-co-(pAnis)]/Mag-Cu**: nanocomposite à matrice Polyaniline et Poly (para-anisidine) et renfort Mag-Cu.

**Poly [PANI-co-(pAnis)] /Mag-Co**: nanocomposite à matrice Polyaniline et Poly (para-anisidine) et **renfort Mag-Co**.

## Liste Des Tableaux

<b>Tableau 1.1</b> Propriétés physicochimiques du p-Anisidine.....	48
<b>Tableau 2.1</b> Tableau des produits chimiques utilisés .....	72
<b>Tableau 3.1</b> Conditions expérimentales des réactions de synthèse des nanocomposites <b>Poly(pAnis)/M-Cu</b> avec différentes masses de renfort.....	98
<b>Tableau 3.2</b> Rendement des nanocomposites synthétisés à base de Poly(pAnis) avec différentes masses de renfort Mag-Cu.....	102
<b>Tableau 3.3</b> Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ , $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) du Poly(pAnis) et des nanocomposites: Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g et 1,5g). ....	96
<b>Tableau 3.4</b> Les bandes d'absorption FT-IR de la Mag-Cu, Poly(pAnis), et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g).....	105
<b>Tableau 3.5</b> Valeurs des espacement "d" de la Mag-Cu et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g), par les radiations $\lambda_{Cu-K\alpha}$ (1.5405 Å) .....	107
<b>Tableau 3.6</b> Paramètres électrochimiques des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g et 1,5g) sur une électrode de carbone graphite dans une Solution HClO <sub>4</sub> 1M.....	111
<b>Tableau 3.7</b> Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-Cu.....	114
<b>Tableau 4.1</b> Conditions expérimentales des réactions de synthèse des nanocomposites Poly(pAni)/Mag-(CTAB) avec différents pourcentage de renfort Mag-(CTAB). ....	119
<b>Tableau 4.2</b> Rendements massiques des nanocomposites synthétisés à base de p-Anisidine en présence de la Mag-Na et la Mag-(CTAB).....	120
<b>Tableau 4.3</b> Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ , $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) du Poly(pAnis) Et des nanocomposites: Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB). ....	122



**Tableau 4.4** Les pics FTIR de: Mag-Na, Mag-(CTAB), Poly(pAnis), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....125

**Tableau 4.5** Valeurs des énergie de liaisons XPS (eV) des échantillons (A) Poly(pAnis), (B) Poly(pAnis)/Mag-Na, (C) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....127

**Tableau 4.6** Variation de la surface du signal XPS C1s des échantillons (a) Poly(pAnis), (b) Poly(pAnis)/Mag-Na, (c) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)..129

**Tableau 4.7** Les dimensions des cristallites des pics plans (311) de: Mag-Na, Mag-(CTAB), et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB). ....134

**Tableau 4.8** Paramètres électrochimiques du Poly(pAnis), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) déposées sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M.....137

**Tableau 4.9** Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-(CTAB).....138

**Tableau 5.1** Conditions des réactions de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et [Aniline-co poly(pAnis)]/Mag-Co.....143

**Tableau 5.2** Rendement des réaction de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co avec 0,5 g de Mag-Co.....144

**Tableau 5.3** Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique (Eg) des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co. ....147

**Tableau 5.4** Les bandes des FT-IR de la Mag-Co et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co.....149

**Tableau 5.5** Valeurs des espacement "d" des nanocomposites de la Mag-Co et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co. ....151

**Tableau 5.6** Valeurs des températures de dégradation thermique du PANI, Poly(pAnis), Poly(Aniline-co-pAnis).....153

**Tableau 5.7** Valeurs des températures de dégradation thermique du PANI/Mag-Co(0.5g), Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly(Aniline-co-pAnis)/Mag-Co.....154

**Tableau 5.8** Paramètres électrochimiques Du PANI, Poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co déposées sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M. ....157

**Tableau 5.9** Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-Co. ....157

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> Formule topologique des principaux polymères conducteurs électroniques à système conjugué.....	25
<b>Figure 1.2</b> Echelle de conductivité des PCI -comparaison avec des matériaux inorganique.....	27
<b>Figure 1.3</b> Schéma d'une cellule électrochimique.....	28
<b>Figure 1.4</b> Schéma de La polymérisation chimique de l'Aniline.....	30
<b>Figure 1.5</b> Schéma du mécanisme de dopage protonique de la Polyaniline.....	32
<b>Figure 1.6</b> Principe de la batterie Polyaniline développée par Bridgestone.....	34
<b>Figure 1.7</b> Coupe micrographique d'un dépôt du Polypyrrole (PPy)/Zn sur l'acier.....	35
<b>Figure 1.8</b> Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO).....	36
<b>Figure 1.9</b> Motifs du PANI à l'état réduit et oxydé.....	38
<b>Figure 1.10</b> Structure de la Leucoéméraldine base.....	38
<b>Figure 1.11</b> Structure de l'Éméraldine base.....	39
<b>Figure 1.12</b> Structure de la Pernigraniline.....	39
<b>Figure 1.13</b> Formation du cation radical de l'Aniline.....	42
<b>Figure 1.14</b> Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/Aniline.....	42
<b>Figure 1.15</b> Couplage de deux cations-radicaux.....	43
<b>Figure 1.16</b> Propagation de la chaîne polymère de Polyaniline.....	43
<b>Figure 1.17</b> Oxydation de la forme Leucoéméraldine en Pernigranilin...	44
<b>Figure 1.18</b> Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y = 0,5$ ).....	44

<b>Figure 1.19</b> Schéma du dopage de la Polyaniline.....	45
<b>Figure 1.20</b> Schéma illustratif d'un matériau composite.....	50
<b>Figure 1.21</b> Représentations schématiques des différents types de matrices.....	50
<b>Figure 1.22</b> Représentation schématique des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillet.....	51
<b>Figure 1.23</b> Représentation schématique des différents types de composites.....	53
<b>Figure 1.24</b> Les différents modes de réalisation des nanocomposites...	54
<b>Figure 1.25</b> Principe de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.....	55
<b>Figure 1.26</b> Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....	56
<b>Figure 1.27</b> Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	57
<b>Figure 1.28</b> Différents types de nanocomposites.....	58
<b>Figure 1.29</b> Structure générale des phyllosilicates.....	60
<b>Figure 1.30</b> Représentation schématique de la structure de kaolinite....	61
<b>Figure 1.31</b> Représentation schématique de la structure de l'Illite.....	62
<b>Figure 1.32</b> Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite.....	63
<b>Figure 2.1.</b> Organigramme de la méthode de synthèse des renforts.....	76
<b>Figure 2.2</b> Organigramme de la méthode de synthèse des nanocomposites.....	78
<b>Figure 2.3</b> Spectrophotomètre UV-Visible <b>Hitachi U-3000</b> .....	79
<b>Figure 2.4</b> Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur.....	81

<b>Figure 2.5.</b> Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) Bruker Alpha.....	81
<b>Figure 2.6.</b> Schéma d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier.....	83
<b>Figure 2.7.</b> Diffractomètre de rayons X Bruker Apex CCD.....	83
<b>Figure 2.8.</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	85
<b>Figure 2.9.</b> Spectromètre à photoélectrons XPS VG Microtech Multilab 3000.....	85
<b>Figure 2.10.</b> Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS.....	86
<b>Figure 2.11.</b> Analyseur thermogravimétrique Hitachi STA7200.....	87
<b>Figure 2.12.</b> Schéma du principe de l'ATG.....	88
<b>Figure 2.13.</b> Spectromètre de Ffluorescence des rayons X (XPS) Bruker AXS Microanalysis.....	88
<b>Figure 2. 14.</b> Modèle atomique de la méthode d'analyse par fluorescence X.....	89
<b>Figure 2. 15.</b> Microscope électronique à transmission Zeiss-SUPRA VP.....	90
<b>Figure 2. 16. :</b> Schéma de fonctionnement du microscope électronique à transmission.....	91
<b>Figure 2.17.</b> Microscope électronique à balayage.....	91
<b>Figure 2.18.</b> Allure générale d'un voltammogramme cyclique.....	92
<b>Figure 2.19.</b> Montage d'analyse de voltamétrie cyclique.....	93
<b>Figure 3.1</b> Schéma de synthèse des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu et Poly [PANI-co-pAnis]/Mag-Cu.....	99
<b>Figure 3.2</b> Spectres UV-Vis du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) dispersés dans le DMSO.....	101

<b>Figure 3.3.</b> Spectres FT-IR de la Mag-Cu et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) dans le KBr.....	103
<b>Figure 3.4</b> Spectre DRX de la Mag-Cu, Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g). ....	106
<b>Figure 3.5</b> Analyse thermogravimétrique du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) sous atmosphère d'Azote N <sub>2</sub> à une vitesse de chauffage de 10°C /min.....	108
<b>Figure 3.6</b> Voltammogrammes cycliques des nanocomposites, poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO <sub>4</sub> 1M.....	109
<b>Figure 3.7</b> Images MET du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g).....	112
<b>Figure 3.8</b> Images MEB de la Mag-Cu, Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g).....	113
<b>Figure 4.1</b> Schéma de synthèse des nanocomposites Poly(pAni)/Mag-(CTAB), Poly(pAni)/Mag-Na.....	119
<b>Figure 4.2</b> Spectres UV-vis du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) dispersés dans le DMSO.....	121
<b>Figure 4.3</b> Spectres FT-IR de la Mag-Na, Mag-CTAB, Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) dans le KBr.....	123
<b>Figure 4.4</b> Spectre de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS) du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....	126
<b>Figure 4.5</b> Spectres XPS C1s du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), Poly(pAnis)/Mag-Na. ).....	128
<b>Figure 4.6</b> Spectre XPS N1s du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....	130
<b>Figure 4.7</b> Spectre DRX du Poly(pAnis), Mag-Na, Mag-(CTAB), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....	131
<b>Figure 4. 8</b> Analyse thermogravimétrique du Poly(pAnis), Mag-Na, Mag-(CTAB), et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag Na <sup>+</sup> , Poly(pAnis)/Mag-	

(CTAB) obtenus sous atmosphère d'azote  $N_2$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C / min$ .....134

**Figure 4.9** Voltammogrammes cycliques du Poly(pAnis), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution  $HClO_4$  1 M.....136

**Figure 4.10** Image MET (a) Mag-Na, (b) Mag-(CTAB)(c) Poly(pAnis)/Mag-Na, (d)Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).....139

**Figure 5.1** Schéma de synthèse des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Co, PANI/Mag-Co et Poly[Aniline-co-pAnis]/Mag-Co. ....144

**Figure 5.2.** Spectres UV-Vis des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co, dispersés dans le DMSO. ....145

**Figure 5.3.** Spectres FT-IR de la Mag-Co et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co dans le KBr. ....147

**Figure 5.4** Spectre DRX de la Mag-Co et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/MagCo.....150

**Figure 5.5** Analyse thermogravimétrique de Mag-Co, PANI, poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co obtenus sous atmosphère d'Azote  $N_2$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C / min$ . ....152

**Figure 5.6** Voltammogrammes cycliques du PANI, poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution  $HClO_4$  1 M. ....154

**Figure 5.7** Image MET du PANI, Poly(pAnis) et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co. ....159

**Figure 5.8** Image MEB de la Mag,Co, PANI, Poly(pAnis) et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co. ....160

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>18</b>
-----------------------------------	-----------

Références bibliographiques.....	22
----------------------------------	----

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.Introduction.....	24
1.2. Polymères conducteurs.....	24
1.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques(PCI).....	26
1.2.2. Polymères conducteurs extrinsèques(PCE).....	26
1.3. Synthèse des polymères conducteurs.....	27
1.3.1. Synthèse par voie électrochimique.....	27
1.3.2. Synthèse par voie chimique.....	29
1.4. Dopage.....	31
1.4.1. Dopage chimique.....	32
1.4.2. Dopage électrochimique.....	33
1.4.3. Dopage photochimique.....	33
1.4.4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi conducteur.....	33
1.5. Application des polymères conducteurs.....	34
1.6. La Polyaniline (PANI).....	37
1.6.1. Synthèse de la Polyaniline.....	40
1.6.1.1. synthèse chimique.....	40
1.6.1.2. Synthèse électrochimique.....	41
1.6.2. Mécanisme de polymérisation de la polyaniline.....	42
1.6.3. Dopage du PANI.....	45
1.6.3.1. Dopage oxydant.....	45
1.6.3.2. Dopage acide.....	46



1.6.3.4. Dopage électrochimique.....	46
1.6.4. Solubilité de la Polyaniline.....	46
1.7. Le Poly (P-Anisidine)/Poly(4-Methoxy aniline).....	47
1.7.1. P-anisidine.....	47
1.7.2. Identification de la substance (p- anisidine).....	48
1.8. Nanocomposites hybrides.....	49
1.8.1. Définition d'un matériau composite.....	49
1.8.1.1. Matrice.....	50
1.8.1.2. Renfort .....	51
1.8.2. Procédés d'élaborations des nanocomposites.....	53
1.8.2.1. Polymérisation in-situ.....	54
1.8.2.2. Mélange direct en solution.....	55
1.8.2.3. Mélange dans le polymère fondu.....	57
1.8.3. Types de nanocomposites Argile/Polymère.....	58
1.8.4. Application des nanocomposites Polymère/Argile.....	59
1.9 Les argiles.....	59
1.9.1. Classification des argile.....	61
1.9.1. 1. La kaolinite.....	61
1.9.1.2. L'illite.....	61
1.9.1.3. Montmorillonite (minéraux à 10 Å).....	62
1.10. Conclusion.....	63
Références bibliographiques.....	64

## CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction.....	71
2.2. Produits utilisés.....	72
2.3. Synthèses effectuées.....	74
2.3.1. Préparation des renforts (Modification de l'argile).....	74

2.3.2. Synthèse et caractérisation des nanocomposites homopolymères/Renfort.....	77
2.3.3. Synthèse des nanocomposites copolymères /Renfort.....	77
2.4. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	79
2.4.1. Spectrométrie UV-Visible.....	79
2.4.1.1. Principe .....	79
2.4.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier "FT-IR".....	81
2.4.2.1. Principe .....	82
2.4.3. La diffraction des rayons X "DRX" .....	83
2.4.3.1. Principe .....	84
2.4.4. Spectrométrie des photoélectrons "XPS".....	85
2.4.4.1. Principe .....	86
2.4.5. Analyse thermogravimétrique "ATG".....	87
2.4.5.1. Principe .....	87
2.4.6. La spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF".....	88
2.4.6.1. Principe .....	89
2.4.7. Microscopie électronique à transmission "MET".....	90
2.4.8. Microscopie électronique à balayage "MEB".....	91
2.4.8.1. Principe.....	92
2.4.9. Voltammétrie cyclique.....	92
2.4.9.1. Principe.....	93
2.5. Conclusion.....	94
Références bibliographiques.....	95

**CHAPITRE III**  
**SYNTHSE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES**  
**POLYMERE/Mag-Cu**

3.1. Introduction.....	97
3.2. Synthèse des nanocomposites Polymère/Mag-Cu.....	98
3.2.1. Rendement massique.....	99
3.3. Caractérisation des nanocomposites polymère/Mag-Cu.....	100
3.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	100
3.3.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge (FT-IR).....	103
3.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	106
3.3.4. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	108
3.3.5. Analyse par voltamétrie cyclique (CV).....	109
3.3.6. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET".....	112
3.3.7. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB".....	113
3.5.8. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF".....	114
3.6.Conclusion.....	115
Références bibliographiques.....	116

**CHAPITRE IV**  
**SYNTHSE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES**  
**POLYMERE/Mag-CTAB**

4.1. Introduction.....	118
4.2. Synthèse des nanocomposites Poly(PAnis)/Mag-(CTAB).....	118
4.2.1. Rendement massique.....	120
4.3. Caractérisation des nanocomposites Poly(PAnis)/Mag-(CTAB).....	120

4.3.1. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	121
4.3.2. Analyse par spectroscopie infra rouge (FT-IR).....	123
4.3.3. Analyse par spectroscopie photoélectronique X(XPS).....	126
4.3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	131
4.3.5. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	134
4.3.6. Analyse par voltamétrie cyclique (CV).....	136
4.3.7. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF" .....	138
4.3.8. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET" .....	139
4.4. Conclusion.....	140
Références bibliographiques.....	141

**CHAPITRE V**  
**SYNTHSE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES**  
**POLYMERE/Mag-Co**

5.1. Introduction.....	143
5.2. Synthèse des nanocomposites Poly(PAnis)/Mag-Co.....	143
5.2.1. Rendement massique.....	144
5.3. Caractérisation des nanocomposites Poly(PAnis)/Mag-Co.....	145
5.3.1. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	145
5.3.2. Analyse par spectroscopie infra rouge FT-IR.....	147
5.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	150
5.3.4. Analyse thermogravimétriques (ATG).....	152
5.3.5. Analyse par voltamétrie cyclique (CV).....	154

5.3.6. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF).....	157
5.3.7. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET".	159
5.3.8. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB".....	160
5.4. Conclusion.....	162
Références bibliographiques.....	163

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>165</b>
----------------------------------	------------

<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>167</b>
--------------------------	------------

<b>Résumé.....</b>	<b>168</b>
--------------------	------------

<b>Abstract.....</b>	<b>169</b>
----------------------	------------

<b>ملخص.....</b>	<b>170</b>
------------------	------------

# *INTRODUCTION*

## *GÉNÉRALE*



### INTRODUCTUIN GENERALE

Une véritable explosion de matériaux destinés au monde de l'industrie d'emballage est connue dans la période actuelle. Les recherches et les études portent sur des matériaux de plus en plus performants possédants simultanément plusieurs fonctions. Ainsi, les industries alimentaires pharmaceutiques et cosmétologiques recherchent non seulement des matériaux barrière et transparents, mais également des matériaux interactifs (actifs/intelligents) [1,2].

L'omniprésence de ces matériaux dans notre vie quotidienne est due à leur, simple production, faible coût et surtout à leurs propriétés physicochimiques exceptionnelles. Ces matériaux peuvent être synthétisés par diverses voies conduisant à des polymères à l'état isolant, semi-conducteur ou conducteurs selon leurs structures.

La famille des polymères conducteurs à été découverte au début des années 1970 suite aux recherches de A. J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et H. Shirakawa qui ont conduit à la création d'un nouveau matériau appelé PANI dont les propriétés pouvant se substituer dans certains cas aux métaux [3]. Ces auteurs ont été récompensés en l'an 2000 par le prestigieux prix Nobel de chimie [4] ce qui a permis d'élargir leurs champs d'applications.

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs les plus intéressants et les plus utilisés dans le domaine de l'industrie par ce qu'elle présente une bonne stabilité thermique et environnementale. Malgré ses propriétés prometteuses, la PANI présente un inconvénient majeur puisqu'elle est infusible et insoluble dans la plupart des solvants à cause de sa forte polarisabilité. A fin de contourner ce problème et la rendre soluble à l'échelle moléculaire, une option consiste utiliser des dérivés substitués de l'aniline telque le p-Anisidine (pAnis) qui est un dérivé substitué de l'aniline avec un groupe méthoxy ( $-OCH_3$ ) à la position para. Il a été choisi comme une contre partie organique pour

cette étude afin d'explorer la possibilité de l'utiliser comme un alternatif à la PANI pour les applications technologiques.

Il existe une option qui consiste à ajouter des substituant volumineux sur les squelettes conjugués menant vers une nouvelle famille de "matériaux hybrides organique-inorganique".

Ces matériaux hybrides organique/inorganique existent sous forme d'alliage ou de combinaison d'une phase organique et une charge inorganique, Ils sont très intéressants pour plusieurs raisons: d'une part parce qu'ils combinent à la fois les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux conduisant à des nano composites qui les rassemblent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux destinés à des utilisations industrielles diverses [5].

- Le domaine biomédical.
- Electrodes de batteries rechargeables.
- L'optoélectronique.
- L'industrie d'automobiles.
- Les circuits intégrés.
- Peinture anticorrosion et revêtement.
- Fenêtres intelligentes.

Un attrait important est porté sur diverses charges nanométriques comme les nanotubes de carbone [6-8], la silice [9,10], le noir de carbone [11], l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [12] etc. Qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle nanométrique. La classe la plus intensivement étudiée parmi ces matériaux est les matériaux hybrides organique-inorganique dont les argiles (silicates lamellaires) sont les nanocharges. Ils ont reçu les plus vifs intérêts de la part de la communauté scientifique dont un certain nombre de nanocomposites basés sur des silicates a été commercialisé récemment, composé de polyamide-feuillets nanocomposites polypropylène renforcé d'argile [13].



Ces nanocomposites à base d'argile ont suscité un grand intérêt dans le milieu de la recherche scientifique et celui de l'industrie car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou le micro et macro-composites conventionnels.

À l'heure actuelle les recherches reposent sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle telle que les argiles montmorillonitiques. Vu leurs coût relativement faible, leurs facilité de dispersion et leurs orientation dans les matrices polymères pour la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des Argiles.

L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser et caractériser de nouveaux nanocomposites appelées aussi "polymères hybrides " par polymérisation oxydative. Cette direction consiste à élaborer des matériaux hybrides constitués d'une charge inorganique de type montmorillonitique Mag-Cu, Mag-Na, Mag-(CTAB) et Mag-Co enrobées de différents polymères et copolymères à base d'Aniline et de P-Anisidine.

Ce travail est structuré en cinq chapitres:

- Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un rappel bibliographique portant des généralités sur les polymères à systèmes conjugués, puis une description approfondie des nanocomposites en décrivant l'argile utilisée comme renfort.

- Le second chapitre est réparti comme suit:

- La description des produits utilisés, des techniques expérimentales de modification de l'argile puis aux protocoles expérimentaux des synthèses des différents nanocomposites.

- l'exposition des techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les différents produits synthétisés pour atteindre notre

objectif: Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier **FT-IR**, diffraction des rayons X (**DRX**), voltamétrie cyclique (**VC**), spectroscopie Ultraviolet-visible (**UV-vis**), spectrométrie des photoélectrons (**XPS**), spectrométrie de fluorescence des rayons X (**XRF**), spectroscopie de fluorescence de rayons X, microscopie électronique à transmission (**TEM**), microscopie électronique à balayage (**MEB**) et l'analyse thermogravimétrique (**ATG**).

- Le troisième chapitre rassemble les résultats de synthèse des nanocomposites poly(pAnis)/Mag-Cu par polymérisation oxydative in situ en présence de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en milieu acide  $\text{HClO}_4$  en utilisant l'argile échangée par les ions compensateur (cuivreux)  $\text{Cu}^{2+}$  comme renfort et le P-Anisidine comme monomère. Les propriétés structurales et conductrices des nanocomposites ont été étudiées. Les résultats de caractérisation avec diverses techniques d'analyse ont été aussi présentés.

- Le quatrième chapitre, porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux hydrides poly(pAnis)/Mag-Na et poly(pAnis)/Mag(CTAB) à base de P-Anisidine et la Mag-(CTAB) et la Mag-Na comme renforts, toujours par polymérisation oxydative in situ en présence de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en milieu acide  $\text{HClO}_4$ , une étude comparative entre ces deux types de nanocomposites a été effectuée suivi d'une discussion des résultats obtenus.

- Nous verrons dans le cinquième chapitre, la synthèse et la caractérisation des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, dans le but d'élucider l'effet du cations échangeable et de la composition des nanocomposites sur les propriétés électriques des nanocomposites synthétisés.

- Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les perspectives envisagées.

### Références bibliographiques

- [1] V. Giang Ngo, Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Université de Toulon (2011).
- [2] W. Trabelsi, Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2011).
- [3] A. A. Diagne. Thèse de Doctorat, Université de Cheikh Anta Diop de Dakar Sénégal (2007).
- [4] Z. Li, W.Zhang and S. Dong, J. Electroanal.Chem;317,109-116(1991).
- [5] P. Berrouard, Synthèse et caractérisation de polymère semi-conducteurs à base de 5-Alkyl [3,4-C] Thienopyrrole-4,6-dione, thèse de doctorat, Université de LAVAL (2015).
- [6] Grossiord, N. Loos, J. Meuldijk, J. Regev, O. Miltner, H.E. Van Mele, B. Koning, C.E. Conductive carbon-nanotube/polymer composites: Spectroscopic monitoring of the exfoliation process in water. Composites Science and Technology. 67 (5) (**2007**) 778-782.
- [7] M. Ahir, S.V. Huang, Y.Y. Terentjev, E.M. Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. Polymer. 49(18) (**2008**) 3841-3854.
- [8] A. Cayla, A. Campagne, C. Rochery, M. Devaux, E. Melt spun multifilament yarns of carbon nanotubes-based polymeric blends: Electrical, mechanical and thermal properties. Synthetic Metals. 162(9-10) (**2012**) 759-767.
- [9] M. Abadie, M.J.M. Popa, M. Zaharia-Arnautu, M. Bulacovschi, V. Popa, A.A. Cinétique de polymérisation photochimique de monomères acryliques en présence de silice fonctionnalisée. European Polymer Journal. 36 (3) (**2000**) 571-581.
- [10] G. Maïté , B. Seville. Study of a polymer immobilized on silica gel as stationary phase for chiral liquid chromatography. European Polymer Journal. 32 (1) (**1996**) 19-26.
- [11] A. Donnet, J.B. Riess, G. Majowski, G. Greffage anionique de

polymère sur le noir de carbone. European Polymer Journal. 7 (8) (**1971**) 1065-1072.

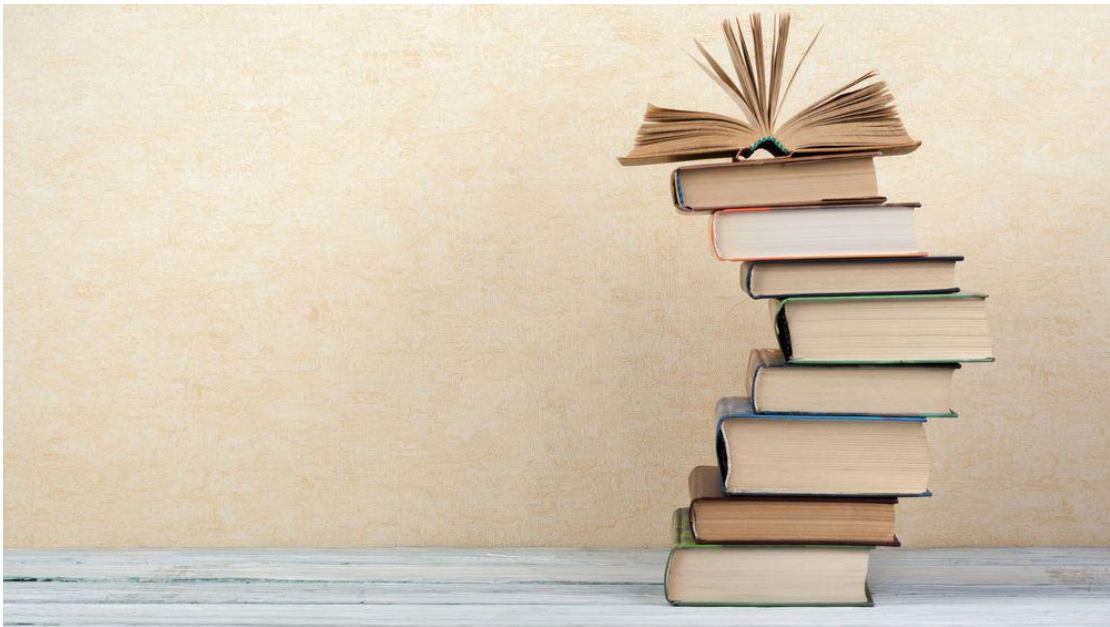
[12] R. De Sun, T. Nishikawa, . Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. TiO<sub>2</sub>/polymer composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion effect of HF- treated TiO<sub>2</sub> Polymer Degradation and Stability. 78 (3) (**2002**) 479-484.

[13] C. Theng, B.K.G. Chapter 7 - Polymer-Clay Nanocomposites. Developments in Clay Science. 4 (**2012**) 201-241.

*CHAPITRE I*

*ETUDE*

*BIBLIOGRAPHIQUE*



## 1.1. INTRODUCTION

Ce chapitre introduit dans un premier temps des généralités sur les polymères conducteurs, leurs différentes voies de synthèse et leurs applications dans le domaine des nanocomposites (matériaux organiques), passant à la description, des matériaux hybrides et des argiles utilisées comme renfort.

## 1.2. POLYMERES CONDUCTEURS

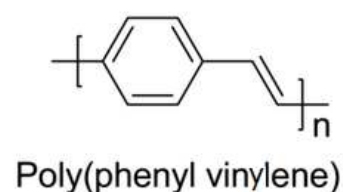
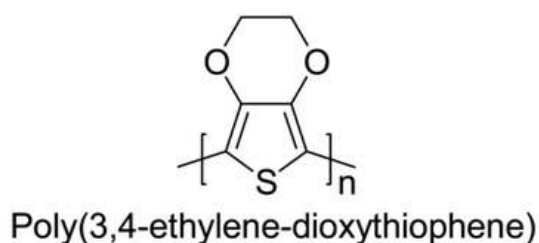
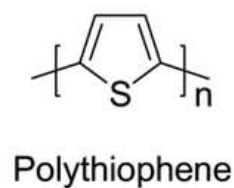
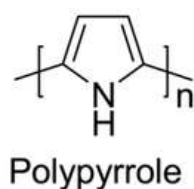
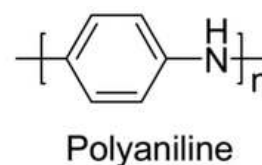
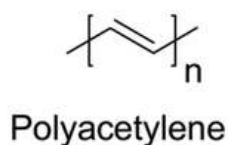
Cette catégorie de polymères aussi appelée **polymères conjugués** se différencie des autres polymères par la présence d'un squelette riche en double liaisons par exemple le polyacétylène, ou en noyaux aromatiques telle que la polyaniline. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères usuels et les propriétés électriques des métaux.

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la découverte des propriétés de type métallique ( $\sim 10^3$  S/cm) que présente le poly nitrure de soufre  $[(-S=N-)]$ . Leurs synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Mac Diarmid, A. J. Heeger, et H. Shirakawa [1]. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000 pour leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques.

L'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères stables ayant des propriétés électriques élevées. Ces polymères devraient présenter deux avantages par rapport aux matériaux inorganiques traditionnels utilisés comme conducteurs. La transformation d'un polymère conducteur en composants électriques et électroniques par moulage et autres techniques classiques employées pour les plastiques, est plus facile par rapport aux procédés métallurgiques utilisés pour les matériaux conducteurs inorganiques. Ainsi que, la légèreté et la flexibilité

des matériaux polymères faciliteraient leurs utilisations et diminuerait leurs coûts.

Dans les polymères conjugué deux types de liaison coexistent, des liaisons simples, de type p, assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, de type p, responsables de la rigidité des polymères et limitant leurs solubilités. La conduction électrique de ces polymères est basée sur l'existence d'un système d'électrons conjugués, soit le long de la chaîne principale, soit présent dans les chaînes latérales.



**Figure 1.1** Formule topologique des principaux polymères conducteurs électroniques à système conjugué.

Les polymères à électrons conjugués possèdent des propriétés électroniques originales, en particulier une affinité électronique élevée et un potentiel faible d'ionisation. Ces polymères se divisent en deux catégories:

### 1.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

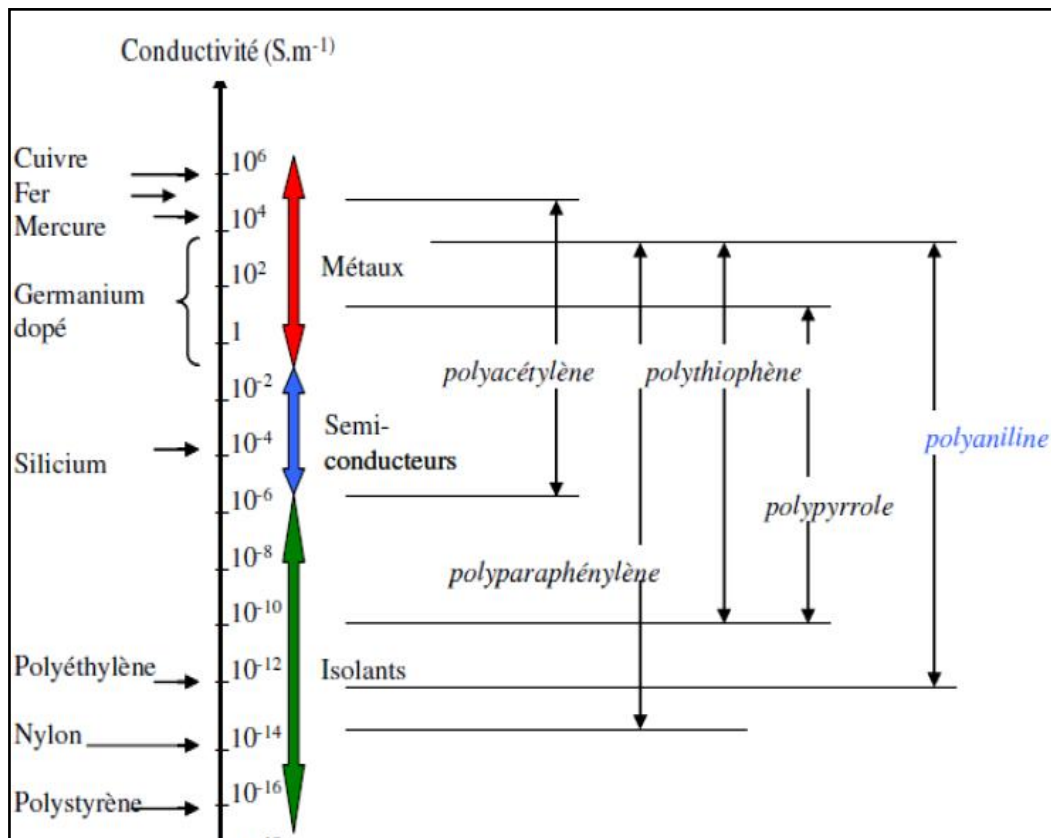
Dans les quelles les porteurs de charge sont transportés à travers la matrice polymère en raison de la présence d'un système étendu d'électrons  $\pi$ -délocalisée dans presque tous les polymères conducteurs, ils sont également appelés "**polymères  $\pi$ -conjugués**" [2].

### 1.2.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont appelés également composites conducteurs, ils sont composés d'une matrice constitué d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées [3], soit de polymères conducteurs intrinsèques soit de carbone. Le polymère obtenu est chargé et sa conductivité est assurée par la percolation des particules introduites [4].

Ce type de composite trouve des applications dans les protections anticorrosion, les supports antistatiques ou encore les circuits imprimés.





**Figure 1.2** Echelle de conductivité des PCI -comparaison avec des matériaux inorganique [3].

### 1.3. SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS

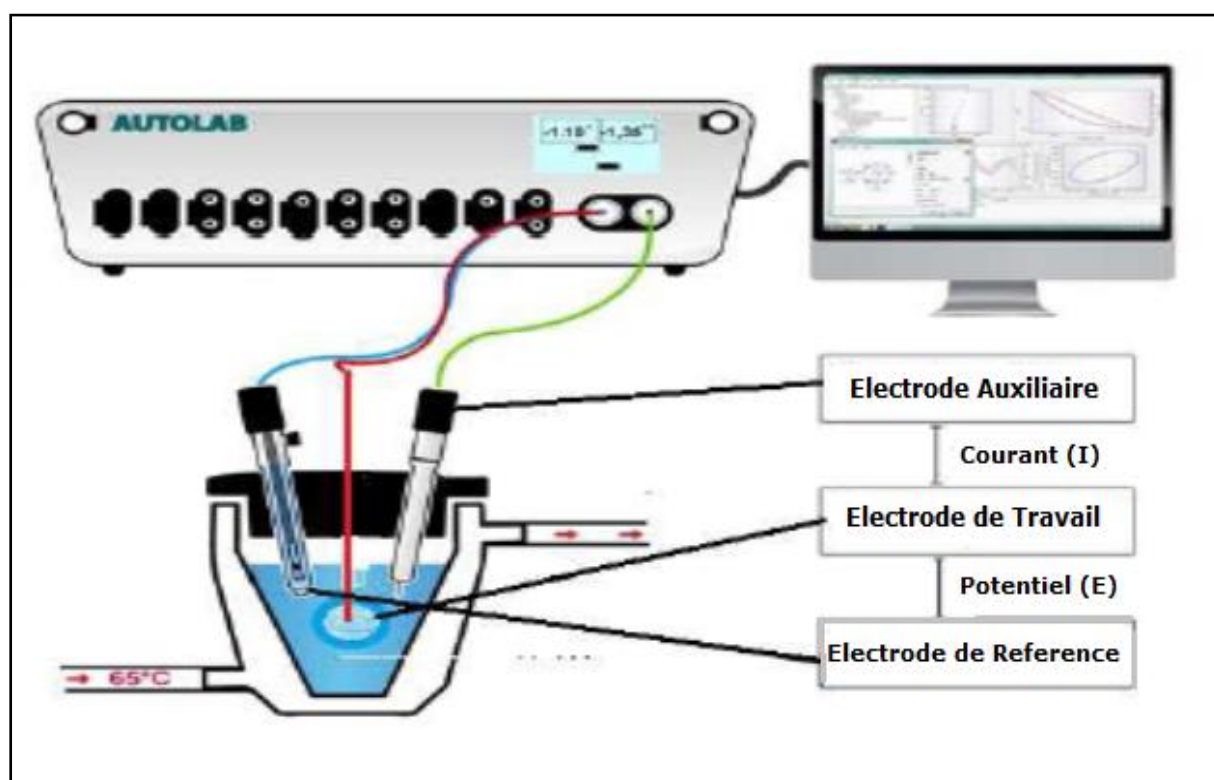
L'un des avantages que présentent ces polymères est leur facilité de production, ils peuvent principalement être obtenus soit par des méthodes de synthèse électrochimique ou chimiques dans des conditions acides.

#### 1.3.1. Synthèse par voie électrochimique

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, la déposition du polymère in-situ se fait directement sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en

œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité de contrôler de l'épaisseur du film (de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres), la morphologie et le degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de la charge passée lors de la polymérisation. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film.

Cependant, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode (limitant son usage à l'échelle industrielle). C'est pourquoi, nous nous intéresserons plutôt à la polyaniline issue de la polymérisation par voie chimique.



**Figure 1.3** Schéma d'une cellule électrochimique [3].

### 1.3.2. Synthèse par voie chimique

La synthèse par voie chimique est la méthode la plus fréquente en raison de sa simplicité. Elle présente l'avantage de synthétiser des quantités considérables de polymères conducteurs poudreux et elle est peu coûteuse [4], par contre elle présente souvent l'inconvénient de mal définir la composition chimique et la structure des polymères [5].

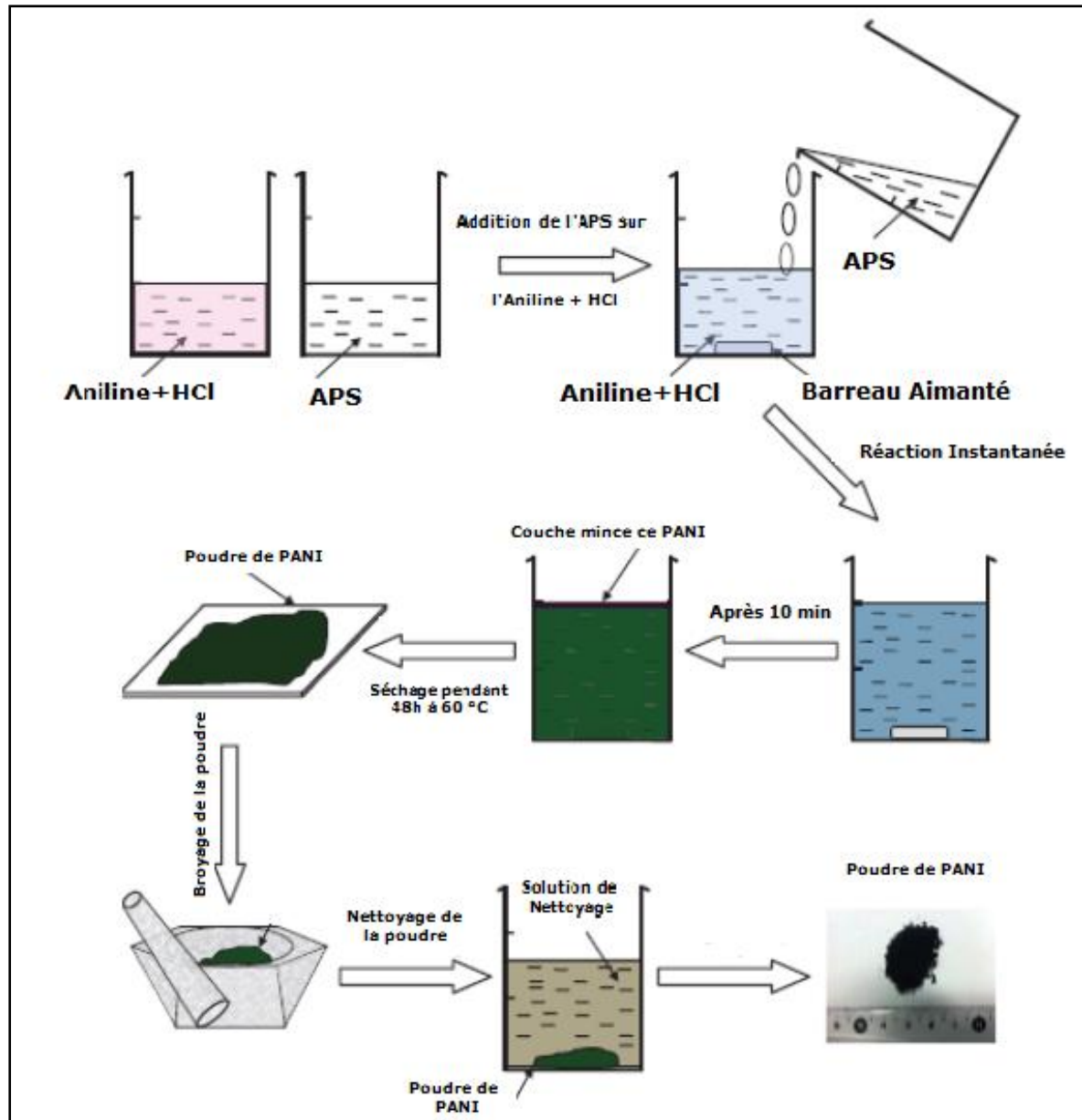
Ces synthèses consistent à effectuer des polymérisations en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol ) [6,7], en présence de catalyseurs acides  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ .....etc avec des concentrations bien définies en ajoutant un agent oxydant tel que le bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) [8,9], persulfate d'ammonium  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  [9,10], le tri chlorure ferrique ( $FeCl_3$ ) [9], peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  [11,12], l'iodure de potassium KI [13].

Les paramètres de synthèse; la concentration, le solvant, la température et la présence d'humidité jouent un rôle très important sur la structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film [14].

L'obtention d'un polymère conducteur utilisable requiert de plus l'existence de plusieurs autres caractéristiques spécifiques : l'orientation des chaînes est nécessaire afin que les propriétés conductrices d'un matériau polymère soient renforcées, en particulier la conduction intramoléculaire (c'est-à-dire le passage du courant d'une molécule de polymère à une autre). Ceci constitue une réelle difficulté pour les polymères amorphes dont les molécules ne sont pas orientées.

Pour les polymères dont les chaînes présentent une certaine cristallinité ou orientation, l'étirage mécanique permet d'atteindre le degré

d'alignement recherché. De ce point de vue, les polymères cristaux liquides dont les chaînes sont très orientées présente des avantages, Dans leurs états dopés.



**Figure 1.4** Schéma de la polymérisation chimique de l'Aniline [6].

Il existe d'autres types de polymérisation dont on peut aussi avoir recours telle que:

- La polymérisation par Plasma.
- La polymérisation par émulsion inverse [15].
- La polymérisation autocatalytique.
- La polymérisation enzymatique.
- La polymérisation photochimique [16].

#### 1.4. DOPAGE

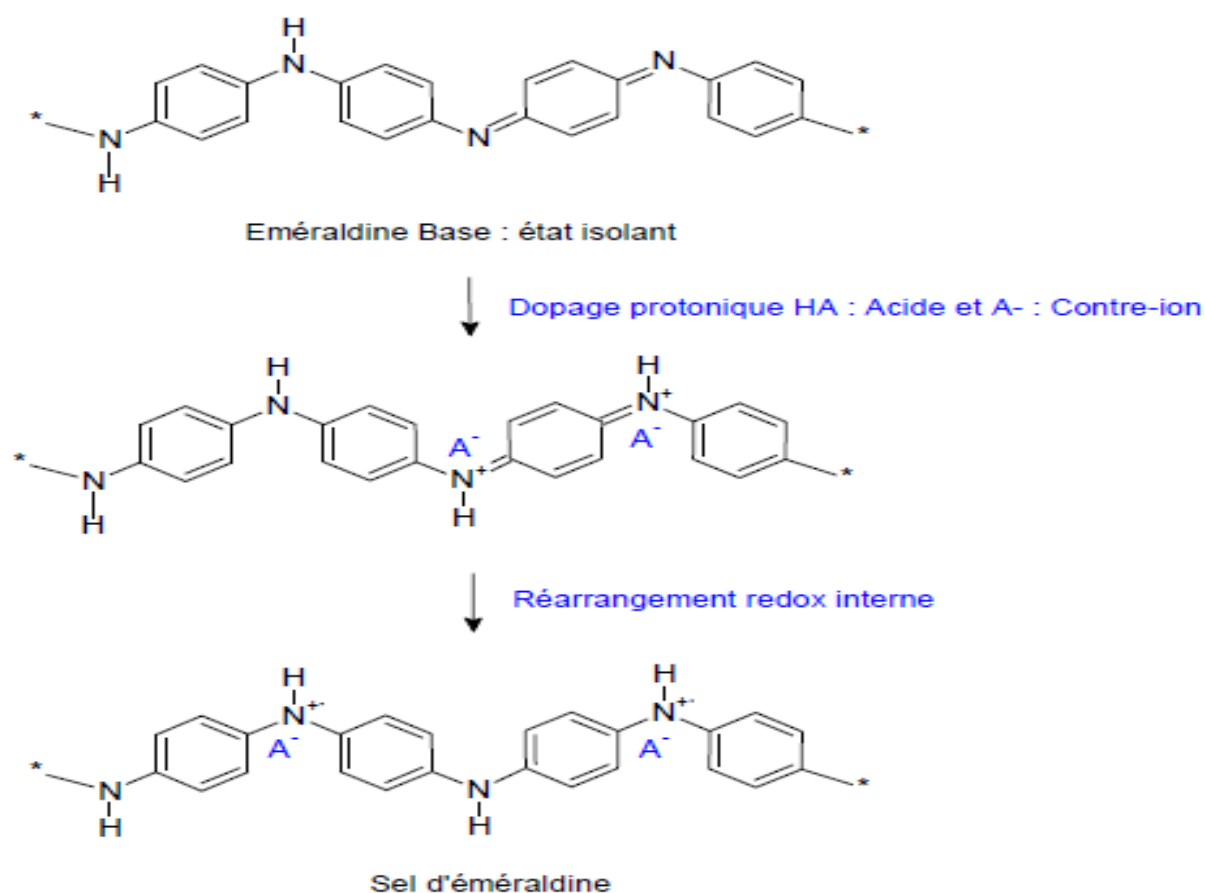
A fin d'améliorer la conductivité électrique de ces polymères, on a recours aux dopage. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses d'électrons pour un dopage de type "**p**" réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type "**n**" réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Il est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acido-basiques, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [17]. Ainsi, des charges électriques apparaissent sur les chaînes polymériques et la conductivité augmente fortement. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité de ces chaînes polymères assurant ainsi l'électro neutralité de l'ensemble, les matériaux conducteurs ainsi dopés sont de type poly (radical -Cation) ou poly (radical -anion) et présentent dans certain cas une conductivité quasi-métallique.

Les électrons qui ont été enlevés du système constitué de doubles liaisons conjuguées laissent des lacunes électroniques sur les chaînes, tandis que les électrons injectés dans le système y sont en supplément, ce sont ces lacunes électroniques ou ces électrons supplémentaires qui, en se déplaçant le long de la chaîne du polymère, sont l'origine de la conduction électrique.

Il existe deux types de dopage:

### 1.4.1. Dopage chimique

Ce type de dopage peut être soit protonique en employant des acides inorganiques forts comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$  présentant l'avantage d'une plus grande souplesse d'utilisation à cause du grand nombre de dopants qui peuvent être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelques dizaines de S/cm [18], Soit de type redox en utilisant un oxydant ou un réducteur ou encore une source de contre ions appropriée.



**Figure 1.5** Schéma du mécanisme de dopage protonique de la Polyaniline [18].

### 1.4.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique s'effectue par oxydation anodique ou réduction cathodique, en présence d'un électrolyte contenant une source de contre-ions [19]. Il est utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère semi-conducteur. Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [20,21].

### 1.4.3. Dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ( $h\nu$ ) supérieur à son gap). Il ya ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence [22].

### 1.4.4. Dopage par injection de charges à l'interface métal/semi-conducteur.

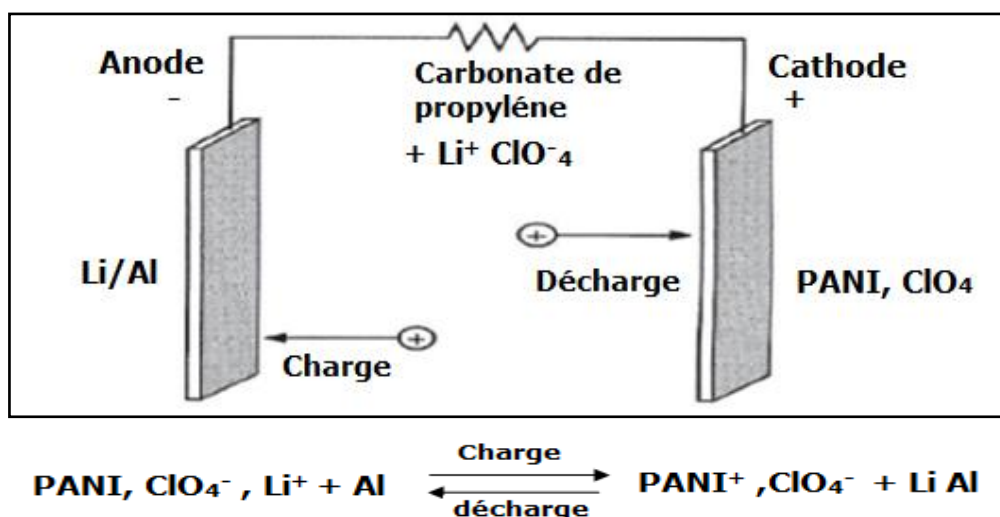
Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'ya pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [22].

## 1.5. APPLICATION DES POLYMERES CONDUCTEURS

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux et d'autre part à développer de nouvelles applications industrielles associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques.

### 1.5.1 Batteries rechargeables organiques [23,24]

Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la figure 1.6. Une des électrodes est réalisée à partir du PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison avec les batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg [24].

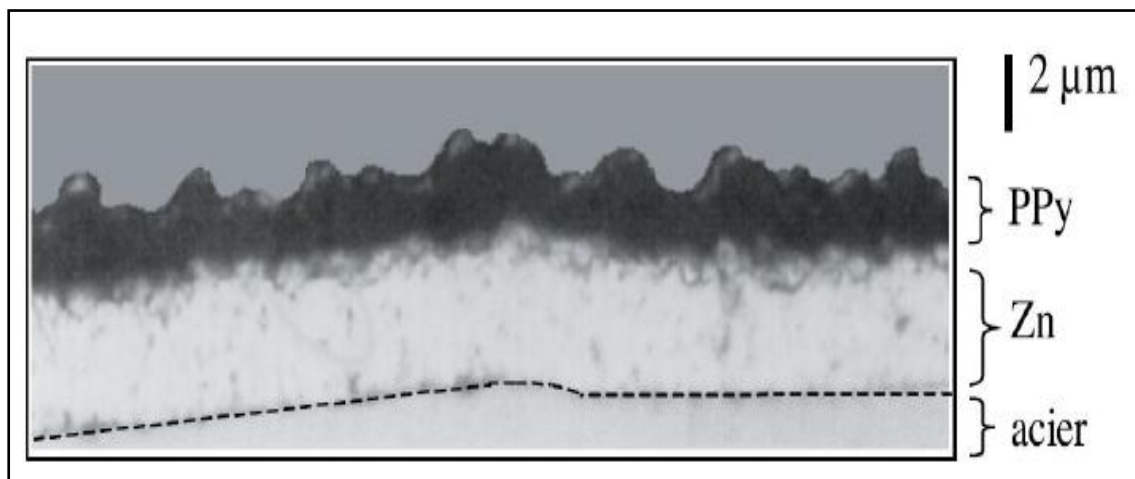


**Figure 1.6** Principe de la batterie Polyaniline développée par Bridgestone [24].



### 1.5.2. Protection des métaux contre la corrosion [25,26]

Par la création d'une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère qui peut optimiser la protection de l'acier des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. tout en gardant sa conductivité.



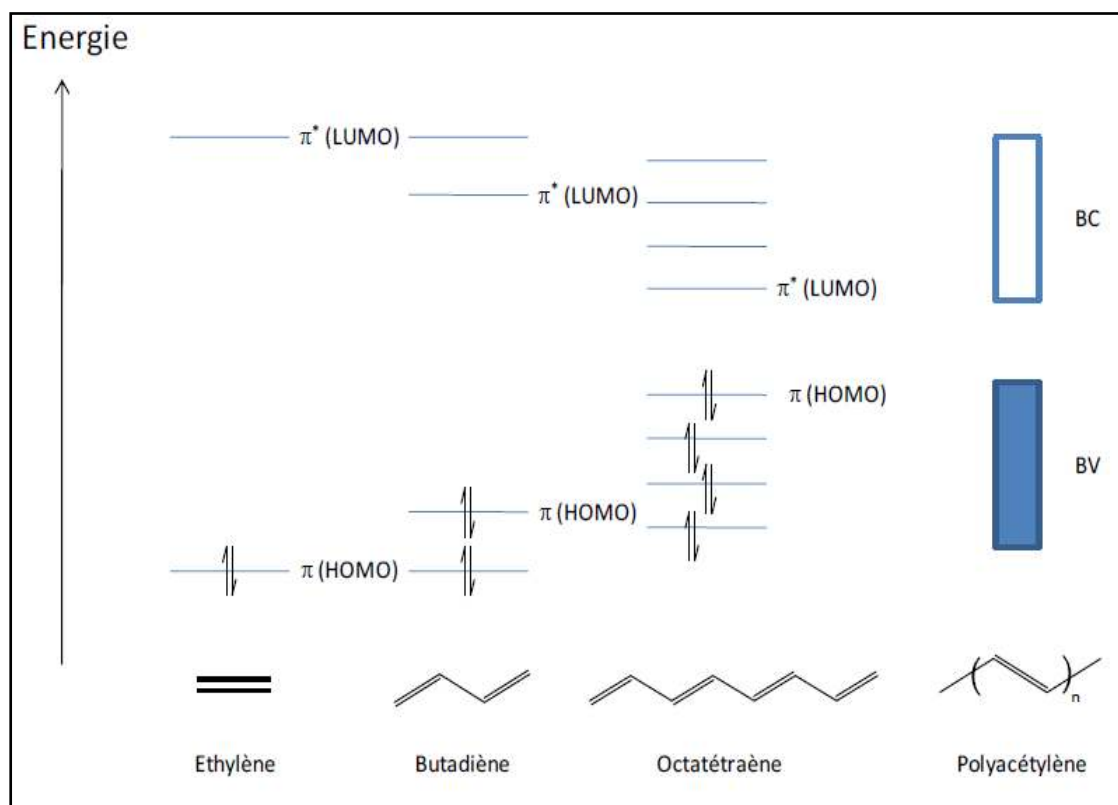
**Figure 1.7** Coupe micrographique d'un dépôt du Polypyrrole (PPy)/Zn sur l'acier [26].

### 1.5.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [27,28]

Le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute

orbitale moléculaire occupée (en anglais: **HOMO** Highest Occupied Molecular Orbital) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (en anglais : **LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique.

La figure 1.8 ci dessous illustre la structure de bande du polyacétylène comparée à des composés modèles appropriés. Le schéma montre qualitativement la bande HOMO et la bande LUMO de l'éthylène ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ). En comparaison, le butadiène ( $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ ) et l'octatétraène composés de motifs ( $\text{-CH=CH-}$ ) amènent plus d'orbitales moléculaires et conduisent à des niveaux d'énergie discrets. Enfin le polyacétylène constitué d'un nombre infini de motifs ( $\text{-CH=CH-}$ ), fait apparaître un nombre infini de niveaux discrets qui se confondent et engendre deux bandes d'énergie séparées [28].



**Figure 1.8** Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) [28].

#### 1.5.4. Blindage électromagnétique [29,30]

Le blindages de protection contre les interférences électromagnétiques est nécessaire pour la multiplication d'appareils électroniques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion.

**1.5.5. Fabrication des fenêtres intelligentes:** qui peuvent changer de manière automatique leurs transparences et leurs couleurs.

**1.5.6. Toiles et tissus conducteurs.**

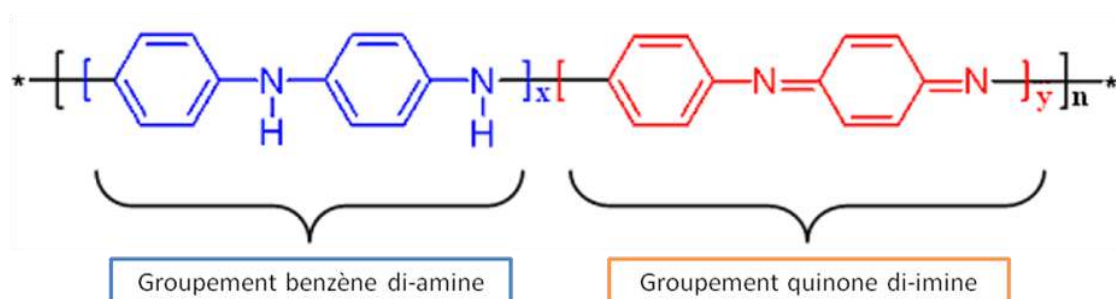
**1.5.7. Dispositifs d'affichage.**

### 1.6. LA POLYANILINE (PANI)

Les polyanilines ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [31]. pour la première fois la PANI été synthétisée par Runge En 1834 [32]. En 1910, Green et al ont déterminé l'appellation du PANI et de ses différents états d'oxydation.

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80, En 1985, Mac Diarmid et al ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes [33].

La PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1.4 eV, valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2.0 eV. La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote.

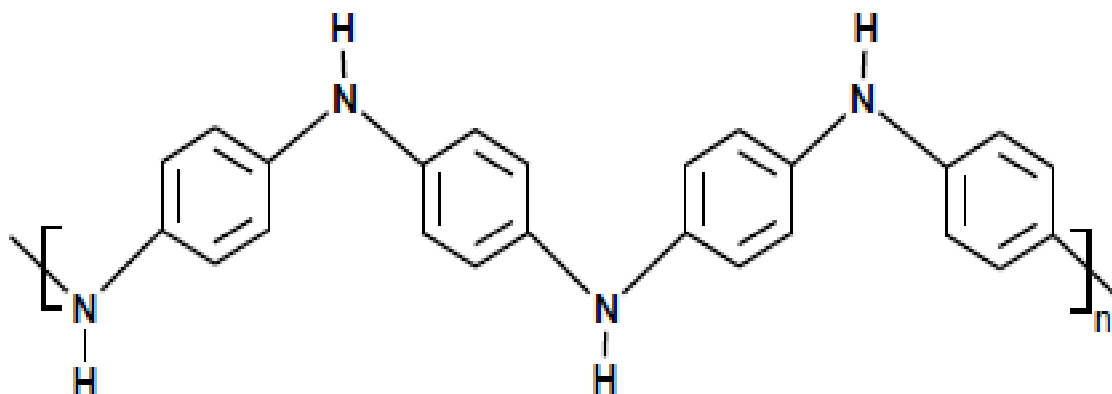


**Figure 1.9** Motifs du PANI à l'état réduit et oxydé [33].

Les trois états principaux sont :

**x = 1 ; y = 0**, là il y a la réduction totale de la chaîne moléculaire cela devient la leucoéméraldine.

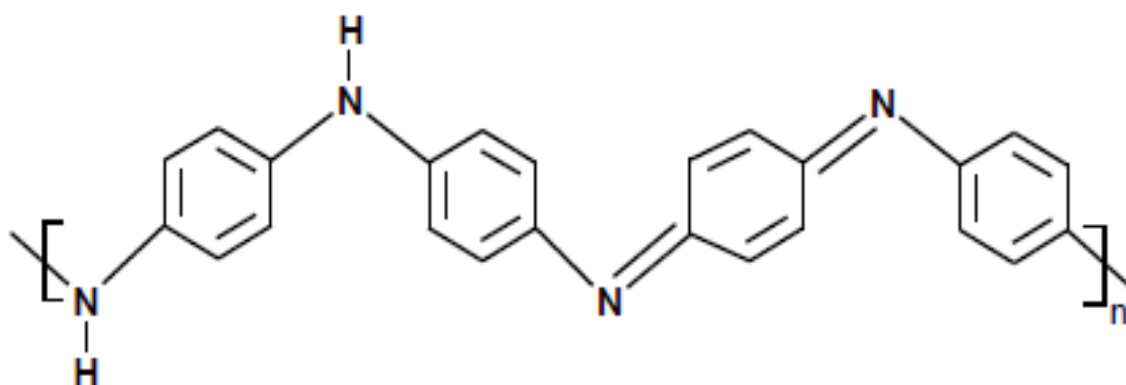
**La leucoéméraldine** : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.



**Figure 1.10** Structure de la Leucoéméraldine base [33].

$x = 1 ; y = 1$  : la chaîne est réduite de moitié (partiellement oxydée), on l'appelle l'éméraldine base.

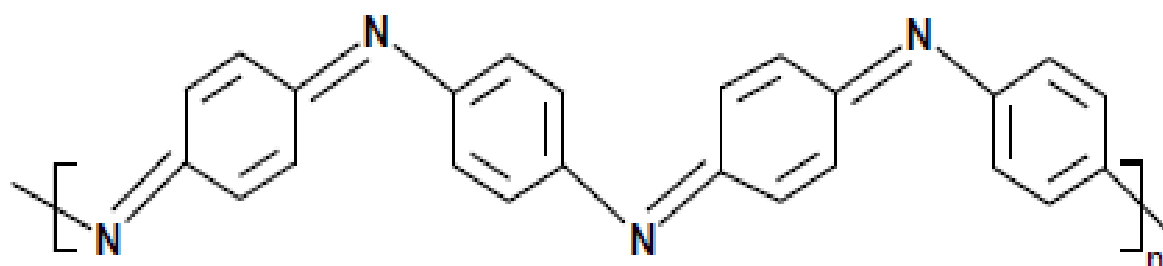
**L'éméraldine** : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone d'imine. C'est la forme stable de la PANI.



**Figure 1.11** Structure de l'Éméraldine base [33].

$x = 0 ; y = 1$  : on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées

**La pernigraniline** : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.



**Figure 1.12** Structure de la Pernigraniline [33].

### 1.6.1. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE

Il existe Différentes techniques de synthèse de la polyaniline. Les deux techniques les plus courantes sont ; la synthèse par voie chimique où la polyaniline est formée par oxydation chimique des monomères d'anilines en milieu acide, et la polymérisation électrochimique, où les monomères sont polymérisés par voie électrochimique et oxydés sur la surface de l'anode de la cellule électrochimique.

#### 1.6.1.1. Synthèse chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines Elle nécessite la présence du monomère "l'Aniline" et d'un oxydant dans un milieu acide, organique ou aqueux. ces réactions de polymérisation sont influencées par plusieurs paramètres tel que:

##### ► a . La nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydants peut être utilisée avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  est l'agent oxydant le plus largement utilisé dans la synthèse oxydative du PANI [34-35]. Cependant, il est possible d'oxyder l'aniline avec d'autres agents oxydants telque le bichromate de potassium  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  [36], le tri chlorure ferrique  $(\text{FeCl}_3)$  [36], peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  [37-38], l'iodure de potassium KI [39].

##### ► b . La nature de l'acide

Les réactions de polymérisation sont généralement effectuées en milieu acide ( $0 < \text{pH} < 2$ ). Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique  $(\text{HCl})$  et l'acide sulfurique  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère "aniline" dans l'eau et de

limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire du polymère [40].

### ► c . La température de polymérisation

- A température ambiante [41,42], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.
- Entre 0 et 5°C [43] (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mole<sup>-1</sup> (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).
- A basse température (<-30°C) [44,45], température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF<sub>2</sub>, la masse molaire de la polyaniline est élevée (> 400 000 g.mole<sup>-1</sup>) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

### ► d . La nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition de l'acétone, du tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [46].

#### 1.6.1.2. Synthèse électrochimique

La polymérisation électrochimique de l'aniline est aussi une des voies les plus utilisées dans la synthèse des polymères conducteurs, sa première découverte été par Lethby en 1971 [47]. L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur des électrodes en différents matériaux: platine, fer, zinc, cuivre, plomb, etc. à courant constant et à température ambiante. La polyaniline obtenue se dépose sous forme de film de polymère sur l'électrode.

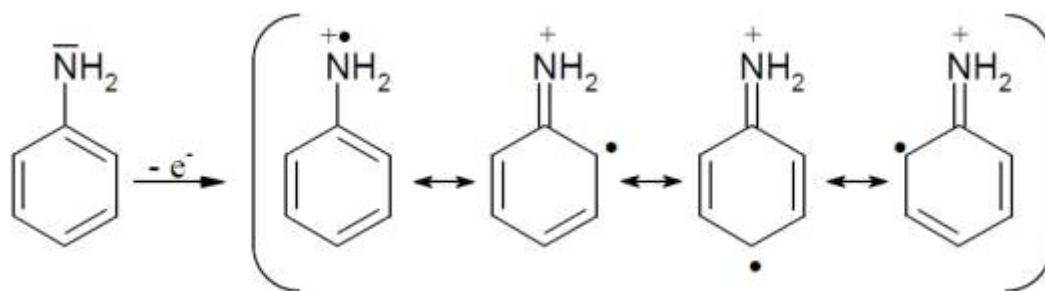
### 1.6.2. Mécanisme de polymérisation de la Polyaniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [48,49] sont très proches.

La polymérisation se fait par étapes.

#### ► La première étape

L'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance:

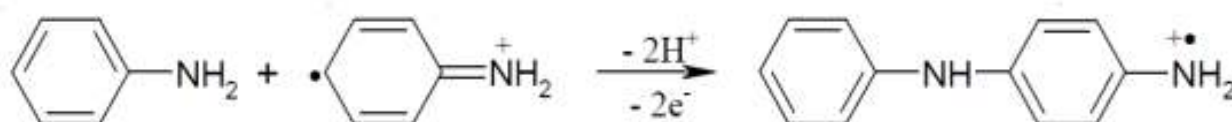


**Figure 1.13** Formation du cation radical de l'Aniline [48].

#### ► La seconde étape

La propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline, deux mécanismes sont proposés :

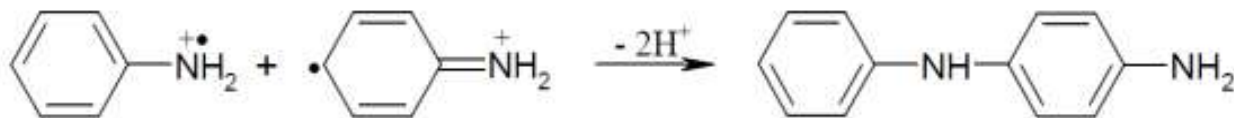
➤ Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule neutre d'aniline.



**Figure 1.14** Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/Aniline [48].



➤ Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance.

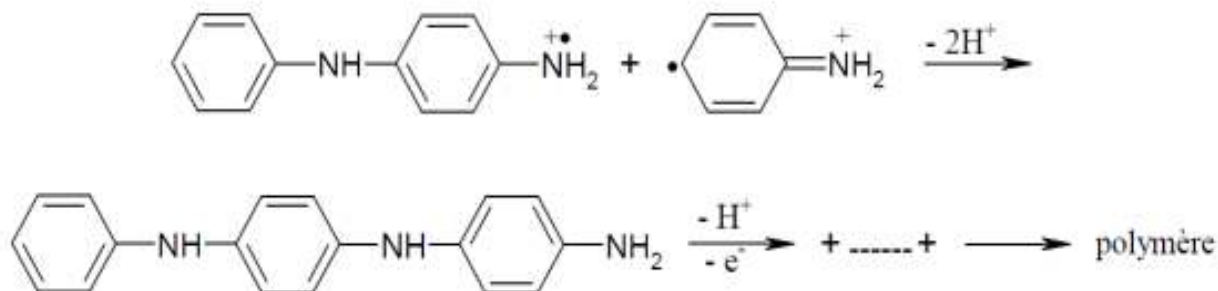


**Figure 1.15** Couplage de deux cations-radicaux [48].

Le deuxième mécanisme est le plus largement accepté par la communauté scientifique.

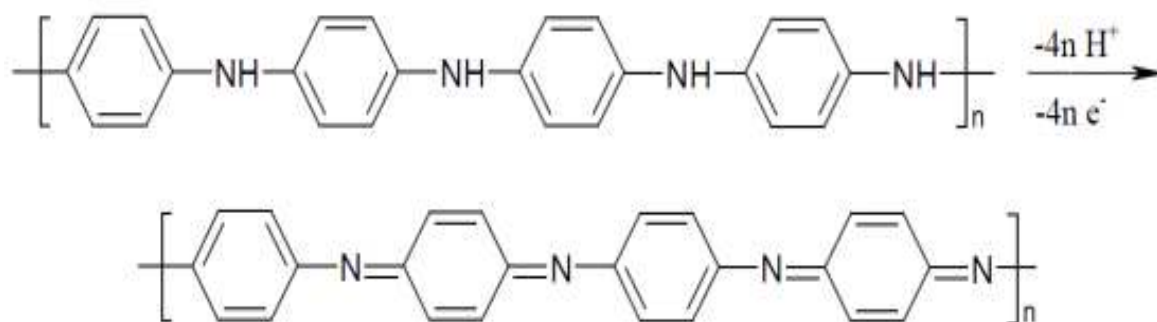
### ► La troisième étape

Cette étape correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).



**Figure 1.16** Propagation de la chaîne polymère de Polyaniline [48].

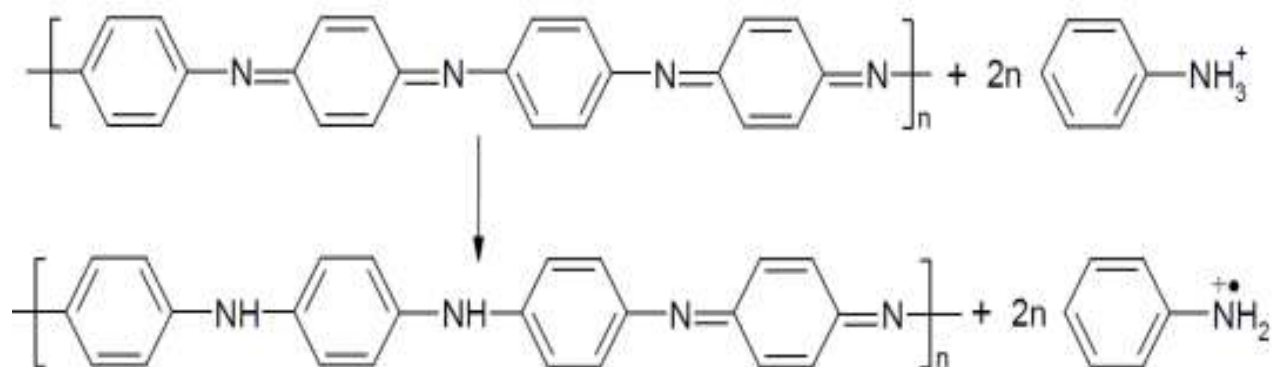
La polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée).



**Figure 1.17** Oxydation de la forme Leucoéméraldine en Pernigraniline [48].

#### ► La quatrième étape

Dans cette étape, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère.



**Figure 1.18** Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y = 0,5$ ) [48].

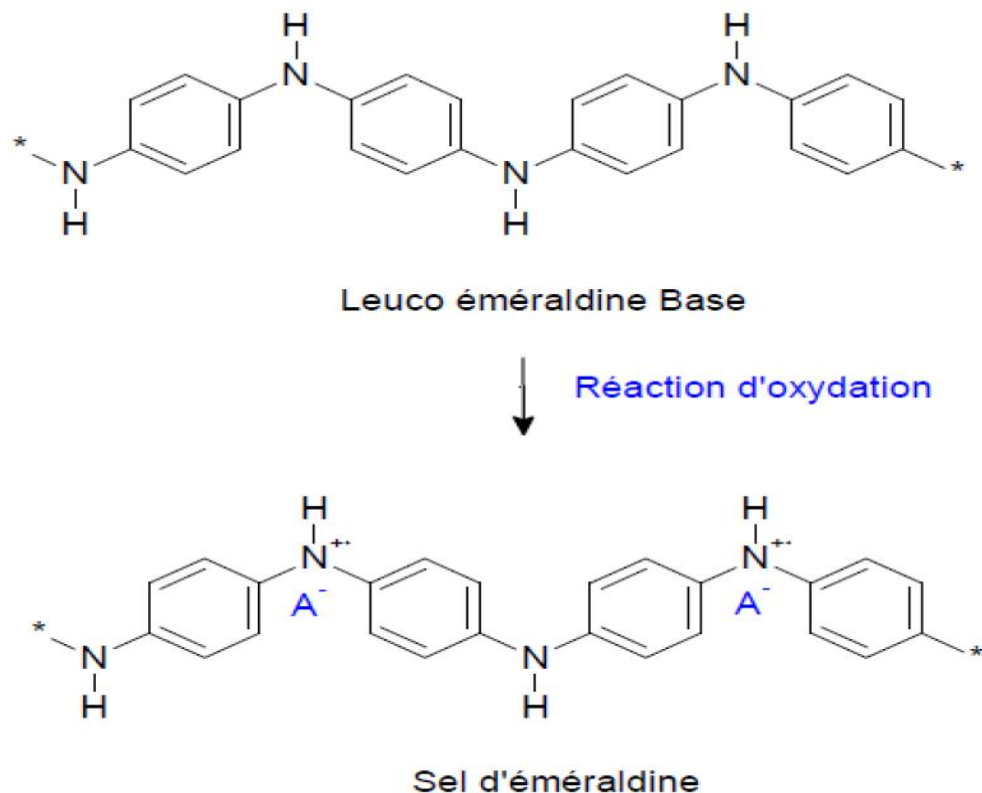
Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupements azo).

### 1.6.3. Dopage du PANI

A fin d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du PANI on a recours au dopage, c'est un processus qui consiste à introduire des charges sur la chaîne du polymère pour obtenir un état conducteur, Il existe différents types dopage:

#### 1.6.3.1. Dopage oxydant

C'est est un processus réversible [50], d'ou une réaction d'oxydation ou de réduction se produit. Le dopage redox peut alors être de type **n** ou de type **p** selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type **n** (ou **p**) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou un hretrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.



**Figure 1.19** Schéma du dopage de la Polyaniline [50].

### 1.6.3.2. Dopage acide

Appelé également dopage protonique, offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ . Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelque dizaines de  $\text{S.cm}^{-1}$  [51].

### 1.6.3.3. Dopage électrochimique

Dans ce type de dopage on utilise une électrode recouverte du polymère baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage **n**) ou un défaut (dopage **p**) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

## 1.6.4. SOLUBILITE DE LA POLYANILINE

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans la majorité des solvants organiques communs dans leurs états dopés [52]. Pour le cas du PANI l'insolubilité est due aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les sites amine (groupements donneurs) et les sites imines (groupements accepteurs). De ce fait, il serait inadéquat de parler de paramètre de solubilité de ce polymère parce qu'en réalité aucun solvant ne peut le dissoudre complètement. En effet, la dissolution du polymère par un solvant implique que chaque molécule est complètement encerclée par les molécules de solvant (solvatée). Par conséquent, il est légitime de parler de dispersion de polyaniline [53].

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 qui varie de 200 mN/m jusqu'à 2000mN/m ,aucun solvant n'a une telle tension de surface. De surcroît, Wessling et al en 1999 [54] ont 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 [55] ont attribué la non solubilité de la PANI à la non disponibilité de solvants pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophilique du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, l'EB non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidine(NMP) [56]. Le dimethyl sulfoxide (DMSO) [57] et le dimethyl-formamide (DMF) [58].

Afin de résoudre ces problèmes d'insolubilité et d'infusibilité du PANI reliés à sa forte rigidité, la synthèse de dérivés du polymère portant des substituant flexibles sur la chaîne principale est l'objectif du présent travail. L'incorporation de groupements, tel que les groupements  $-CH_3$ ,  $-OCH_3$ ,  $-Cl$  et  $-SO_3H$  en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [59].

## 1.7. LE POLY (P-ANISIDINE)/POLY (4-Methoxy Aniline)

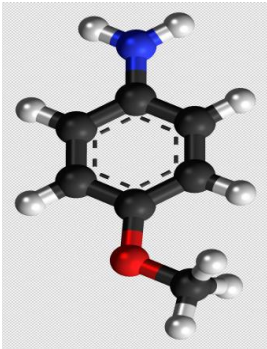
Le Poly(pAnis) "PPA" est un dérivé substitué du PANI avec le groupe méthoxy ( $-OCH_3$ ) en position para. Le Poly(pAnis) a été choisi comme contrepartie pour cette étude afin d'explorer la possibilité de l'utiliser comme une alternative du PANI pour les applications technologiques [60].

### 1.7.1. P-Anisidine

Le para-Anisidine connu aussi par le P4ANS, est un dérivé d'aniline substituée par un groupement méthoxy ( $-OCH_3$ ) dans la position para. C'est un solide de couleur marron jaunâtre. Il a été synthétisé commercialement en 1937 comme colorant [61].

## 1.7.2. Identification de la substance (P-Anisidine)

Tableau1.1 Propriétés physicochimiques du P-Anisidine [62].

<p><b>P-Anisidine</b></p> <p><b>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO</b></p> 	
<b>Synonymes</b>	
<p>(4-Aminoanisole),(para-Aminoanisole), (1-Amino-4-methoxybenzene)  (4-Anisidine),(para-Anisylamine), (4-Methoxy-1-aminobenzene)  (4-Methoxyaniline),(para-Methoxyaniline),(4 Methoxybenzeneamine)  Et (para-Methoxyphenylamine).</p>	
<b>Propriétés physicochimiques</b>	
<b>Masse Molaire</b>	123.15 g/mole
<b>Point d'ébullition</b>	243 °C
<b>Point de fusion</b>	57,2 °C
<b>Densité 20°</b>	1,089 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Solubilité</b>	Peu soluble dans l'eau, soluble dans CH <sub>3</sub> OH,C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, Ether

## 1.8. NANOCOMPOSITES HYBRIDES

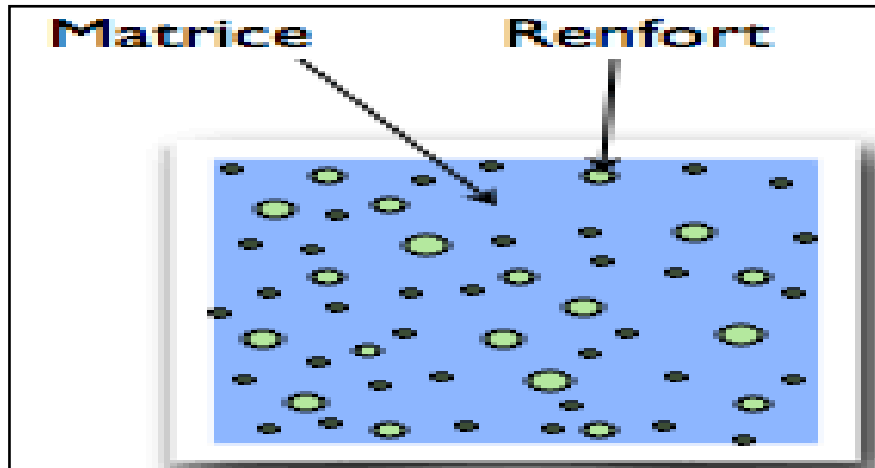
On appelle matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel au moins l'une de ses composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres." Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères et des agrégats.

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Il est donc possible par ce type de procédés, de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables matériaux hybrides ou nanocomposites organo-minéraux ou bio-minéraux. Combiner en un seul matériau les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux est donc devenu un objectif réalisable. D'autre part, les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles « stratégies bioinspirées » dans l'ingénierie des matériaux hybrides.

### 1.8.1. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs phases de natures différentes. Leur association est complémentaire et permet d'aboutir à un matériau dont les performances recherchées seront supérieures à celles des composants pris séparément. Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue.

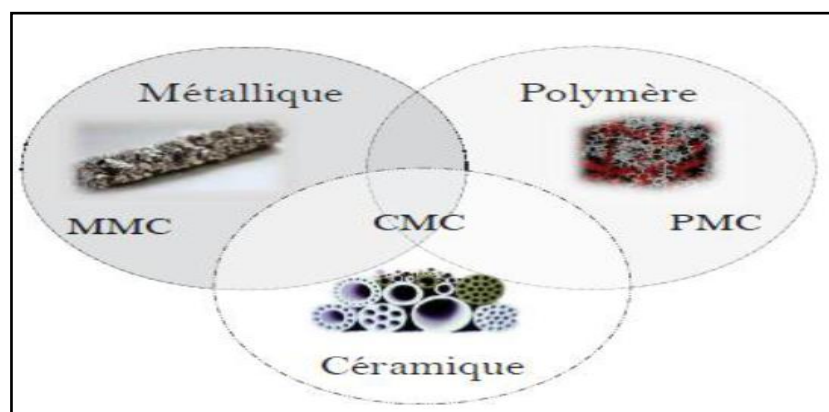
La phase discontinue, appelée **renfort** ou matériau renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée **matrice** [63].



**Figure 1.20** Schéma illustratif d'un matériau composite [63].

#### 1.8.1.1. Matrice

La matrice est l'un des deux principaux constituants des matériaux composites. C'est le terme désignant la résine polymérisée dont le rôle est de maintenir les renforts en place et de leurs assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts. La matrice est généralement homogène et isotrope ; on distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques [64].

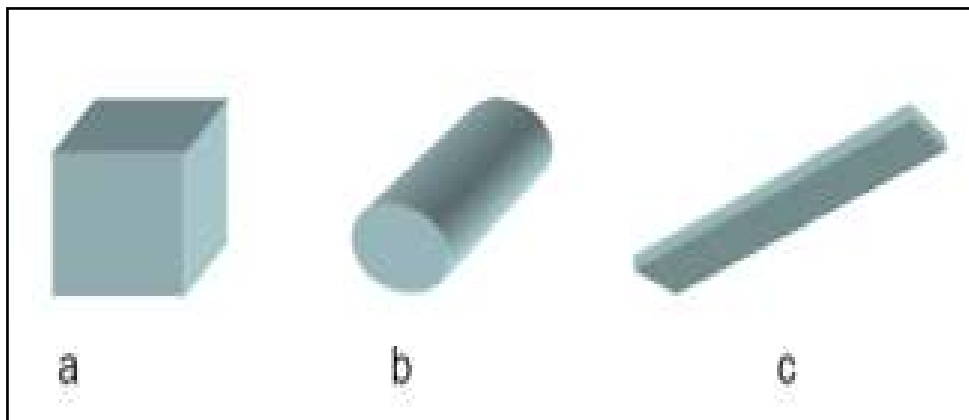


**Figure 1.21** Représentation schématisée des différents types de matrices [63].



### 1.8.1.2. Renfort

Le renfort doit posséder au moins une de ses trois dimensions de l'ordre du nanomètre [64]. Il peut être classé de la même manière que les composites, selon la morphologie qui y est dispersé et plus particulièrement selon le nombre de leur dimension nanométrique. Il apparaît alors trois classes de renforts, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets, le renforcement offre de nouvelles propriétés optiques, électriques, physico-chimiques qui permettent d'étendre les domaines d'applications des matériaux polymères. son rôle principal est d'assurer au matériau une grande résistance surtout à la traction.



**Figure 1.22** Représentation schématisée des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillet [64].

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [65]:

- De la nature des constituants du matériaux.
- De la géométrie et de la distribution du renfort.
- Des interactions entre les constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

Suivant la forme et la nature des constituants, les matériaux composites peuvent être classés en deux grandes classes: les composites à particules et à fibres [65].

**• Composites à renfort à fibres**

Un composite est dit à fibres quand son renfort est sous forme de fibres, c'est à dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres et leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan. C'est le renfort le plus fréquent. Il en existe différents types:

- Fibres organiques (Kevlar, polyamides).
- Fibres métalliques (bore, aluminium).
- Fibres minérales (verre, carbone, carbure de silicium).

**• Composites à renfort à particules**

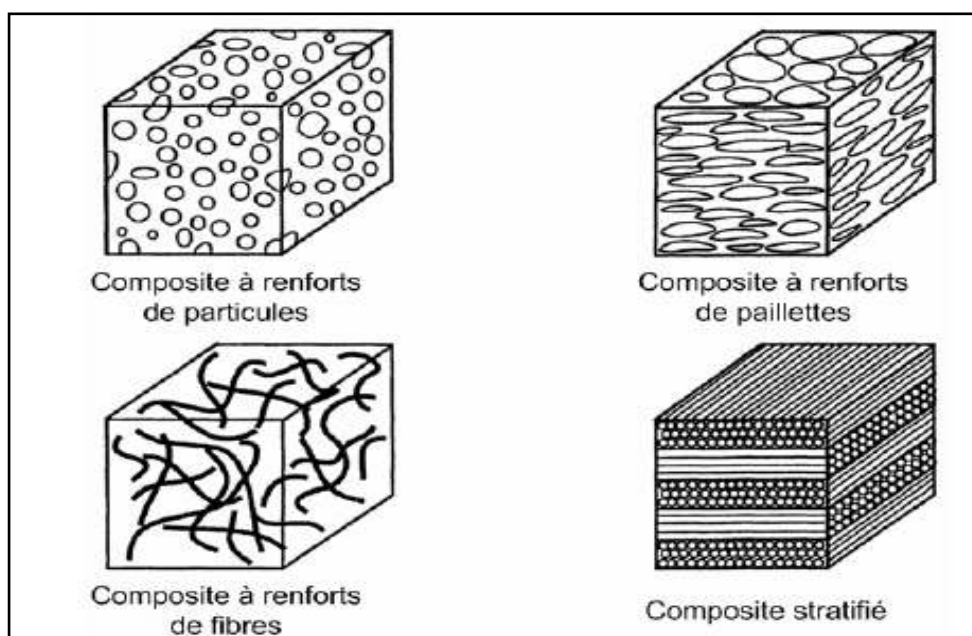
Dans ce type de matériaux composites le renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimensions privilégiées. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau [65]. On peut encore citer:

**• Composites à renforts à paillettes**

Les paillettes ont une dimension très faible par rapport aux autres dimensions. La dispersion de ces « particules minces » est généralement aléatoire. Cependant, les paillettes peuvent être rangées parallèlement l'une à l'autre afin d'avoir des propriétés plus uniformes dans le plan.

**• Composites stratifiés**

Un composite stratifié est formé d'au moins deux couches minces de matériaux, les couches peuvent être constituées de différents matériaux monolithiques comme dans les métaux plaqués ou de même matériau composite empilé selon différentes orientations comme pour des composites stratifiés à renforts de fibres longues. Ce dernier devient une classe hybride du composite comportant à la fois le composite à renfort de fibres et la technique de stratification.



**Figure 1.23** Représentation schématique des différents types de composites [65].

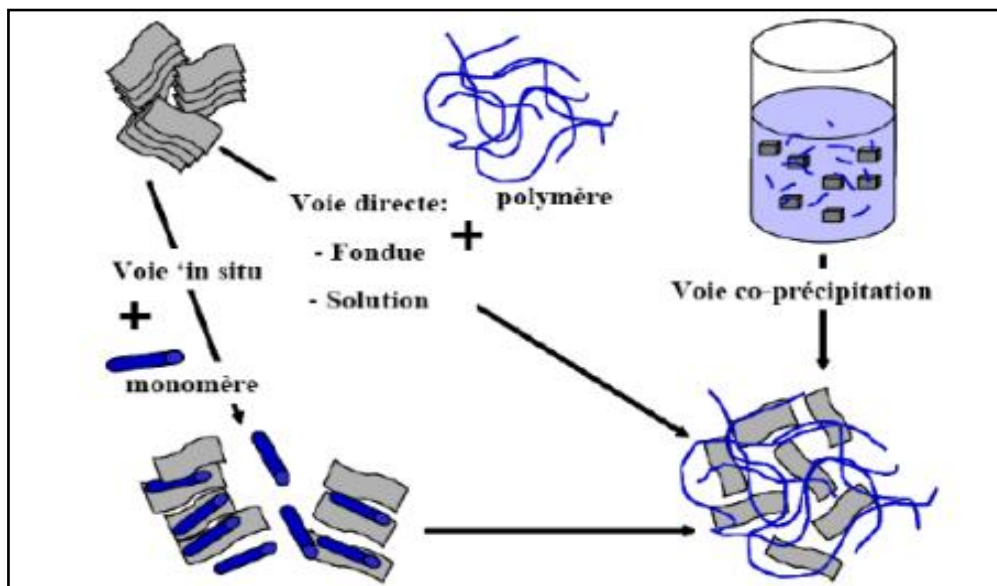
### 1.8.2. Procédés d'élaborations des nanocomposites [66]

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème affronté est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice.

En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts d'hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter-foliaire

hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, dans la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant).
- le mélange dans le polymère fondu.
- la polymérisation in situ en présence de nanoparticules.



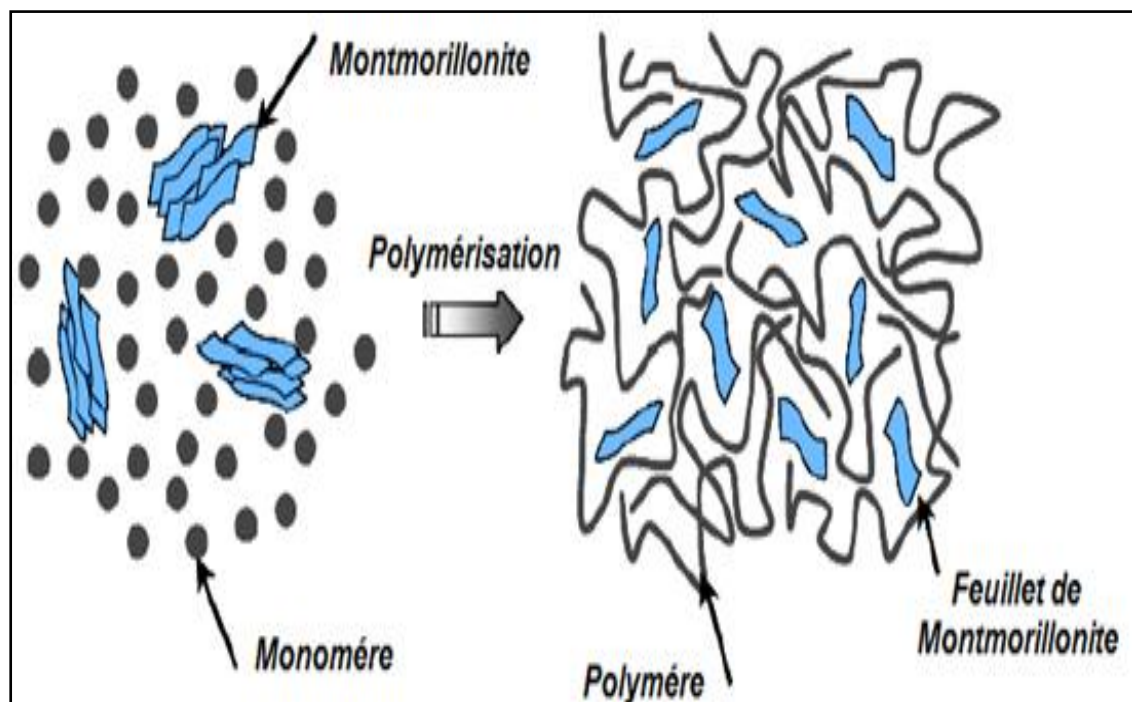
**Figure 1.24** Les différents modes de réalisation des nanocomposites [66].

#### 1.8.2.1. Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide-6 [67]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères

et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode consiste à laisser gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace interfoliaire.

A la fin de la polymérisation, les chaînes de polymères vont écarter cet espace, provoquant une éventuelle exfoliation de la montmorillonite [68,69].

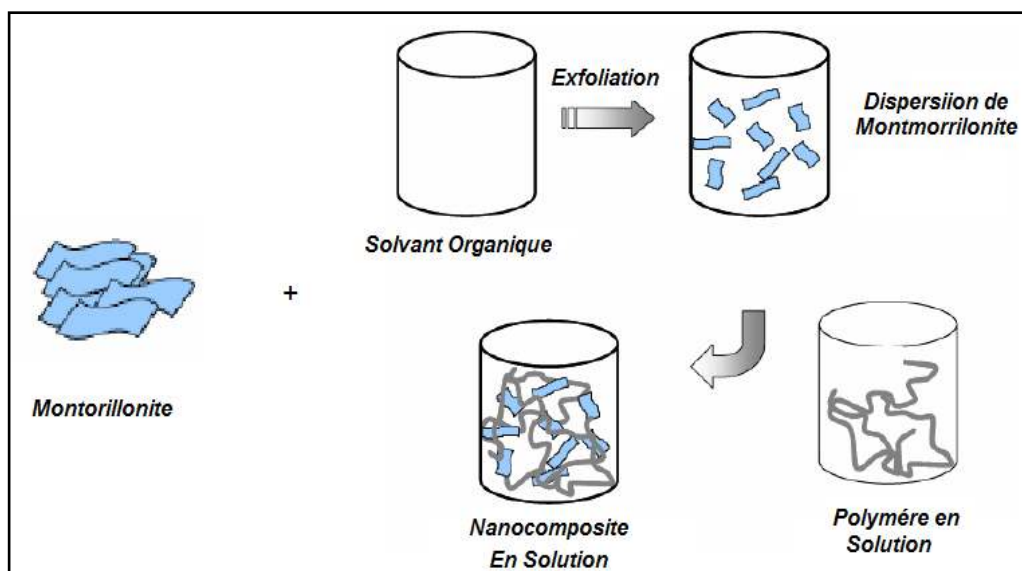


**Figure 1.25** Principe de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [69].

#### 1.8.2.2. Mélange direct en solution

C'est une voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, c'est la méthode la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite.

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la figure 1.26, consiste à préparer d'une part le polymère dans un solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.



**Figure 1.26** Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution [66].

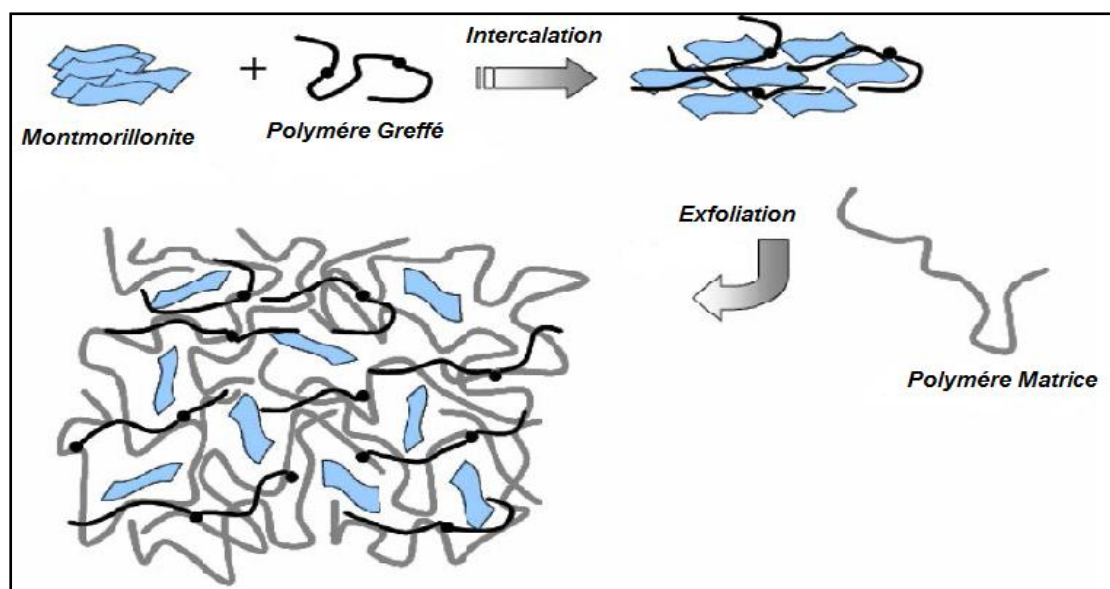
L'avantage que présente cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires. Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) [70], le poly(oxyde d'éthylène) [71,72], la poly(vinylpyrrolidone) [73] et l'acide polyacrylique [74].

L'intérêt, dans le cas cité, est que la dispersion de l'argile (une montmorillonite-Na) est directement possible sans avoir recours à la

modification de l'argile. En effet, cette charge se disperse totalement dans l'eau distillée. En revanche, la forte interaction qui existe entre les macromolécules et les feuillets d'argile aboutit, dans de nombreux cas, à la réaggrégation des feuillets d'argile. C'est le cas pour le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [71] et la poly(vinylpyrrolidone) [73]; en revanche, dans le cas du poly(alcool vinylique) [70], la distribution colloïdale reste préservée. Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

### 1.8.2.3. Mélange dans le polymère fondu

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al [75]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite [76,77]. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution, cette voie de synthèse permet l'industrialisation des nanocomposites [78].



**Figure 1.27** Elaboration des nanocomposites par voie directe en masse [78].



### 1.8.3. Types de nanocomposites argile/polymère

Dépendant de la nature des constituants utilisés [79], Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère.

#### ➤ Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures où les couches de l'argile sont complètement séparées et uniformément réparties dans la matrice polymère. cette répartition a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

#### ➤ Nanocomposite intercalé

La distance entre feuillets augmente légèrement, une ou parfois plusieurs chaîne de polymère sont intercalées entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

#### ➤ Microcomposite

Se sont des nanocomposites conventionnels, ou le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

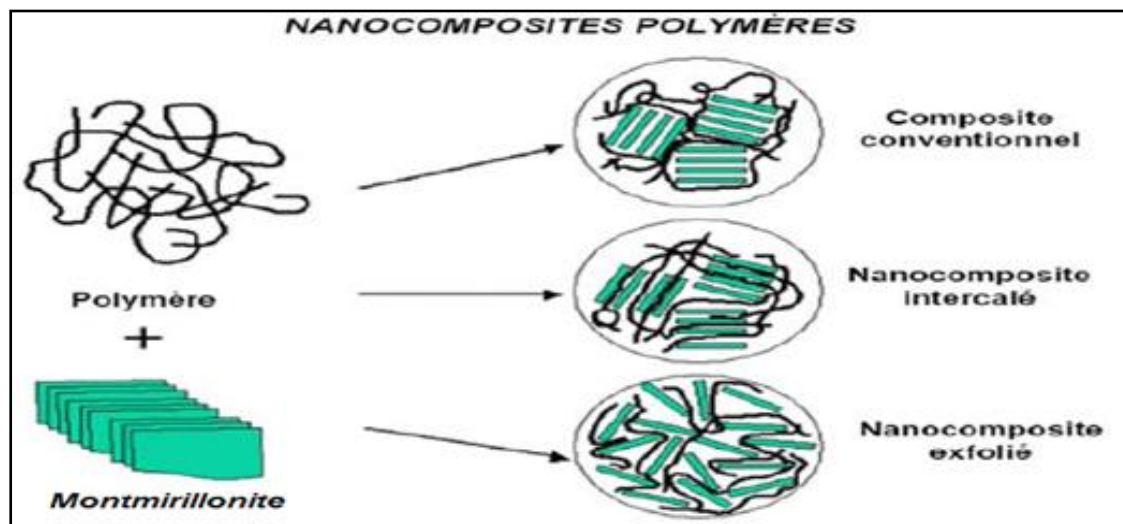


Figure 1.28 Différents types de nanocomposites [66].



#### 1.8.4. Application des nanocomposites polymère/argile

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels:

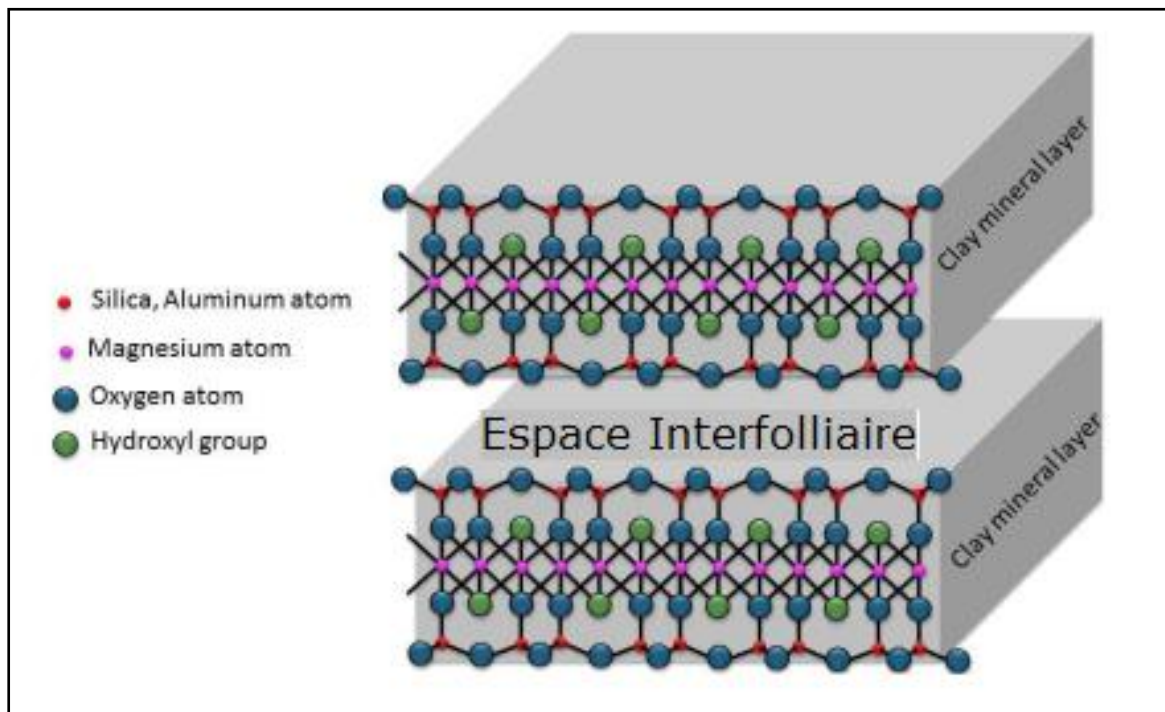
- réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs.
- Construction "sections d'édifices et panneaux structurels".
- Aérospatiale "panneaux ignifuges et composantes haute performance".
- Electricité et électronique "composantes électriques et cartes de circuits imprimés"[80,81]..
- Emballage alimentaire.

Dans ce travail nous allons élaborer des nanocomposites (matériaux Hybrides) par greffage de polymères conducteurs sur des renforts inorganiques. Les renforts utilisés sont à base d'argile connues sous le nom "Maghnite", c'est un matériau naturel, non toxique, efficace et moins polluant [82]. Les études sur l'argile de Maghnia ont montré qu'elle est classée essentiellement parmi les matériaux de type Montmorillonite (MMT) [83,84].

### 1.9 LES ARGILES

Les argiles sont des minéraux industriels qui couvrent environ 42% du volume de l'écorce terrestre [85]. Ils sont employés dans une grande variété d'applications. C'est un matériau minéral constitué principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns 2µm. en fonction de leurs origines, leurs compositions et propriétés minéralogiques, elles sont connues sous diverses appellations: Par exemple, Terra Samia, T. Sigillata, T. Lemnia, T. Cimolia, T. Sono'ptica, T. Eretria, T. Negra [86,87],

Maghnite [88], etc. elles appartiennent à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates) [89], Elles sont donc formées par l'association de couches d'octaèdres et de tétraèdres.



**Figure 1.29** Structure générale des phyllosilicates [88].

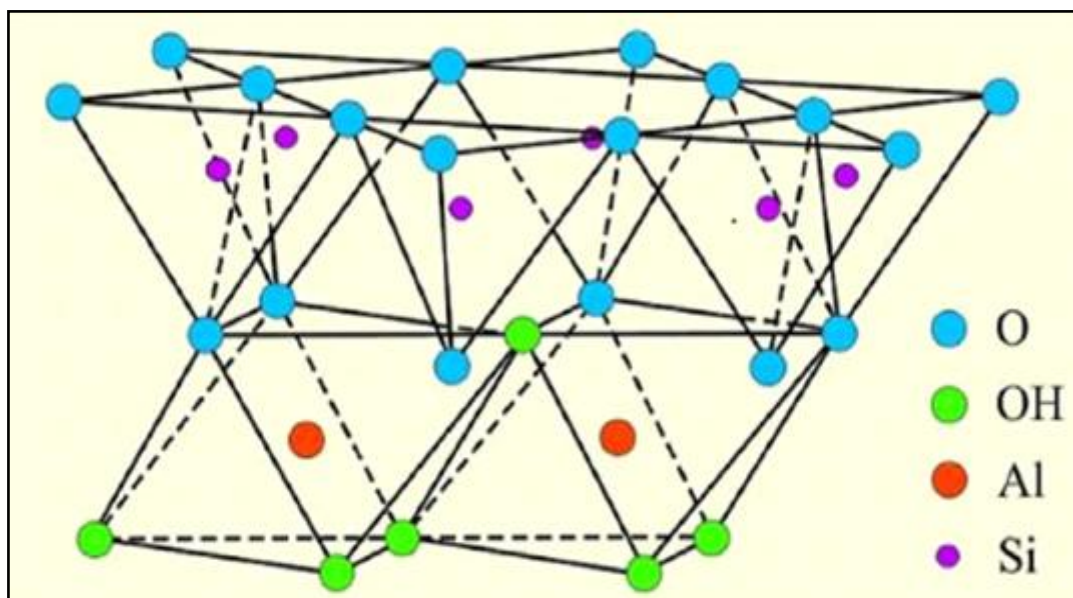
L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$  dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

### 1.9.1. Classification des argiles

On peut distinguer quatre grandes familles d'argile caractérisées par des propriétés différentes selon Brindley [90], Brown [91], Caillierie [92] et Millot [93].

#### 1.9.1. 1. La kaolinite

Argile de type (1:1) et de structure  $(Al_2Si_2O_5)$ . Le feuillet de la kaolinite résulte de la liaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par les atomes d'oxygène [94]. Il est qualifié de **T/O** ou de type **1/1**. Son épaisseur est d'environ 7 Å .

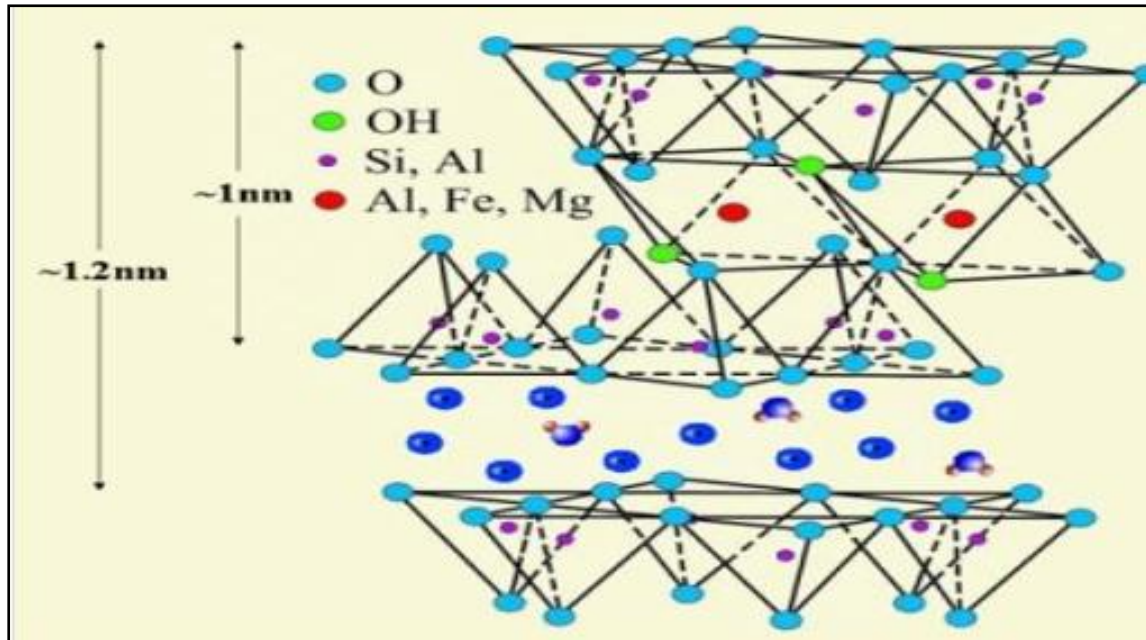


**Figure 1.30** Représentation schématique de la structure de la kaolinite [94].

#### 1.9.1.2. L'illite

Cette argile est une phyllosilicates de type (2:1). C'est un matériau de transition entre les micas muscovitiques et la montmorillonite. L'illite est une argile très répandue dans les sols et est un précurseur des

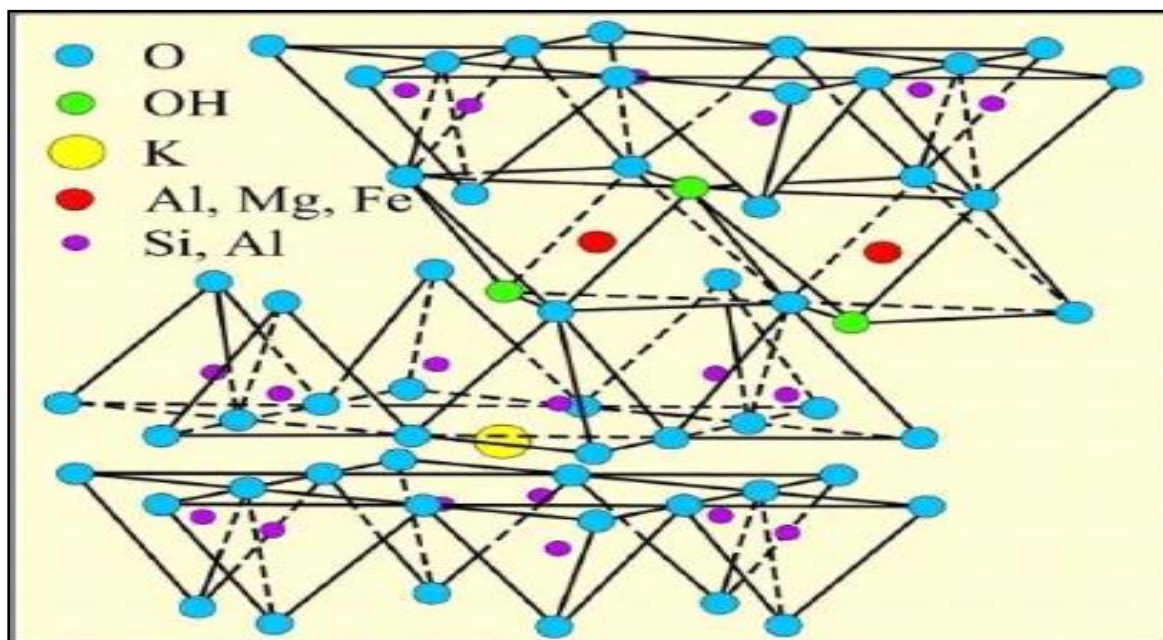
minéraux tel que la vermiculite et les smectites. Elle se transforme dans la couche intermédiaire par substitution des cations non échangeables avec des cations hydratés échangeables [94], Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.



**Figure 1.31** Représentation schématique de la structure de l'illite [94].

### 1.9.1.3. Montmorillonite (minéraux à 14 Å)

C'est une argile d'origine volcanique, cette famille est caractérisée par un feuillet qui est constitué par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. La montmorillonite a un grand nombre de minéraux qui se distinguent par le métal substitué en site octaédrique ou tétraédrique tel que les smectites Na, Ca, Mg, K. À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [50]. C'est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_3 + (2-x)\text{Mg}_2 + x(\text{OH})_2$ , dépend du gisement dont elle a été extraite [95].



**Figure 1.32** Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [95].

## 1.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre bibliographique, trois thèmes majeurs ont été développés, polymères conducteurs, nanoparticules et nanocomposites, qui s'articulent autour d'un sujet central: la polyaniline et son dérivé p-Anisidine, ce polymère conducteur aux propriétés physicochimiques intéressantes pour un large domaine d'application. Les méthodes de synthèse de la polyaniline, les plus couramment utilisées, sont des méthodes conventionnelles chimiques ou électrochimiques.



**Références bibliographiques**

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; 16 (1977), 578.
- [2] C. Querner, Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architecture pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II VI, thèse de doctorat, université de Grenoble I (2005).
- [3] S. Etienne, L. David, introduction à la physique des polymères, thèse de doctorat, Dunod, Paris (2002).
- [4] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jap*, 56 (1983), 1497-1502.
- [5] J. H. Edwads, et al, Tolmacheva, *Anal. Chem*, 56(1996),1000.
- [6] C. W. KWON, thèse de doctorat, université Bordeaux 1 (2002).
- [7] J. LEI, Z. CAI, C. R. MARTIN, *Synth. Met*, 46, 53 (1992).
- [8] E. Smela, *J. Micromech. Microen*, 9, 1, 1999.
- [9] W. E. Price, A. Mirmohseni, C. O. Too, G. G. Wallace, and H. Zhao, "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC press, 1996.
- [10] J. Burroughes, and D. Bradley, *Nature*, 347, 539, 1991.
- [11] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, and O. Inganäs, *Synth. Met.*, 113, 103, 2000.
- [12] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 711.
- [13] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1986, 1, 635.
- [14] Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci*, 13(1975), 1943.
- [15] P. S. Rao, S. Subrahmanya, D. N. Sathyanarayana, Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, 128(3)(2002), 311-316.
- [16] Y. Kim, S. Fukai, N. Kobayashi, Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. *Synthetic Metals*, 119(1-3)(2001), 337-338.

- [17] A. G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40(14): p. 2581-2590.
- [18] T. C. Clarke, R. H. Geiss, J. F. Kawak, G. B. Street. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 338(1978),489-490.
- [19] I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Adriaenssens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande, N. S. Sariciftci. *Journal of Polymer Science :Part A:Polymer Chemistry*, 41(2003), 1034-1045.
- [20] A. Pron, P. Rannou. *Progress in polymer science*. 27 (2002) 135-190.
- [21] A. J. Heeger. *Synthetic Metals*. 125 (2001) 4-23.
- [22] S. Martin; thèse du doctorat , université Joseph Fourier -Grenoble I. France. (2006).
- [23] Z. Mandić, M. K. Roković, T. Pokupčić, Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology *Electrochimica Acta* Volume 54, Issue 10, (2009), pp. 2941-2950
- [24] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur*, vol. 1, noE1860, (1993), pp. E1860.1-E1860.12.
- [25] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution *Synthetic Metals* Volume 159, Issue 13, (2009), pp. 1247-1254
- [26] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiya, M. Delamar, P.C. Lacaze, Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 581, Issue 1, (2005), pp. 111-121.
- [27] F. Benhu, M. Xiaoguang, S. Kuan, O. Jianyong, Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells *Appl. Phys. Lett.* 93, 143103 (2008).

- [28] S. Martins, Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcane sulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2007).
- [29] O. Schütze, L. Jourdan, T. Legrand, E. G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach *Polymers for Advanced Technologies* Volume 19, Issue 7, (2008), pp. 762-769.
- [30] L. Jourdan, O. Schütze, T. Legrand, E. G. Talbi, J. L. Wojkiewicz, An Analysis of the Effect of Multiple Layers in the Multi-Objective Design of Conducting Polymer Composites Materials and Manufacturing Processes, *Volume 24, Issue 3*, (2009), pp. 350 - 357.
- [31] G. Green, E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds *J. Chem. Soc, Trans*, (1910), 97, pp. 2388 - 2403.
- [32] E. M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J. Chem* ,12 (1988), 181.
- [33] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, S. I. Yaniger, Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1985), 173.180.
- [34] A. C. ANBALAGAN, S. N. SAWANT (2016) *Polymer* 87, 129.
- [35] J. MU, G. MA, H. PENG, J. LI, K. SUN, Z. LEI (2013) *J. Power Sources* 242, 797.
- [36] W.E. Price, A. Mirmohseni, C. O. Too, G. G. Wallace, H. Zhao, "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC press, 1996.
- [37] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 113, 103, 2000.
- [38] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 711.
- [39] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1986, 1, 635.
- [40] N. ElKamchi, Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline Application à la réalisation d'un



microcapteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku, thèse de doctorat, Université Lille 1 science et technologie (2012).

[41] P.N. Adams, D. C. Apperley, A. P. Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state  $^{15}\text{N}$  n.m.r. spectroscopy. *Polymer*, 1993. 34(2): p. 328-332.

[42] A. M. Kenwright et al, Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. *Polymer*, 1992. 33(20): p. 4292-4298.

[43] L. Alcacer, , *Conducting Polymers, Special Applications*. 1987: D. Reidel Publishing Company. p105.

[44] J. Stejskal, et al.; The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, 1998. 96(1):p. 55-61.

[45] Beadle, P.M., et al., Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*, 1998. 95(1): p. 29-45.

[46] Y.Geng, , et al., Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic Metals*, 1998. 96(1): p. 1-6.

[47] H. Letheby. On the Physiological Properties of Nitrobenzole and Aniline. *Proceeding of the Royal Society of London*, 12(1862),550-559.

[48] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239(1-2): p. 387-396.

[49] M.Breitenbach, K. H. Heckner, , *Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmen auf platin- und kohleelektroden*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973. 43(2): p. 267-286.

[50] R.A. Hule, D.J. Pochan, Polymer nanocomposites for biomedical applications *MRS Bull* (2007) 32 354–358.

[51] G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Wen, W.L. Yan. *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2506-2513.

- [52] K. Aoki, J. Che, Q. Ke, S. P. Armes, D. P. Randall, *Langmuir*, 19(2003), 5511-5516.
- [53] H. Brinis, Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion: Application au circuits de refroidissement, thèse de doctorat, université d'ANNABA (2014).
- [54] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 102(1999), 1396.
- [55] R. V. Gregory In *hand book of Conducting Polymers Sulfonique*.
- [56] M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein. *Synthetic Metals*, 21 (1987), 21.
- [57] M. Inoue, R. E. Navarro, M. B. Inoue, *Synthetic Metals*, 30(1989), 199.
- [58] D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger, *Journal of the American Chemical Society*, 84(1962), 3618-3622.
- [59] Y. Wei, G. E. Focke, A. R. Wnek, A. G. MacDiarmid; *A Phys. Chem.*, 93, 495, (1989).
- [60] A. M. Slasli, M. Jorge, F. Stoeckli, N. A. Seaton. *Carbon* 42 (2004) 1947-1952.
- [61] A. Airoudj, Etude de guides d'onde polymère fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline, thèse de doctorat, université de MAINE (2007).
- [62] A. Guyot, Synthèse de petites particules polymères sphériques de taille contrôlée, *Journal de Chimie-Physique*, 84(9)(1987), 1-9.
- [63] C. Sanchez, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *N.J.Chem.*, 18(1994), 1007-1047.
- [64] J. M. Berthelot, *Matériaux composites, comportement et analyse des structures*, Edition TECDOC, Cachan, (1999).
- [65] J. Renard, *Elaboration microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*, Hermès Sciences Publications, Cachan, (2005).
- [66] M. A. Zenasni Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution,

polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, université de LORRAINE ( 2018).

[67] L. Rebiai, Etude thermodynamique de matériaux frittés à base de kaolin Tamazert, Mémoire de magister. (2006) 32.

[68] M. W. Lertimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, thèse de Doctorat, école des Mines de Paris, 2006.

[69] S. Bruzard, La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites, thèse de Doctorat, université de Bretagne-sud ( 2006).

[70] D. J. Greenland, Journal of Colloid Science. 18 (1963) 647.

[71] C. Nhan, H. Thuc, A. C. Grillet, L. Reinert, F. Ohashi, H. H. Thuc, L. Duclaux. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. Applied Clay Science, 49 (3) (2010) 229-238.

[72] T. Kuila, H. Acharya, S.K. Srivastava, B. K. Samantaray, S. Kureti, Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by LaMnO<sub>3</sub> nanofiller. Materials Science and Engineering: B. 137 (1-3) (2007) 217-224.

[73] M. Szczerba, J. Śröder, M. Skiba, A. Derkowski. One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study. Applied Clay Science. 47 (3-4) (2010) 235-241.

[74] X. Ma, Effect of a low-molecular-weight polyacrylic acid on the coagulation of kaolinite particles. International Journal of Mineral Processing, 99 (1-4) (2011) 17-20.

[75] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, Chem. Mater. 5 (1993) 1694.

[76] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Macromolecules, 30 (1997) 6333.

[77] N. Hasegawa, A. Usuki, A. Proc. Additives, 99 (1999).

[78] B. Swoboda, Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, thèse de doctorat, université de Montpellier, (2007).

- [79] B. K. G. Theng, Chapter 7 - Polymer-Clay Nanocomposites. Developments in Clay Science. 4 (2012) 201-241.
- [80] S. Ray, S. Y. Quek, A. Easteal, X. D. Chen, The Potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, International Journal of Food Engineering 2 (2006) 4-5.
- [81] T. Yu, J. Lin, J. Xu, T. Chen, S. Lin, X. Tian, Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix, China Composites Science and Technology 67 (2007) 3219-3225.
- [82] A. HARRANE, R. MEGHABAR, M. BELBACHIR, (2002) Int. J. Mol. Sci.; 3, 790.
- [83] G. SADLAN Et Al. (1955) Algeria Bull. 5, 213-234
- [84] F. ARBAOUI, M. N. BOUCHERIT, (2014) Comparison of two Algerian bentonites: Physico-chemical and retention capacity study, Applied Clay Science, 91-92, 6-11.
- [85] E. I. UNUABONAH, et al, Journal of Hazardous Materials 144, 386-395, (2007).
- [86] M. Giammatteo, et al, Miner. Petrogr. Acta 327- 337, (1997).
- [87] J. Bech, E. D. Reales, Soc. Esp. Fí'sica y Qui'mica. Univ. Granada, 15- 17, (1996).
- [88] C. Abdelouahab, Analisis, 16 (5), 292-299, (1988).
- [89] G. Cainelli. F. Manescalchi. Synthesis. 11 (1975) 723-724.
- [90] G. W. Brindley. Mineralogical Society of Great Britain. Mineralogical Society. Londres, pp. 345 (1951).
- [91] G. Millot. S. Masson. Bull. pp 101-113 (1954).
- [92] T. CHOUCANE, thèse de doctorat, université d'ANNABA (2009).
- [93] F.J.O Wicks, D. S Hanley; Min. Soc. Am. Washington, DC. 19,91 (1988).
- [94] L. Scrano, thèse de doctorat européen (chimie industrielle) (1997).
- [95] N. Clauer, S. Chaudhuri. Clays in Crustal Environments.(1995)180-2.

## *CHAPITRE II*

# *MATÉRIEL ET MÉTHODES*



## 2.1. INTRODUCTION

Nous décrirons dans ce chapitre les produits chimiques utilisés, les différents types d'argile employées comme renfort ainsi que le protocole de synthèse des échantillons (nanocomposites) que nous présenterons. On passe par la suite aux techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des produits de synthèse: la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**), la spectroscopie ultraviolet-visible (**UV-vis**), la diffraction des rayons X (**DRX**), la microscopie électronique à transmission (**MET**), la microscopie électronique à balayage (**MEB**), La spectroscopie de photoélectrons X (**XPS**), spectrométrie de fluorescence des rayons X (**XRF**), l'Analyse thermique gravimétrique (**ATG**) puis l'analyse électrochimique "voltammetrie cyclique" (**VC**) pour l'étude des propriétés électriques des nanocomposites.

La caractérisation des nanocomposites a été réalisée au laboratoire physique chimique de MALAGA (ESPAGNE).

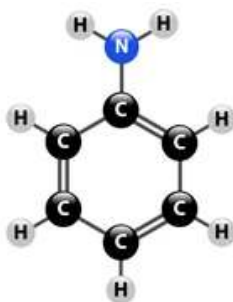
## 2.2. PRODUITS UTILISÉS

Le tableau 2.1 ci dessous récapitule les produits chimiques utilisés dans le présent travail.

**Tableau 2.1 Tableau des produits chimiques utilisés.**

### Les Monomères

#### Aniline (Riedel-de Haen)



**Formule brute:**  $C_6H_7N$

**Masse molaire:**  $M = 93.12 \text{ g/mol}$

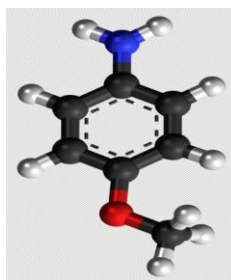
**Densité:**  $1,02 \text{ g/cm}^3$

**Point de fusion :**  $-6 \text{ }^\circ\text{C}$

**Point d'ébullition :**  $184 \text{ }^\circ\text{C}$

**Solubilité :** dans l'eau à  $20,34 \text{ g/l}$ , miscible dans l'éthanol et l'acétone.

#### P-Anisidine (Aldrich)



**Formule brute:**  $C_7H_9NO$

**Masse molaire:**  $123.15 \text{ g/mole}$

**Point d'ébullition:** 243 °C

**Point de fusion:** 57,2 °C

**Densité 20°:** 1,089 g.cm<sup>-3</sup>

**Solubilité:** Peu soluble dans l'eau, soluble dans CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Ether.

### Le renfort inorganique utilisé "Maghnite"

L'argile brute utilisée est une Montmorillonite qui a été prélevée du gisement de Hammam Bouhrara, du forage de Maghnia (Ouest de l'Algérie).

### Les produits utilisés pour la modification cationique de l'argile

#### Chlorure de sodium

(BIOCHEM 99,5%)

**Formule brute:** NaCl

**Masse Molaire:** 58,44 g/mole

**Aspect:** Cristaux blanc

#### Sulfate de cuivre

(Riedel-de Haen 99%)

**Formule brute :** CuSO<sub>4</sub>

**Masse Molaire:** 159,60 g/mole

**Aspect:** cristaux bleu

#### Sulfate de cobalt

(BIOCHEM 99,5%)

**Formule brute:** CoSO<sub>4</sub>

**Masse molaire:** 154,99 g/mole

**Aspect:** Cristaux rouge brique

#### Bromure de

#### Cétyltriméthylammonium CTAB

**Formule brute:** C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN

**Masse molaire:** 364,45 g/mole

**Aspect:** Cristaux blanc

### L'Oxydant

#### Persulfate d'Amonium

(Riedel-de Haene )

**Formule chimique :** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

**Masse molaire :** M = 228.202g/mol.

**Pureté (p%) :** 98 %.



**L'acide dopant****L'Acide Perchlorique (Merck)****Formule chimique :**  $\text{HClO}_4$ .**Masse molaire :**  $M = 100.459 \text{ g/mol}$ .**Densité:**  $1,76 \text{ g/cm}^3$ **Pureté (p%) :** 60 %.**Le dédopant****Solution Ammoniacale  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck)****Formule chimique :**  $\text{NH}_4\text{OH}$ **Masse molaire :**  $M = 100.459 \text{ g/mol}$ .**Densité:** entre  $0,88$  et  $0,95 \text{ g/cm}^3$ **D'autres Produits**

L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des nanocomposites est obtenue d'une distilleuse Elel-Lab-eau purlab Ultra,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (99,5%), DMSO.

**2.3. SYNTHÈSES EFFECTUÉES****2.3.1. Préparation des renforts (Modification de la Maghnite)****A ➤ Purification**

(30 g) de Maghnite brute est broyée pendant 20 minutes en utilisant un broyeur à boules en céramique Prolabo, elle est ensuite dispersée dans 250 ml d'eau distillée et laissée sous agitation magnétique pendant 24 h, suivie d'une centrifugation puis séchage. L'argile purifiée est stockée dans des bouteilles en verre bien fermées pour une utilisation ultérieure.

**B > Modification de la Maghnite****C > Synthèse des renforts Mag-(CTAB), Mag-Cu et Mag-Co****[1].**

Les 3 renforts ont été préparés en suivant le même Protocole:

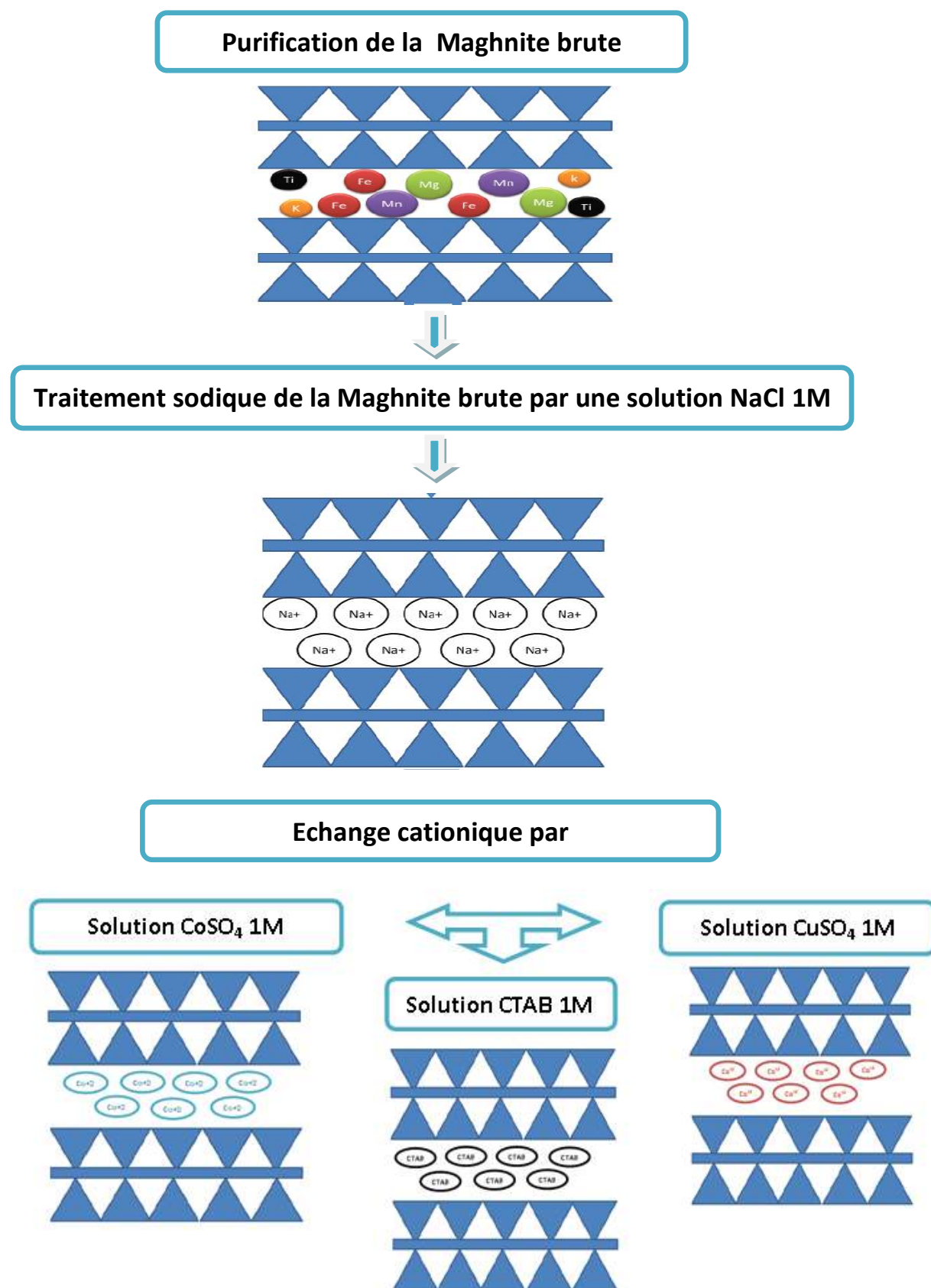
**1<sup>ère</sup> étape**

Par un processus d'échange cationique, on substitue les ions initialement présents dans les galeries de la maghnite par des ions de sodium.

La maghnite échangée par les ions de sodium  $\text{Na}^+$  "**Mag-Na**" est tout d'abord synthétisée en dispersant la Maghnite brute dans une solution NaCl 1M dans les rapports (1g Maghnite brute / 20 ml de solution NaCl 1M). Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante. Ensuite la Mag-Na est séparée de la suspension par centrifugation, lavée par l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (les ions  $\text{Cl}^-$ ) jusqu'à atteindre un  $\text{pH} = 7$  puis séchée dans un four à  $105^\circ\text{C}$  pendant 5h.

**2<sup>ème</sup> étape**

250 ml d'une solution aqueuse de [CTAB(0,1M) /**ou**/  $\text{CuSO}_4$  (1M)/**ou** / (1M) $\text{CoSO}_4$ ] est ajoutée progressivement à 30 g de Mag-Na, la solution dispersée est maintenue sous agitation magnétique pendant 24h. La Maghnite échangée [Mag-(CTAB)/**ou**/ Mag-Cu/**ou**/ Mag-Co] est récupérée par centrifugation. Ensuite elle a été dispersée dans 50 ml d'eau ionisée et laissée sous agitation pendant 4h. La Maghnite modifiée résultante [Mag-(CTAB)/**ou**/ Mag-Cu/**ou**/ Mag-Co] est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, séchée à  $90^\circ\text{C}$  pendant toute une nuit puis stockée dans des bouteilles en verre.



**Figure 2.1.** Organigramme de la méthode de Synthèse des Renforts.

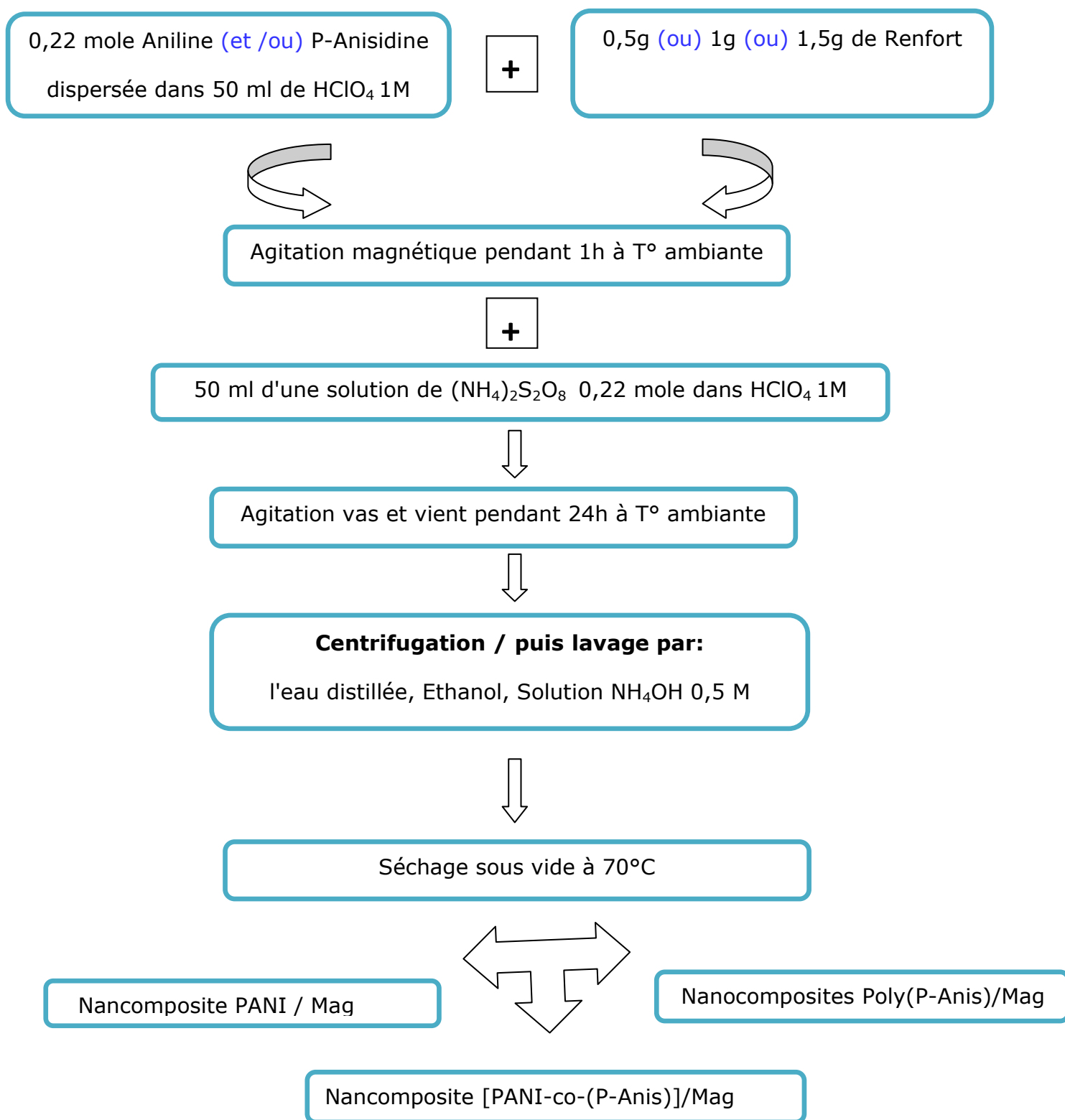
### 2.3.2. Synthèse des nanocomposites homopolymères/renfort [1]

Dans cette étude, les nanocomposites à partir d'Aniline ou du P-Anisidine ont été préparés par polymérisation oxydante in-situ ,en variant la quantité des renforts Mag-(CTAB), Mag-Na, Mag-Cu **ou** Mag-Co (0.5g,1g,1.5g).

L'argile modifiée est ajoutée à 0,22 mole de monomère dispersé dans une solution d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  1M et laissé sous agitation pendant 1h. La polymérisation oxydante commence par l'ajout progressif de 0.22 mole d'une solution d'APS goutte à goutte à température ambiante (en utilisant le rapport molaire monomère /oxydant 1:1), le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante. Le précipité (nanocomposite) a été recueilli par centrifugation et ensuite lavé d'abord avec l'Ethanol jusqu'a ce que le filtrat devient incolore puis avec l'eau distillée et en fin avec une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,5 M). Le précipité a été séchés à l'air puis sous vide à 70°C [2,3].

### 2.3.3. Synthèse des nanocomposites copolymères /renfort

Le même procédé que l'homopolymerisation a été suivi sauf qu'à la place du monomère on utilise un mélange équimolaire de monomères (Aniline/ p-Anisidine) avec un rapport 50:50.



**Figure 2.2** Organigramme de la méthode de synthèse des nanocomposites.

## 2.4. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTÉRISATION

### 2.4.1. Spectrométrie Ultra violet visible "UV-Visible"

Les échantillons ont été caractérisés par un spectromètre **Hitachi U-3000**, les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 265-800nm. On a utilisé le DMSO comme solvant, les mesures ont été réalisées en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique.

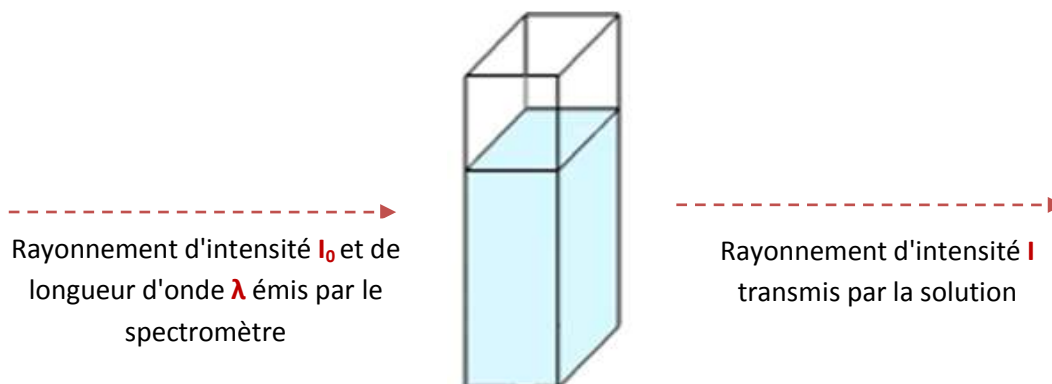


**Figure 2.3** Spectrophotomètre UV-Visible **Hitachi U-3000**.

#### 2.4.1.1. Principe

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de fréquence continue, de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés à analyser une énergie qui excite les molécules provoquant le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie vers des orbitales d'énergie plus élevée. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature. Lorsque l'échantillon à analyser reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Il absorbe une partie et il en diffuse

l'autre. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ).



C'est à partir de ces intensités qu'on définit l'absorbance " $A$ " qui est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé. :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec:

$I$  : intensité de la lumière transmise / ( $I$  est toujours inférieure à  $I_0$ ).

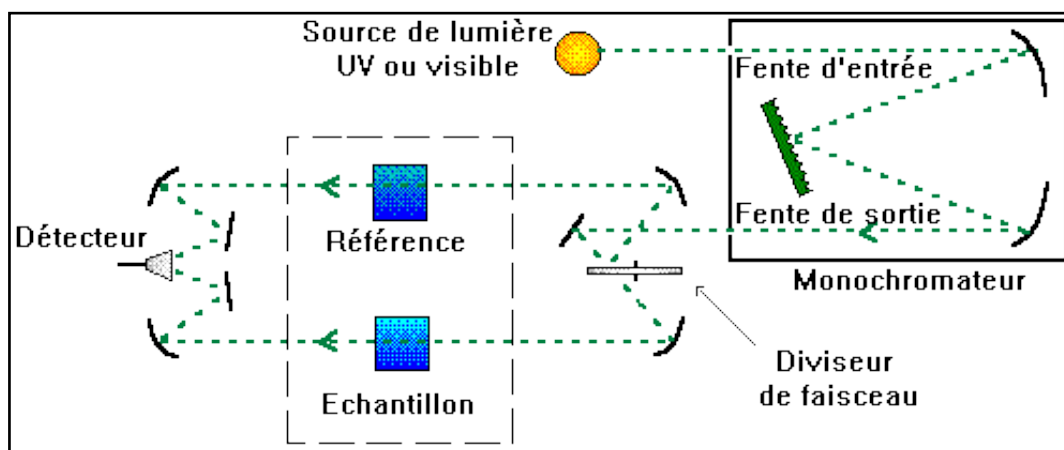
$I_0$  : intensité de la lumière incidente.

L'absorbance  $A$  dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur  $L$  de la cuve [cm].
- La concentration  $C$  de la substance dissoute [mole  $l^{-1}$ ].
- Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement [ $L \cdot mole^{-1} \cdot cm^{-1}$ ].

Ces grandeurs sont liées par la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L$$



**Figure 2.4** Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono-faisceau à monochromateur [4].

### 2.4.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier "FT-IR"

La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type **Bruker, Model alpha**, dans un domaine de nombre d'onde allant de 500 jusqu'à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , les échantillons ont été dispersés dans le KBr ensuite conditionnés sous forme de pastilles.



**Figure 2.5.** Spectromètre infrarouge à transformé de fourier (FT-IR) Bruker Alpha.

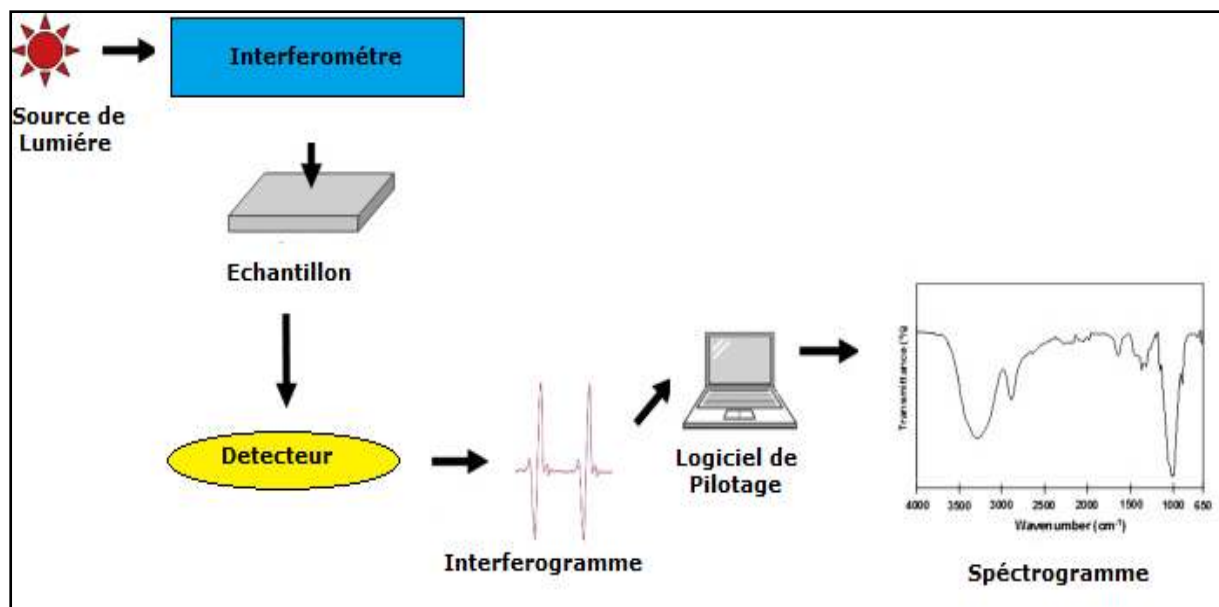


### 2.4.2.1. Principe

La spectroscopie infra-rouge est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons [5]. c'est l'un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères qui possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infra rouge et participent aux interactions, Cette technique donne des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère/ou à la surface.

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement polychromatique envoyé, par les molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.



**Figure 2.6.** Schéma d'un spectromètre infra-Rouge à transformée de Fourier [6].

### 2.4.3. La diffraction des rayons X "DRX"

Les mesures de diffraction des rayons X ont été prises avec un appareil **Bruker Apex CCD**, équipé d'un générateur de rayons X, par une radiation  $K_{\alpha}/\text{Cu}$  ( $1.5405 \text{ \AA}$ ), et un filtre en nickel Ni). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40 kV pour une intensité de 40 mA.



**Figure 2.7.** Diffractomètre de rayons X **Bruker Apex CCD**.

### 2.4.3.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Elle fournit à la fois des informations concernant la texture et le degré de cristallinité du matériau [7]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique des matériaux argileux [8,9]. Elle consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons, ce rayonnement diffusé pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la **loi de Braggs** :

$$n.\lambda = 2.d_{hkl} .\sin\theta$$

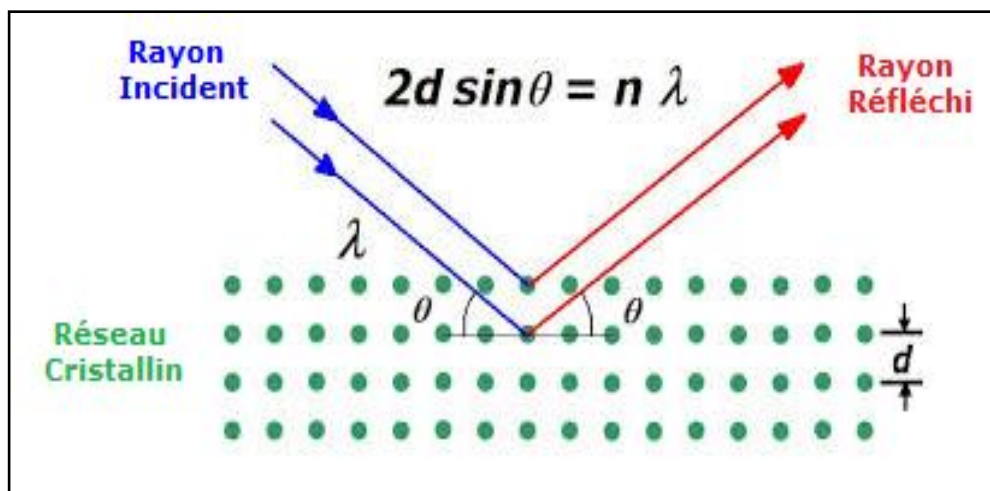
Avec :

**n** : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

**d** : Distance ( $\text{\AA}$ ) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $hkl$ .

**$\theta$**  : Angle de diffraction ( $^\circ$ ).



**Figure 2.8.** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

#### 2.4.4 Spectrométrie à photoélectrons X "XPS"

Les spectres XPS effectués au cours de ce travail ont été réalisés avec un spectromètre **VG Microtech Multilab 3000**. La source est composée d'une anode en magnésium à 300 W, émettant un rayonnement X monochromatique (raie  $K_{\alpha}$  du Mg,  $h\nu = 1253.6$  eV).



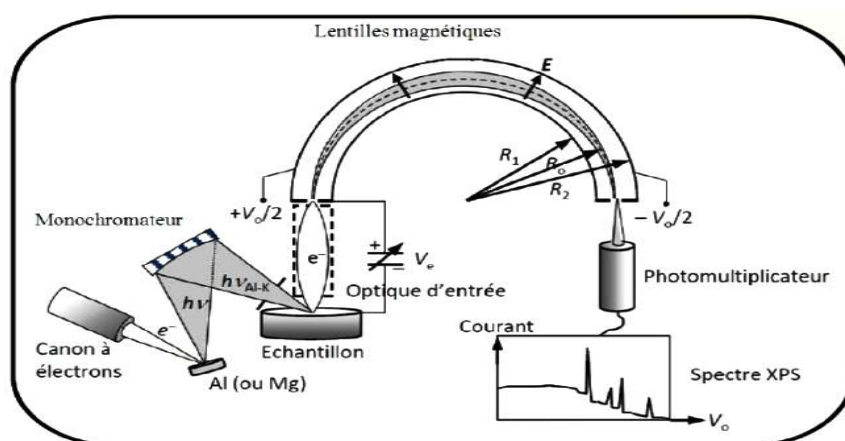
**Figure 2.9.** Spectromètre à photoélectrons XPS VG Microtech Multilab 3000.

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (**XPS**) est une méthode de spectrométrie photo électronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X.

Quand l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, ce qui émet un photoélectron qui est par la suite détecté. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. Pour une analyse qualitative, l'élément doit avoir une concentration plus élevée que 0,1 %, tandis qu'une analyse quantitative peut être effectuée si 5% de l'élément est présente.

#### 2.4.4.1. Principe

L'échantillon est placé dans une chambre d'analyse qui est sous ultra vide. Cet ultra vide permet d'augmenter le libre parcours moyen des photoélectrons tout en évitant le risque de contamination de la surface à analyser. L'échantillon est ensuite bombardé par un faisceau de rayons X issu du monochromateur. Des photoélectrons vont être alors émis du matériau et vont être ensuite canalisés vers le détecteur spectroscopique (photomultiplicateur) grâce aux différentes lentilles électromagnétiques. A partir de ces photoélectrons, la composition chimique du matériau peut alors être identifiée [10].



**Figure 2.10** Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS [10].

### 2.4.5. Analyse thermogravimétrique "ATG"

Les thermo grammes ont été enregistrés sur un appareil **Hitachi STA7200** avec une gamme de température qui varie de 20 à 800 °C à une vitesse de 10°C min<sup>-1</sup>, sous une atmosphère d'Azote N<sub>2</sub>.



**Figure 2.11.** Analyseur thermogravimétrique **Hitachi STA 200**.

L'analyse thermogravimétrique (**ATG**) est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température sous atmosphère contrôlée.

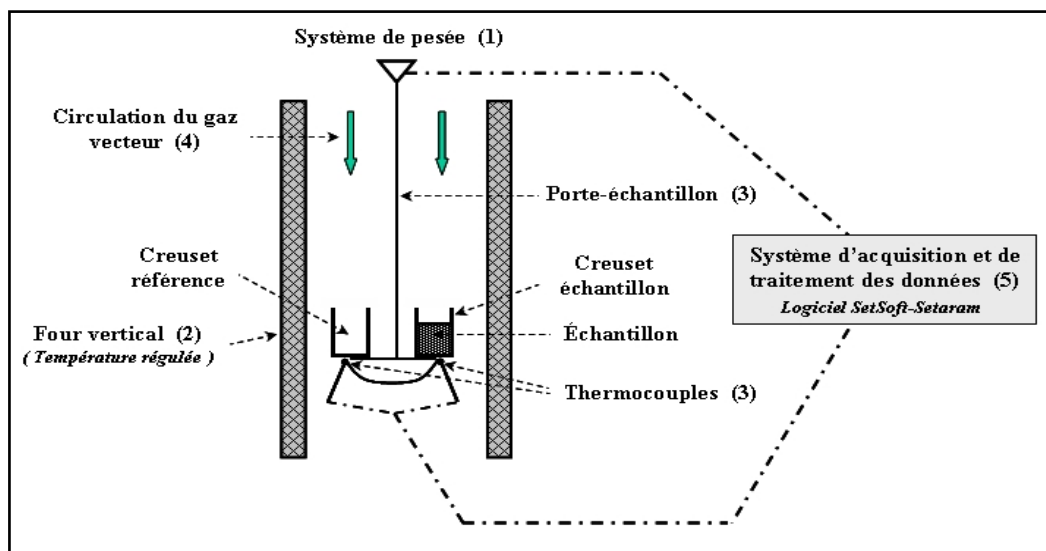
#### 2.4.5.1. Principe

La technique d'analyse thermogravimétrique (**ATG**) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés. Dans cette Technique la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée. Cette méthode est appliquée pour la mesure de températures de dégradation et afin de déterminer la stabilité thermique d'un matériel [11].

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:



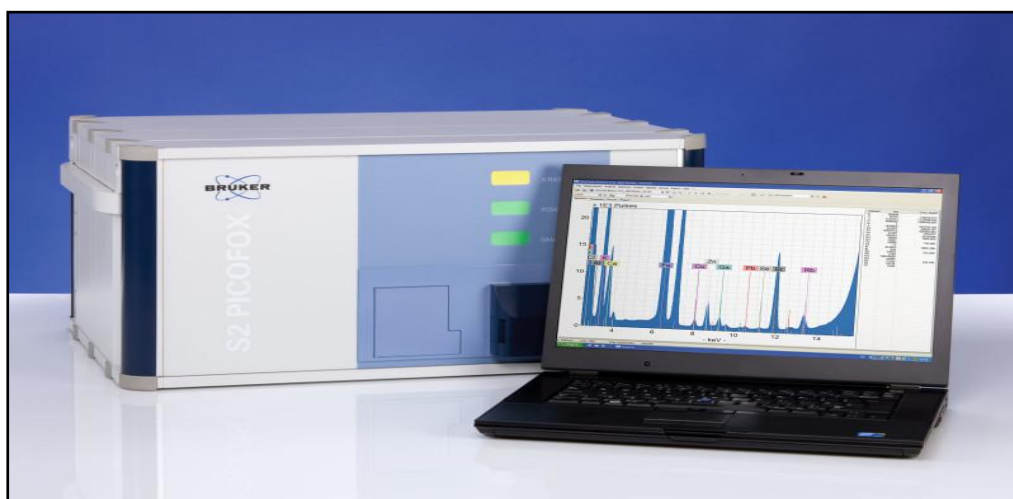
**X** et **Y** représentent des espèces chimiques à l'état solide et **Z** est un gaz.



**Figure 2.12.** Schéma du principe de l'analyse thermique gravimétrique [12].

#### 2.4.6. La Spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF"

Les spectres d'analyse (XRF) ont été réalisés sur un appareil Bruker AXS Microanalysis.



**Figure 2.13.** Spectromètre de fluorescence des rayons X (XPS) Bruker AXS Microanalysis.

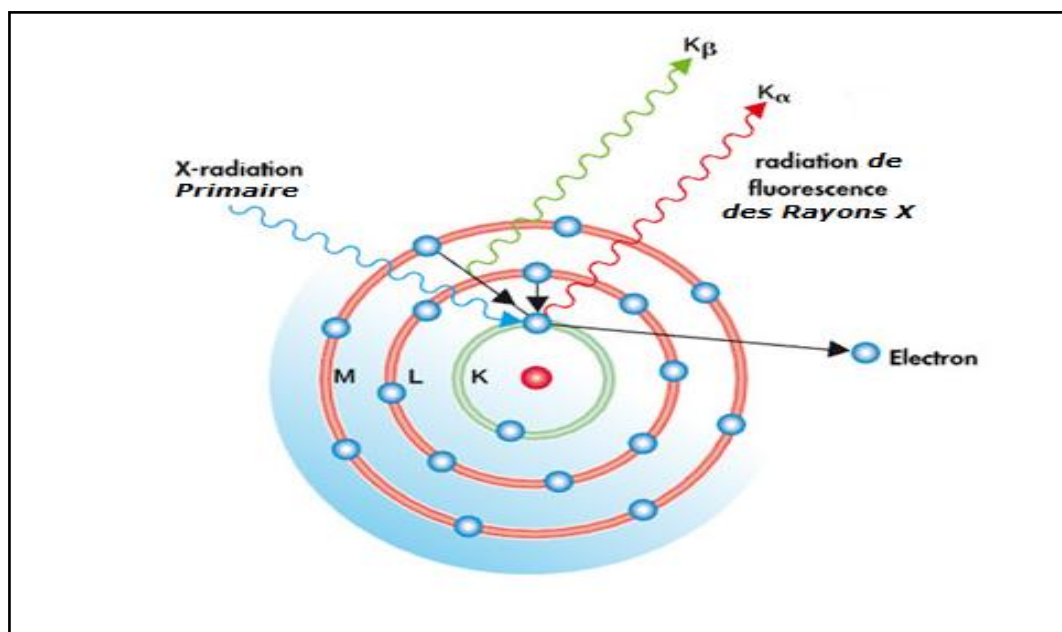


La fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse qui peut être utilisée pour déterminer la composition chimique d'une grande variété de types d'échantillons, les solides, les liquides, les boues et les poudres libres. La fluorescence X est également utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon.

### 2. 4.6.1. Principe

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.



**Figure 2. 14.** Modèle atomique de la méthode d'analyse par fluorescence X.



### 2.4.7. Microscopie électronique à transmission "MET"

Les images de microscopie électronique à transmission ont été recueillies par un microscope modèle **Zeiss-SUPRA VP/500** qui fonctionne à 3 kV.

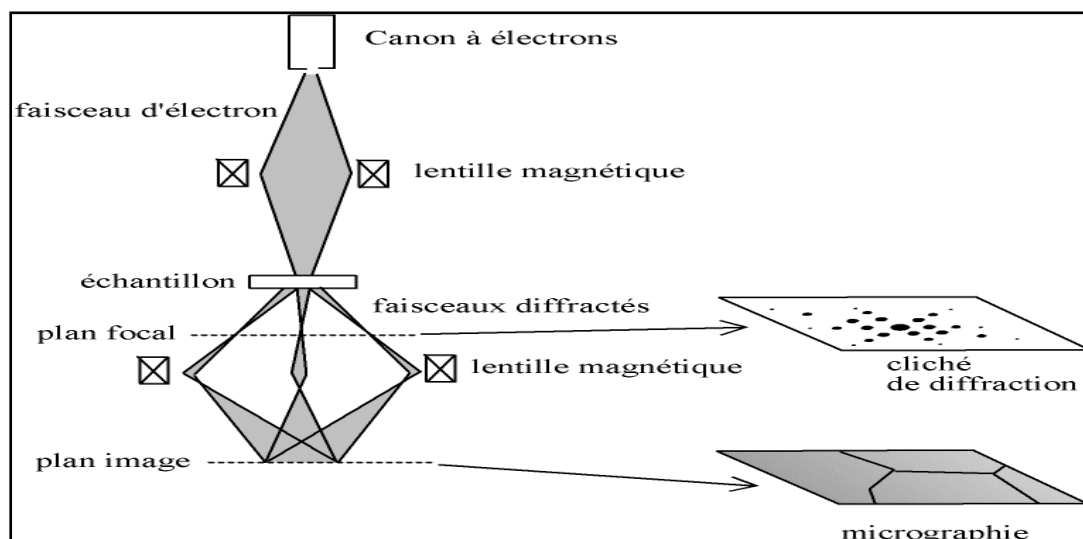


**Figure 2. 15.** Microscopie électronique à transmission  
**Zeiss-SUPRA VP.**

#### 2.4.7.1. Principe

Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons.

Des électrons sont émis en chauffant un filament de Tungstène. Ces derniers sont ensuite accélérés à l'aide d'une tension comprise entre 200 et 1000 kV. Une fois le vide est fait dans la cellule, on fait passer le faisceau d'électrons au travers d'un échantillon d'environ 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 20 nano-mètres. Puis ce faisceau est focalisé à l'aide de lentilles magnétiques vers l'écran ou la plaque photographique.



**Figure 2. 16. :** Schéma de fonctionnement du microscope électronique à transmission.

#### 2.4.8. Microscopie électronique à balayage "MEB"

Les images MEB ont été obtenues avec un appareil de type **Zeiss SUPRA VP-500** à une tension d'accélération de 3 kV équipé d'une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur.



**Figure 2.17.** Microscope électronique à balayage **SUPRA VP-500**.

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Elle permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro et nanométrique. Dans le domaine des nanocomposites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice [13].

#### 2.4.9. Voltammétrie cyclique "VC"

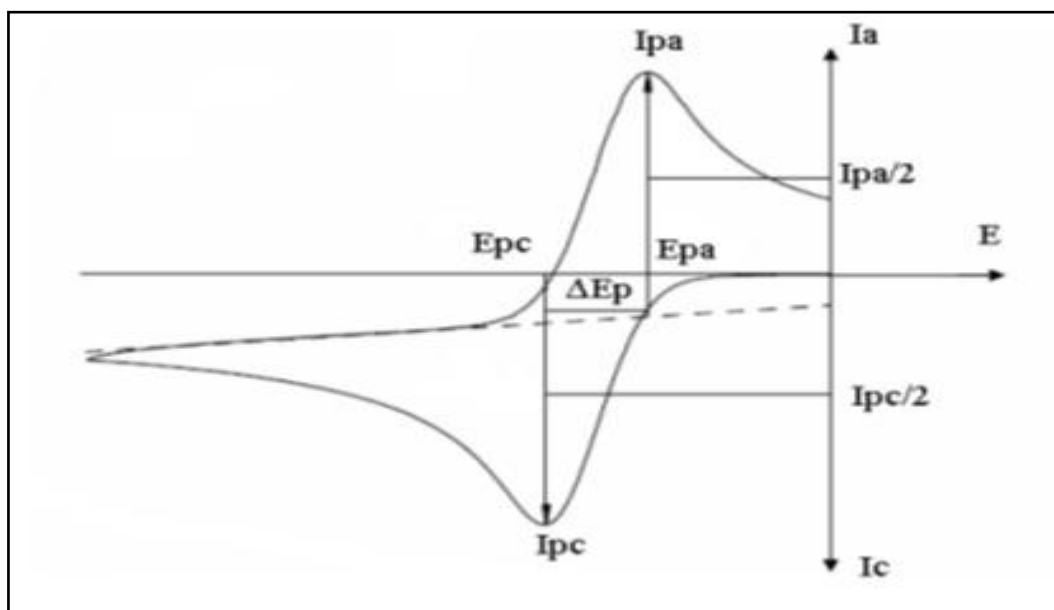
La voltamétrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [14]. La figure 2.18 représente l'allure générale d'un voltammogramme  $I = f(E)$ . Les grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont:

**$I_{pc}$ ,  $I_{pa}$** : courant de pic cathodique et anodique.

**$E_{pc}$ ,  $E_{pa}$** : potentiel de pic cathodique et anodique.

**$E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$** : potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

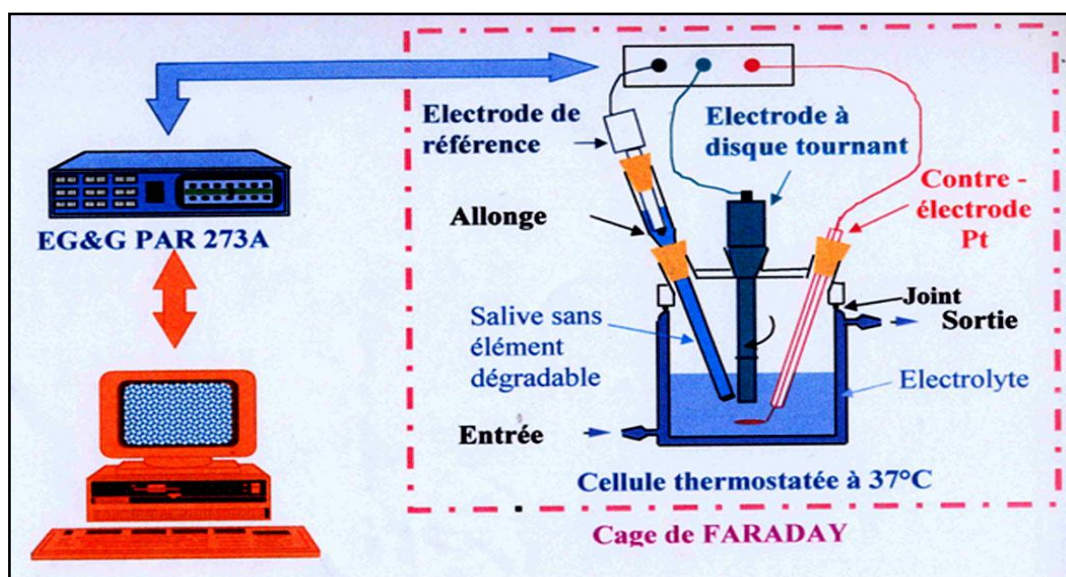
**$\Delta E_p$**  :différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .



**Figure 2.18.** Allure générale d'Un voltammogramme cyclique [14].

### 2.4.9.1. Principe

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour toutes les espèces qui peuvent être oxydées ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [15]. Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.



**Figure 2.19.** Montage d'analyse de voltamétrie cyclique.

## **2.5. CONCLUSION**

Ce chapitre porte la méthodologie expérimentale suivie pour la synthèse des matériaux hybrides d'homopolymère et de copolymères, ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces derniers.

## Références bibliographiques

- [1] N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F. Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polymer Composites*, 1–11.2021.
- [2] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *Colloid Polym Sci* 2016, 294, 1877.
- [3] F. Z. Kouidri, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *J Mol Struct* 2019, 1188, 121.
- [4] S. ZAYDOUN Licence Sciences de la Matière Chimie /Cours de Méthodes spectroscopiques d'analyse.
- [5] I. Toumi, Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzènesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, thèse de doctorat, université de Mascara (2015).
- [6] M. Dalibart, L. Servant, spectroscopie dans l'infrarouge, techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, (2000).
- [7] J. Verstraete. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude de propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulats siliceux naturel, thèse de doctorat, université de Haute-Alsace (2005).
- [8] E. Scaglia, Evaluation de la fibrose hépatique chez les patients atteints d'hépatite C chronique: intérêt de l'analyse du sérum par spectroscopie infrarouge "Thèse d'exercice", Reims (2009).
- [9] T. Delineau, Les argiles kaoliniques du bassin des charentes (France):Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, thèse de doctorat INPL, Nancy.France (1994).
- [10] Centre régionale d'innovation et de traitement CRITT, analyse chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, (2013).
- [11] G. L. Mcnaughton, C. L. Mortimer. In *IRS; Physical Chemistry Series* 2 (1975) 1-44.

- [12] D. Devilliers, É. Mahé, Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et Cinétiques;(2003).
- [13] I. RADJA thèse de doctorat « synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support » Université Mustapha Istambouli, Mascara, Algérie (2016).
- [14] G. W. Brindley, G. Brown. Mineralogical Society London (1980)495.
- [15] F. Rouessac, A. Rouessac .Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, ISBN210-048425-7, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (2004).

# *CHAPITRE III*

## *SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERES/MAG-CU*



### 3.1 INTRODUCTION

La synthèse d'un polymère organique par polymérisation oxydative in-situ en présence d'une charge inorganique conduit à la formation d'une forte interaction physique/chimique entre ces deux derniers entraînant la formation de nanocomposites rassemblant les différentes propriétés des deux matériaux précurseurs.

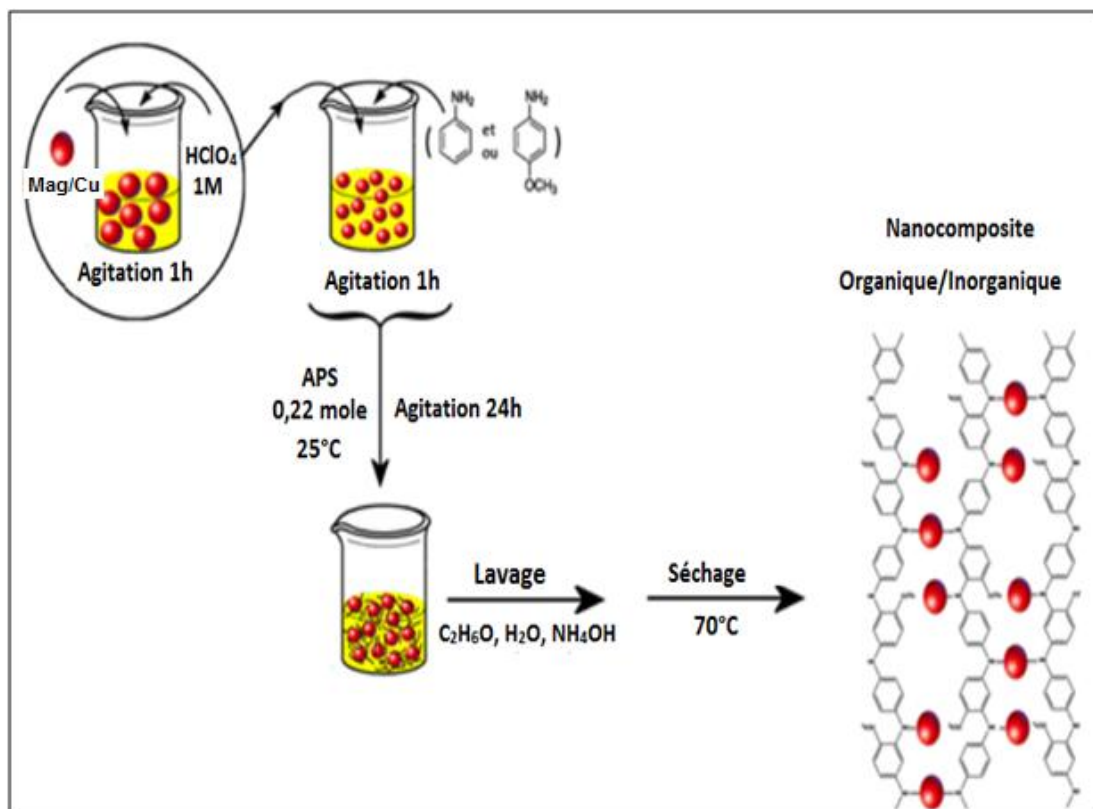
Ces synthèses ont été effectuées en utilisant un renfort de type argile montmorillonitique appelée "Maghnite" qui est un renfort naturel, efficace, non toxique, moins polluant [1], échangée par le sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$ .

La synthèse et la caractérisation des nanocomposites élaborées à partir l'aniline substituée "p-Anisidine" renforcée par la Mag-Cu font l'objet du présent chapitre. Ensuite l'effet de la quantité du renfort a été étudié.

Différentes analyses par: spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR), spectroscopie UV-Visible, diffraction des rayons X (DRX), voltamétrie cyclique (VC), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermique gravimétrique (ATG) sont étudiées pour montrer le type d'interactions entre la Mag-Cu utilisée comme renfort et les squelettes polymériques.

**3.2. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES Poly(pAnis)/Mag-Cu.****Tableau 3.1** Conditions expérimentales des réactions de synthèse des nanocomposites **Poly(pAnis)/Mag-Cu** avec différentes masses de renfort.

Température °C	Monomère	Oxydant	Fraction molaire Monomère : Oxydant	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse de Renfort Mag-Cu
Ambiante	P-Anisidine (0,22 mole)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) (0,22 mole)	1:1	$\text{HClO}_4$ 1M	24h	(0.5/1/1.5) g



**Figure 3.1** Schéma de synthèse des nanocomposites  
Poly(pAnis)/Mag-Cu.

### 3.2.1. Rendement massique

Il s'agit du rapport entre la masse du nanocomposite obtenu sur la somme des masses du monomère et du renfort introduits, ils sont calculés par une simple pesée selon l'équation :

$$R (\%) = (m_n / m_m + m_r) \cdot 100$$

**m<sub>m</sub>** : La masse initiale du monomère.

**m<sub>r</sub>** : La masse du renfort utilisé.

**m<sub>n</sub>** : La masse final du nanocomposite.

**Tableau 3.2.** Rendements des nanocomposites synthétisés à base de Poly(pAnis) avec différentes masses de renfort Mag-Cu.

Produit	Rendement
Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g)	70%
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1g)	76%
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1,5g)	82%

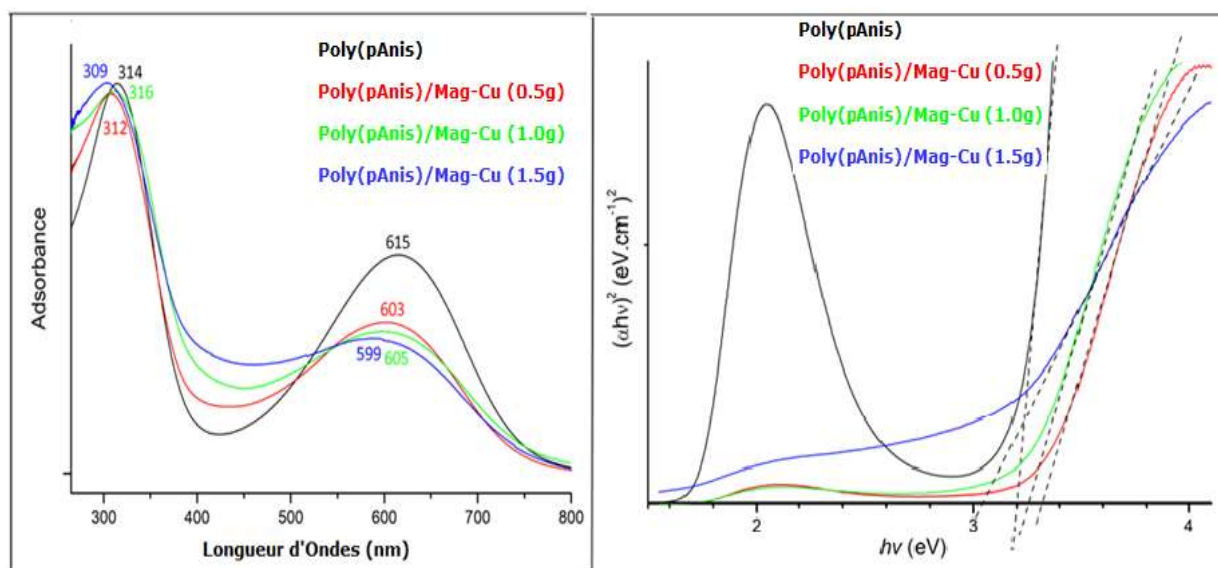
Les résultats du rendement sont des valeurs comprises entre 70% et 82%, d'où le rendement le plus important correspond au Poly(pAnis)/Mag-Cu(1,5g), cependant le rendement le plus faible est celui du Poly(pAnis)/Mag-(0,5g). D'après ces résultats on constate que l'augmentation de la quantité du renfort entrain une augmentation du rendement.

### 3.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

#### Poly(pAnis)/Mag-Cu.

##### 3.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible du Poly(pAnis) et des nanocomposites; Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g et 1,5g) ont été enregistrés directement après dissolution des échantillons dans le DMSO, Ils sont illustrés dans la figure ci-dessous.



**Figure 3.2** Spectres UV-Vis du Poly(pAnis) et des nanocomposites: Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g et 1,5g), dispersés dans le DMSO.

Dans le spectre du Poly(pAnis), on remarque l'apparition de deux bandes caractéristiques; la première bande située à 314 nm est attribuée aux transitions  $\pi-\pi^*$  dues aux cycles benzénoïdes et la seconde située à 615 nm est attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  des cycles benzenoïdes aux cycles quinoïdes (transfert de charge de la couche HOMO du cycle benzénoïde vers la couche LUMO du cycle quinoïde) [2,3].

Les trois nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu(0,5g), Poly(pAnis)/Mag-Cu(1g) et Poly(pAnis)/Mag-Cu(1,5g) présentent également deux bandes d'absorption caractéristiques, les premières bandes d'absorption de valeurs (312nm, 316nm et 309nm) respectivement sont attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  des cycles benzénoïdes, tandis que les deuxièmes bandes d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes (603nm, 605nm et 599nm), ces bandes correspondent à la transition  $\pi-\pi^*$  des électrons de l'orbital (HOMO) du système benzénoïde à l'orbitale (LUMO) du système quinoïde [4-6].

D'après ces résultats, on remarque que les valeurs des deux longueurs d'ondes du Poly(pAnis)/Mag-Cu(1g) augmentent par rapport à celles du Poly(pAnis)/Mag-Cu(0,5g), tandis que celle du Poly(pAnis)/Mag-Cu(1,5g) marque une diminution, cette diminution peut être due aux faibles interactions entre le polymère et le renfort ou à la diminution de la conjugaison des électrons le long du squelette polymérique, de là on conclue que les propriétés optiques des échantillons dépendent fortement de la composition du nanocomposite. [7].

L'énergie de la bande interdite appelée l'énergie de gap **E<sub>g</sub>** des échantillons a été calculée en appliquant la formule de Tauc [8], en traçant ( $A^2$ ) en fonction de ( $h\nu$ ).

$$A = (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Ou

**A** : Absorbance.

**hν** : Energie des photons.

**h** : Constante de Planck.

**E<sub>g</sub>** :Energie de la bande interdite "énergie de gap".

**n** = 1/2.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.3

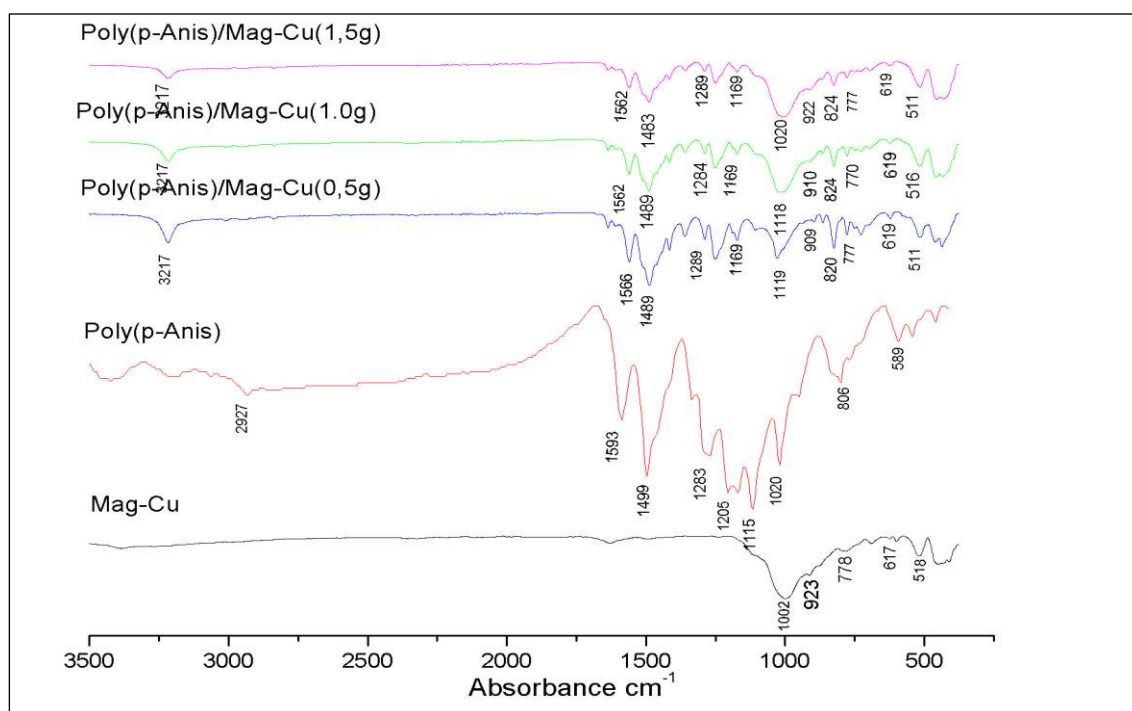
**Tableau 3.3** Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) du Poly(pAnis) et des nanocomposites: Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g et 1,5g).

Echantillons	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$E_g$ (eV)
Poly(pAnis)	314	615	3.20
Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g)	312	603	3.32
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1.0g)	316	605	3.25
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1.5g)	309	599	3.04

Le tableau 3.3 montre que pour les trois nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g, et 1,5g), la valeur de l'énergie de la bande interdite  $E_g$  diminue avec l'augmentation de la masse de Mag-Cu.

L'ajout de la quantité du renfort dans la matrice Poly(pAnis) provoque une augmentation de la conductivité, cela peut être dû à la conjugaison étendue des électrons le long de la chaîne du polymère et aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  présent dans la Mag-Cu.

### 3.3.2. Analyse par spectroscopie infra rouge "FT-IR"



**Figure 3.3.** Spectres FT-IR de la Mag-Cu, poly(p-Anis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) dans le KBr.

Le spectre de la Mag-Cu montre une large bande à  $1002\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si, des bandes de vibrations d'élongations de la liaison Si-O sont observés à  $923$ ,  $778$ , et  $617\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence du quartz, une bande vers  $518\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations des liaisons Al-O et une bande à  $1638\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux liaisons -OH des molécules d'eau absorbées par l'échantillon [8].

Pour le Poly(pAnis) les bandes observées à  $1593$  et  $1499\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles quinoïdes/benzénoïdes respectivement, les bandes à  $1283\text{ cm}^{-1}$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de l'amine aromatique secondaire C-N, tandis que la bande à  $806\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons C-H du cycle aromatique bi-substitué en dehors du plan. L'apparition d'une bande à  $1205\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-C [8], une bande à  $1230\text{ cm}^{-1}$  associée à la fonction éther du groupement methoxy -OCH<sub>3</sub> du P-Anisidine.

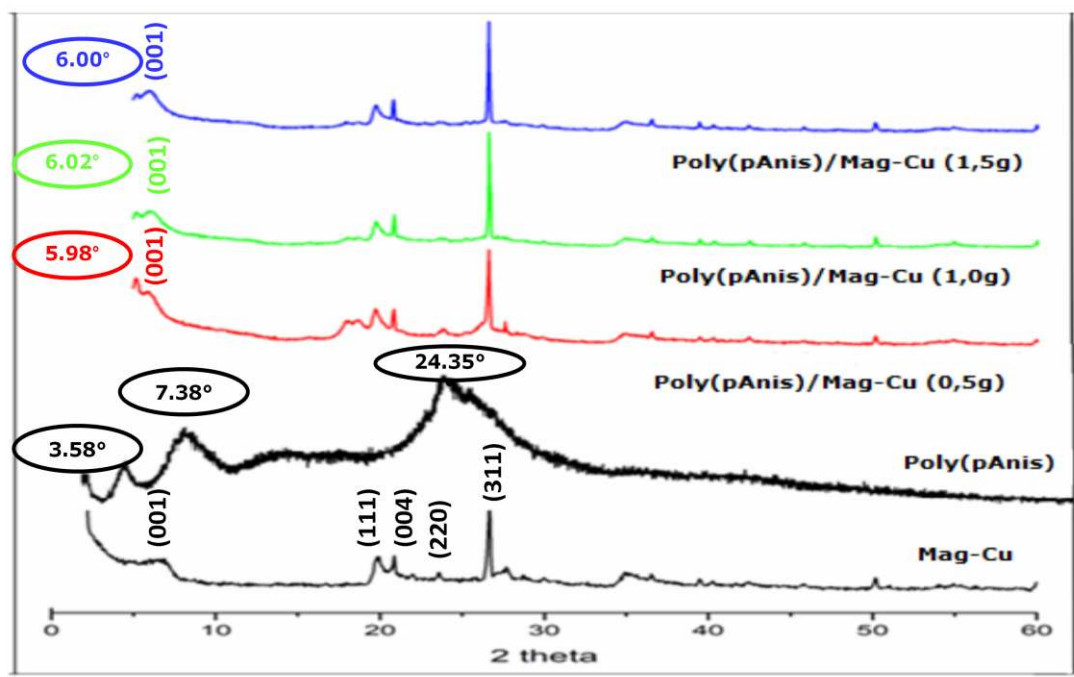
D'autre part, les spectres des trois nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) rassemblent les pics de la Mag-Cu et ceux du Poly(pAnis), avec un léger décalage, ce qui confirme l'insertion du polymère entre les feuillets du renfort et la formation du nanocomposite. Ces résultats sont bien montrés dans le tableau 3.4 ci-dessous:



**Tableau 3.4** Les bandes d'absorption FT-IR de la Mag-Cu, Poly(pAnis), et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g).

Attributions	Mag-Cu cm <sup>-1</sup>	Poly(pAnis) cm <sup>-1</sup>	Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) (cm <sup>-1</sup> )
Bandes de vibrations des liaisons C=C des cycles quinoïde	//	1593	1566, 1562, 1562
Bandes de vibrations des liaisons C=C des cycles benzoïde	//	1499	1489, 1489, 1483
Bandes de vibrations d'élongation C-N dans les cycles aromatiques	//	1283,1115	1289,1119 /1284,1118 /1289,1120
C-H en dehors du plan du cycle bi-substitué 1,4	//	806	820, 824, 824,
Bandes de vibrations d'élongation C-C	//	1205	1169, 1169, 1169
Bandes de vibrations d'élongation des liaisons N-H	//	2927	3217, 3217, 3217
Groupe méthoxy -OCH <sub>3</sub>	//	1230	1289,1284,1289
Bandes d'élongation et de vibrations Si-O-Si	1002	//	1019, 1018, 1020
Si-O	923,778 et 617	//	909,777,619 / 910,770, 619 / 922,777,619
Bandes de vibration Al-O	518	//	511,516,511

## 3.3.3. Analyse par diffraction des rayons X "DRX"



**Figure 3.4** Spectres DRX de la Mag-Cu, Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g,1,5g).

A partir du spectre DRX du Poly(pAnis) on remarque une faible cristallinité ce qui implique que le polymère est de forme mésoporeuse. La formation de pores non uniformes à la surface de ce dernier confirme que le Poly(pAnis) est de nature amorphe [9], ces pics observés à des valeurs de  $2\theta = 3.58^\circ$ ,  $7.38^\circ$  et  $24.35^\circ$  sont en accord avec ceux trouvés par C.Hu pour le même polymère [10].

Le diffractogramme de la Mag-Cu présente les pics de réflexion (001):  $2\theta = 6.69^\circ$ , (111):  $2\theta = 19.85^\circ$ , (004):  $2\theta = 21.70^\circ$ , (220):  $2\theta = 23.74^\circ$  et (311):  $2\theta = 27.25^\circ$  qui correspondent aux distances interfoliaires (espacement **d**)  $d(001) = 13.20 \text{ \AA}$ ,  $d(111) = 4.46 \text{ \AA}$ ,  $d(004) = 4.09 \text{ \AA}$ ,  $d(220) = 3.74 \text{ \AA}$ ,  $d(311) = 3.26 \text{ \AA}$  respectivement. Ces distances

inter-planaire (espacement  $d$ ) ont été calculées à l'aide de la loi de Bragg [11-13].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

$\lambda$ : La longueur d'onde du rayonnement X incident ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

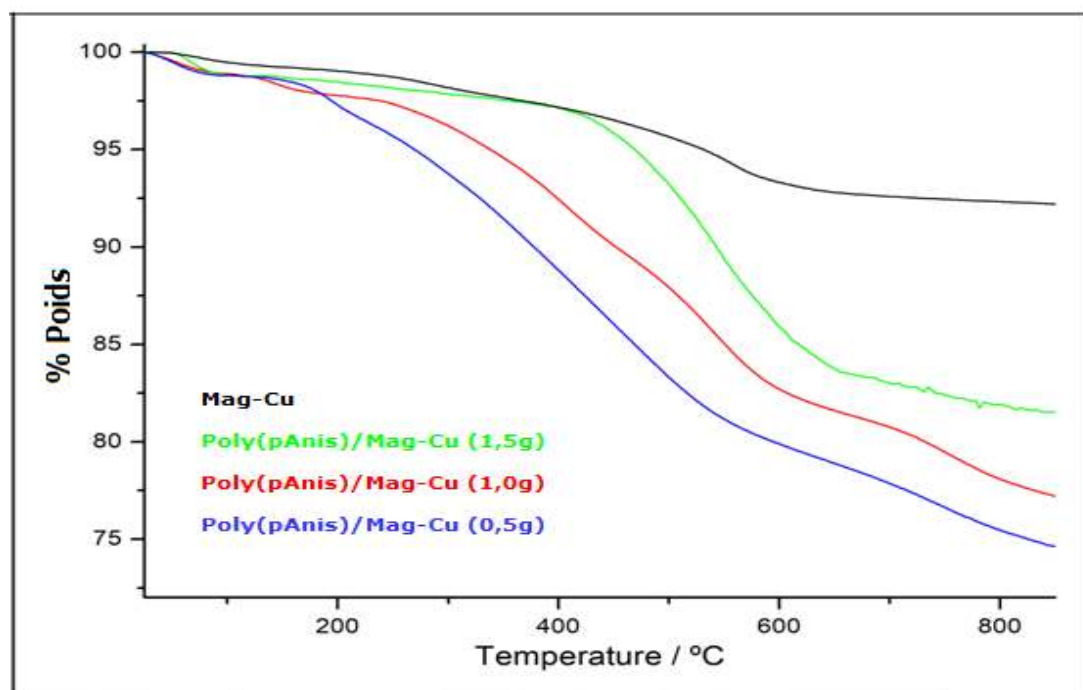
$\theta$ : L'angle de diffraction.

Pour les nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu(0,5g, 1g, 1,5g) , on remarque la présence des même pics de réflexion observés pour la Mag-Cu, marquant une diminution de l'angle de réflexion du pic (001) de la Mag-Cu de  $2\theta=6.69^\circ$  à  $2\theta=5.98^\circ$ ,  $6.02^\circ$ ,  $6.00^\circ$  pour les trois nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) respectivement ce qui entrain une augmentation de l'espacement "d" de  $13,20 \text{ \AA}$  pour la Mag-Cu à  $14,76 \text{ \AA}$ ,  $14,66 \text{ \AA}$  et  $14,71 \text{ \AA}$  pour les nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu(0,5g, 1g, 1,5g). Ceci prouve l'intercalation des chaines polymériques entre les feuillets de la Mag-Cu. Ces valeurs calculées des espacement "d" de la Mag-Cu et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) sont rassemblées dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5** Valeurs des espacements "d" de la Mag-Cu et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g), avec  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5404 \text{ \AA}$ .

Echantillons	Angle de Braggs ( $2\theta$ ) du pic (001)	Espacement "d" ( $\text{\AA}$ )
Mag-Cu	6.69	13,20 $\text{\AA}$
Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g)	5.98	14,76 $\text{\AA}$
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1.0g)	6.02	14,66 $\text{\AA}$
Poly(pAnis)/Mag-Cu (1.5g)	6.00	14,71 $\text{\AA}$

## 3.3.4. Analyse thermogravimétrique "ATG"



**Figure 3.5** Analyse thermogravimétrique du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) sous atmosphère d'Azote  $N_2$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C/min$ .

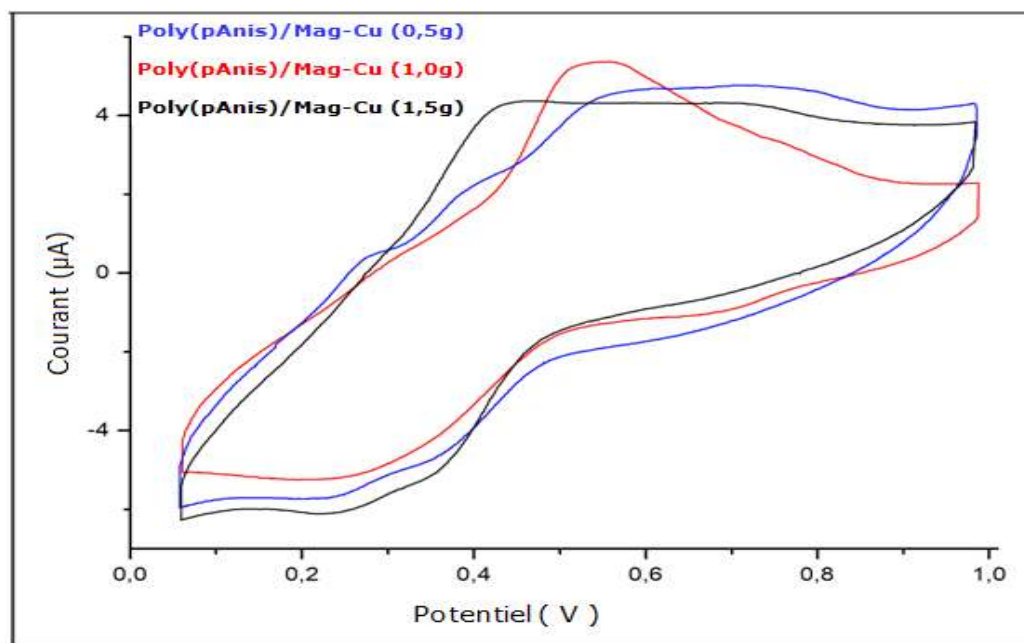
Le thermogramme de la Mag-Cu montre qu'elle n'a pas perdu significativement du poids (elle n'a pas subi de dégradation) jusqu'à ce qu'elle atteigne  $530^\circ C$  ce qui montre sa stabilité thermique.

D'autre part la décomposition thermique du Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g) s'est produite en trois étapes [14], la première étape entre  $25^\circ C$  et  $160^\circ C$  avec une perte de masse de (1.48%) est due à l'élimination du solvant ou des anions des dopants et à la libération de l'eau constitutive de la Mag-Cu, la perte de poids de 14.25% se situant autour de  $160^\circ C$  et  $638^\circ C$  est due à la dépolymérisation des chaînes du polymère [15], la dernière étape située entre  $638^\circ C$  et  $850^\circ C$  est due à la carbonisation du polymère avec une perte de masse 2.78%.

Le profile de perte de masse des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (1,0g) / Poly(pAnis)/Mag-Cu (1,5g) est similaire à celui du Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g) avec un décalage des température qui sont à 25°C et 161°C (2.03%) / 25°C et 169°C (1.34%) pour la première perte de masse, 161°C et 575°C (14.25%) / 169°C 642°C (14.60%) pour la deuxième perte de masse et 575°C-850°C (6.20%)/642°C-850°C (2.57%) pour la troisième perte de masse respectivement.

D'après ces résultats on peut conclure que l'augmentation de la masse du renfort entraine l'augmentation de la stabilité thermique du nanocomposite.

### 3.3.5. Analyse par voltamétrie cyclique "CV"



**Figure 3.6** Voltammogrammes cycliques des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M.

La voltamétrie cyclique (CV) a été réalisée à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mVS}^{-1}$  avec une fenêtre potentielle entre 0,1V et 1,0V.

Dans le cas du Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5)g, trois processus d'oxydoréduction sont observées. Le premier apparaît à  $(A_1/C_1)$  à (0.28/0.24 V) résultant une différence d'énergie ( $\Delta E_p = 0,04V$ ) correspondant à la transition redox du Poly(pAnis) de l'état Leucoemeraldine base au sel Emeraldine. Le second processus est observé à  $(A_2/C_2)$  (0.40/0.36V) avec une valeur ( $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ) est relatif aux produits intermédiaires hydroquinones/benzoquinones résultants des réactions d'oxydation et le troisième pic centré à  $(A_3/C_3)$  (0.54/0.64) avec une valeur ( $\Delta E_p = 0,1V$ ) est assigné à la transition Redox de Poly(pAnis) du sel Emeraldine vers la Pernigraniline base [16].

D'autre part les voltagrammes cycliques des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (1)g et Poly(pAnis)/Mag-Cu (1,5)g ne comportent que deux pics d'oxydoréduction, ceci est du à une simple intercalation du polymère dans l'espace interlamellaire.

Les premiers pics d'oxydation correspondants à la transition redox du Poly(pAnis) de l'état Leucoemeraldine base au sel Emeraldine sont situés à  $(A_1/C_1)$  [ (0.51/0.25V):( $\Delta E_p = 0.31V$ ) et (0.45/0.23V): ( $\Delta E_p = 0.22V$ ) ] respectivement pour les deux nanocomposites et les pics reliés à la deuxième oxydation sont situés à [ $(A_3/C_3)$  (0.56/0.68V)/ ( $\Delta E_p = 0.10V$ ) et (0.72/0.36V)/ ( $\Delta E_p = 0.36V$ )], ils sont assignés à la transition Redox du Poly(pAnis) du sel Emeraldine vers la Pernigraniline base.

**Tableau 3.6.** Paramètres électrochimiques des nanocomposites  
Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g, 1g et 1,5g) sur une électrode de carbone  
graphite dans une Solution  $\text{HClO}_4$  1M.

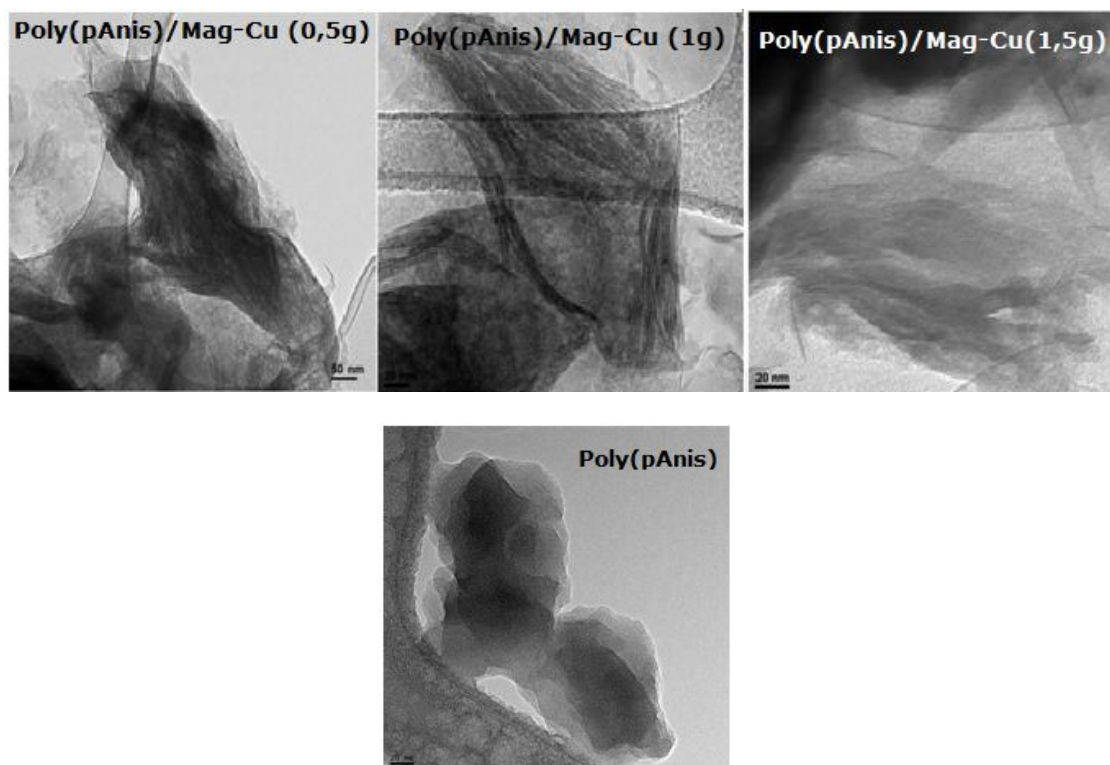
<b>Echantillons Potentiel/V</b>	<b>Poly(pAnis)/Mag-Cu (0.5g)</b>	<b>Poly(pAnis/Mag-Cu (1.0g)</b>	<b>Poly(pAnis/Mag-Cu (1.5g)</b>
<b>A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub></b>	(0.28/0.24)V	(0.51/0.25)V	(0.45/0.23)V
<b>E<sub>1/2</sub></b>	0.26	0.38	0.34
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	0.04mV	0.31mV	0.22mV
<b>A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub></b>	(0.40/0.36)V	//	//
<b>E<sub>1/2</sub></b>	0.38	//	//
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	0.04mV	//	//
<b>A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub></b>	(0.54/0.64)V	(0.56/0.68)V	(0.72/0.36)V
<b>E<sub>1/2</sub></b>	0.59	0.62	0.54
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	0.10mV	0.12mV	0.36mV

**Abbreviations:**

**A:** Potentiel du pic anodique; **C:** Potentiel du pic cathodique;

**E<sub>1/2</sub>** : Potentiel demi-onde, **ΔE<sub>p</sub>** : Différence de potentiel.

### 3.3.6. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET"

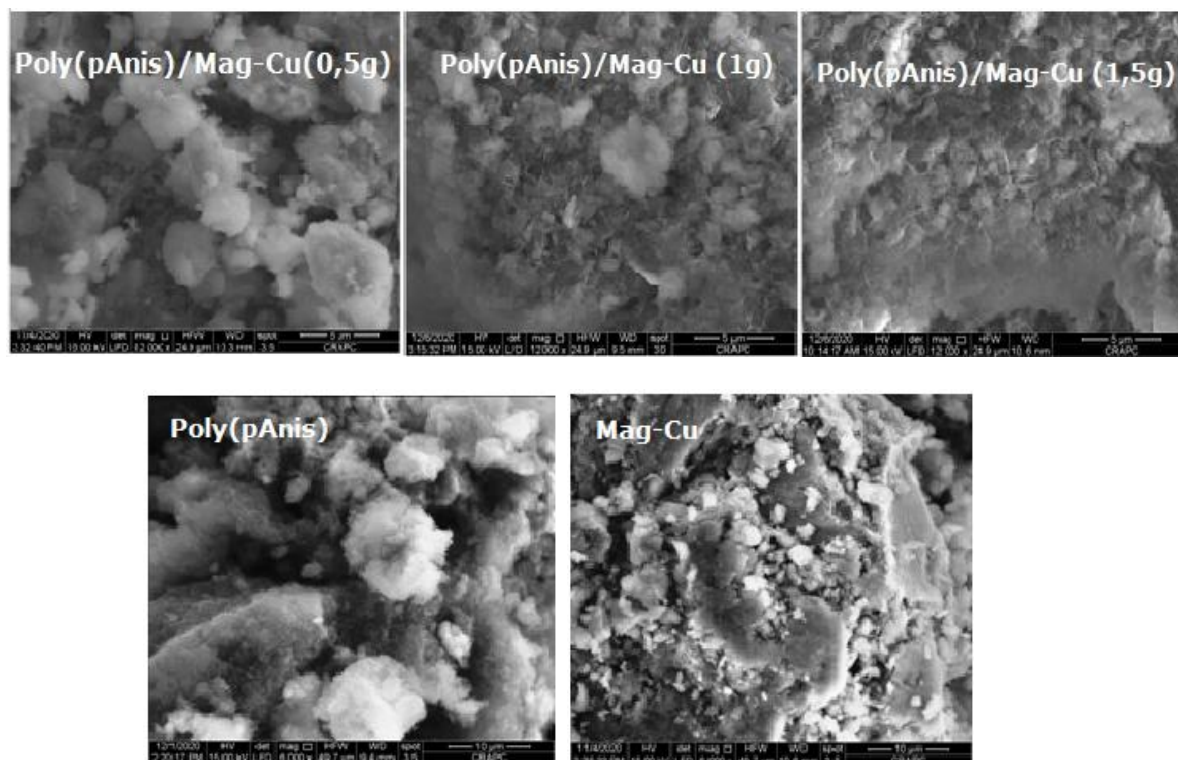


**Figure 3.7** Images MET du Poly(pAnis) et des nanocomposites  
Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g).

La Figure 3.7 montre bien la formation d'un film homogène des particules de polymère avec une structure plus fibreuse qui est associée aux nanocomposites [17]. Ce qui montre bien les couches d'argiles entre lesquelles les chaînes de polymères sont intercalées.



### 3.3.7. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"



**Figure 3.8** Images MEB de la Mag-Cu, Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g)

Pour confirmer les résultats de la DRX, des images MEB du Poly(pAnis)/Mag-Cu avec différentes teneurs de Mag/Cu (0,5g, 1g, 1,5g), ont été enregistrées pour déterminer la dispersion des matrices polymères à l'interface du renfort. Ce qui confirme que les nanocomposites ont été obtenus avec succès.

### 3.5.8. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF"

Les compositions chimiques de la Mag-Brute, Mag-Na et Mag-Cu sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.7** Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-Cu.

Compositions % en poids	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	CuO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	OMC*
Maghnite Brute	29.40	65.51	1.84	0.01	0.35	0.01	1.69	1.04	0.16	//
Mag-Na	33.29	59.35	2.05	0.01	2.68	00	1.03	1.48	0.11	//
Mag-Cu	26.82	54.64	1.88	0.01	0.01	1.84	1.34	0.98	0.13	12.36

D'après les résultats de la fluorescence X, nous pouvons constater que :

#### Mag-Na

- Une augmentation du taux de Na<sub>2</sub>O, qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de la Maghnite brute et l'ion sodium du sel (NaCl).
- Une diminution de la teneur en MgO, TiO<sub>2</sub> qui est due à l'échange de ces cations par le cation de sodium ce qui prouve qu'un bon échange cationique a été réalisé.

#### Mag-Cu

- Une augmentation du taux de CuO, qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile et les ions Cu<sup>2+</sup> du sel CuSO<sub>4</sub>.
- Une diminution de la teneur en MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> qui est due à l'échange de ces cations par le cation de cuivre ce qui prouve qu'un bon échange cationique a été réalisé.

### 3.6. CONCLUSION

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu (0,5g, 1g, 1,5g) à base de p-Anisidine en utilisant la Mag-Cu comme renfort, par la méthode de polymérisation oxydative in-situ en présence du persulfate d'ammonium. Cela facilite le processus de transfert de charge entre les deux composants et aboutit à des propriétés électroniques améliorées. Les résultats des méthodes spectroscopiques telles que le FT-IR, la DRX et l'ATG ont démontré la réussite de la polymérisation des monomères entre les feuillets du renfort Mag-Cu. De plus, ces techniques permettent de discerner des interactions efficaces entre les groupes ammonium ( $C-N^+ <$ ) dans les polymères et la Mag-Cu pour former de véritables nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Cu.

En outre, ces techniques ont révélé l'efficacité de la formation/cristallisation/fixation du polymère sur le renfort. Des tests électrochimiques, optiques, montrent que la présence de substituants  $-OCH_3$  dans les polymères dérivés de(PANI) affecte de manière remarquable les propriétés des nanocomposites.

### Références bibliographiques

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula. US PATENT No US 7. 094 (2006) 823-B2.
- [2] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Colloid Polym Sci 2020, 298, 1455.
- [3] H. Soltani, A. Belmokhtar, F. Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem, K. Bachari, J Inorg Organomet Polym Mater 2019, 29, 841.
- [4] J. Deng, C. L. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A. S. C. Chan, Magnetic and conductive  $Fe_3O_4$  polyaniline nanoparticles with coreshell structure, Synthetic Metals, 139 (2003) 295301.
- [5] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, A. K. Visawanath, Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photoredox mechanism, Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 214219.
- [6] K. Tzou, R. V. Gregory. A method to prepare soluble polyaniline salt solutions in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents. Synthetic Metals. 53 (1993) 365-377.
- [7] P. Radhakrishnan, Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO-CdS. J. Appl. Phys. **103**, 094914–094918 (2008).
- [8] N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F. Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. Polymer Composites, 1–11.2021.
- [9] A. P. Basnayaka, F. Alvi, K. M. Ram, R. Tufts, A. Kumar, Mater Res Soc Symp Proc 2012, 1388. A comparative-study-on-substituted-polyanilines for super capacitors .
- [10] C. Hu, Y. Li, N. Zhang, Y. Ding, RSC Adv 2017, 7, 11732.
- [11] M. A. Bekhti, M. S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Polym Compos, 1. 10. 1002. 2020.
- [12] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Colloid Polym Sci 2020, 298, 1455.
- [13] F. Z. Hammadi, M. S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef,

J Inorg Organomet Polym Mater 2020.10904-020-01730-3.

[14] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, Sensors Actuators B Chem 2005, 107, 791.

[15] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, Polym Compos 2017, 38, 254.

[16] F. Z. Kouidri, Fonctionnalisation et activation de surface des oxydes métalliques pour la synthèse d'un nanocomposite hybride organique/inorganique, thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli de Mascara 2019.

[17] I. Radja, Synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support, thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli de Mascara 2016.

*CHAPITRE IV*

*SYNTHÈSE ET*

*CARACTÉRISATION*

*DES NANOCOMPOSITES*

*POLYMÈRES/MAG-(CTAB)*

*ET POLYMÈRES/MAG-Na*

## 4.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la préparation de nouveaux nanocomposites Poly(pAni)/Mag-Na et Poly(pAni)/Mag-(CTAB) toujours par polymérisation oxydative in-situ du p-Anisidine en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant, la Mag-Na et la Mag-(CTAB) comme renforts. une étude comparative entre ces deux types de nanocomposites a été effectuée suivi d'une discussion des résultats obtenus.

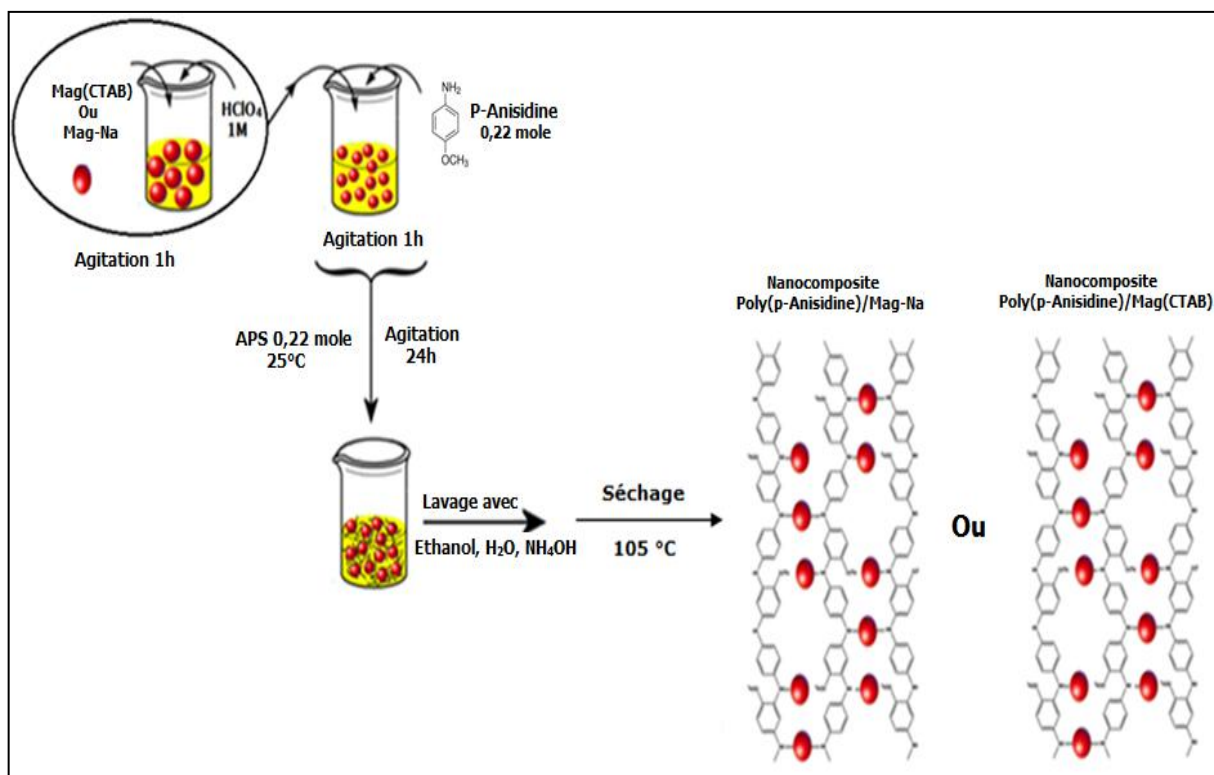
Les propriétés structurales, morphologiques, stabilité thermique et conductivité électrique des matériaux synthétisés ont été étudiées à l'aide d'un certain nombre de techniques d'analyse: spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR), spectroscopie UV-Visible, spectroscopie photoélectronique X(XPS), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF), microscopie électronique à transmission (MET), analyse thermique gravimétrique (ATG), voltamétrie cyclique (V.C), pour montrer le type d'interactions entre les polymères et la Mag-(CTAB) et la Mag-Na utilisées comme renfort.

## 4.2. SYNTHESE DE NANOCOMOSITES Poly(pAnis)/Mag-Na et Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)

Ces synthèses ont été effectuées en utilisant un renfort de type argile montmorillonitique appelée "Maghnite", c'est un renfort naturel, efficace, non toxique et moins polluant [1], échangée: **a)** par le chlorure de sodium NaCl et **b)** par une molécule organique qui est le Bromure d'Hexadécyl Triméthyl Ammonium (CTAB). les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1.1 ci-dessous:

**Tableau 4.1** Conditions expérimentales des réactions de synthèse des nanocomposites Poly(pAni)/Mag-Na, Poly(pAni)/Mag-(CTAB) avec différents pourcentage de renforts.

Conditions expérimentales						
Température °C	Monomère	Oxydant	Fraction molaire Monomère: Oxydant	Dopant	Temps de Réaction (h)	Renfort
Ambiante	P-Anisidine (0,22 mole)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (APS) (0,22 mole)	1:1	HClO <sub>4</sub> 1M	24h	Mag-Na /ou/ Mag-(CTAB) (0.5/1/1.5)g



**Figure 4.1** Schéma de synthèse des nanocomposites Poly(pAni)/Mag-Na, Poly(pAni)/Mag-(CTAB) [2].



#### 4.2.1. Rendement Massique

Les rendements obtenus lors de ces synthèses sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 4.2** Rendements massiques des nanocomposites synthétisés à base de P-Anisidine en présence de la Mag-Na et la Mag-(CTAB).

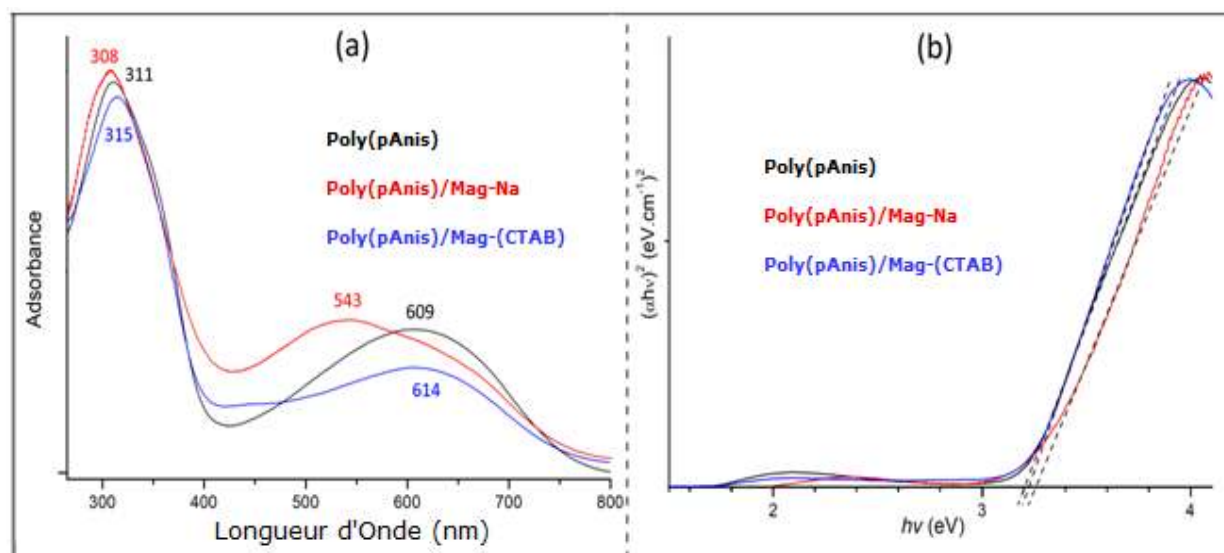
Nanocomposites	Rendement
<b>Mag-Na</b>	
Poly(pAni)/Mag-Na 0,5g	44%
Poly(pAni)/Mag-Na 1g	52%
Poly(pAni)/Mag-Na 1,5g	68%
<b>Mag-(CTAB)</b>	
Poly(pAni)/Mag-(CTAB) 0,5g	74%
Poly(pAni)/Mag-(CTAB) 1g	81%
Poly(pAni)/Mag-(CTAB) 1,5g	87%

D'après Ces résultats, on remarque que le rendement augmente avec l'élévation de la quantité du renfort, en plus les rendements obtenus en utilisant la Mag-(CTAB) comme renfort sont plus importants par rapport à ceux obtenus avec la Mag-Na, ceci prouve que la nature de l'ion échangeur a une influence remarquable sur la quantité du nanocomposite obtenu.

#### 4.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

##### Poly(pAnis)/Mag-Na et Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)

## 4.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible



**Figure 4.2** Spectres UV-Vis du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) dispersés dans le DMSO.

Le spectre UV-vis du Poly(pAnis) montre la présence des deux bandes d'absorption caractéristiques à des longueurs d'ondes de 311 et 609 nm respectivement. La première bande située à 311 nm est attribuée aux transitions  $\pi-\pi^*$  dues aux cycles Benzénoïdes et la deuxième bande observée à 609 nm est due aux transitions d'excitation  $\pi-\pi^*$  des cycles aromatiques (transition des cycles Benzénoïdes vers les cycles quinoïdes) [3,4], c'est une transition entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) du système benzénoïde et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) du système quinoïde du polymère [5,6].

Le spectre d'absorption du Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) est similaire à celui du Poly(pAnis) sauf qu'on remarque un petit décalage des longueurs

d'ondes des bandes d'absorption de 311 à 315 nm et de 609 à 614 nm. Ce décalage est dû au changement du niveau d'énergie d'excitation formé par la Mag-(CTAB) près de la bande de gap du Poly(pAnis).

D'autre part, contrairement à ces résultats observés, pour le cas du Poly(pAnis)/Mag-Na on remarque une diminution des valeurs des longueurs d'ondes de 311 à 308 nm et de 609 à 543 nm, cette diminution est due à l'intercalation du Poly(pAnis) entre les feuillets de l'argile et à la diminution de la conjugaison étendue le long de la chaîne polymérique.

**Tableau 4.3** Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) du Poly(pAnis) et des nanocomposites: Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

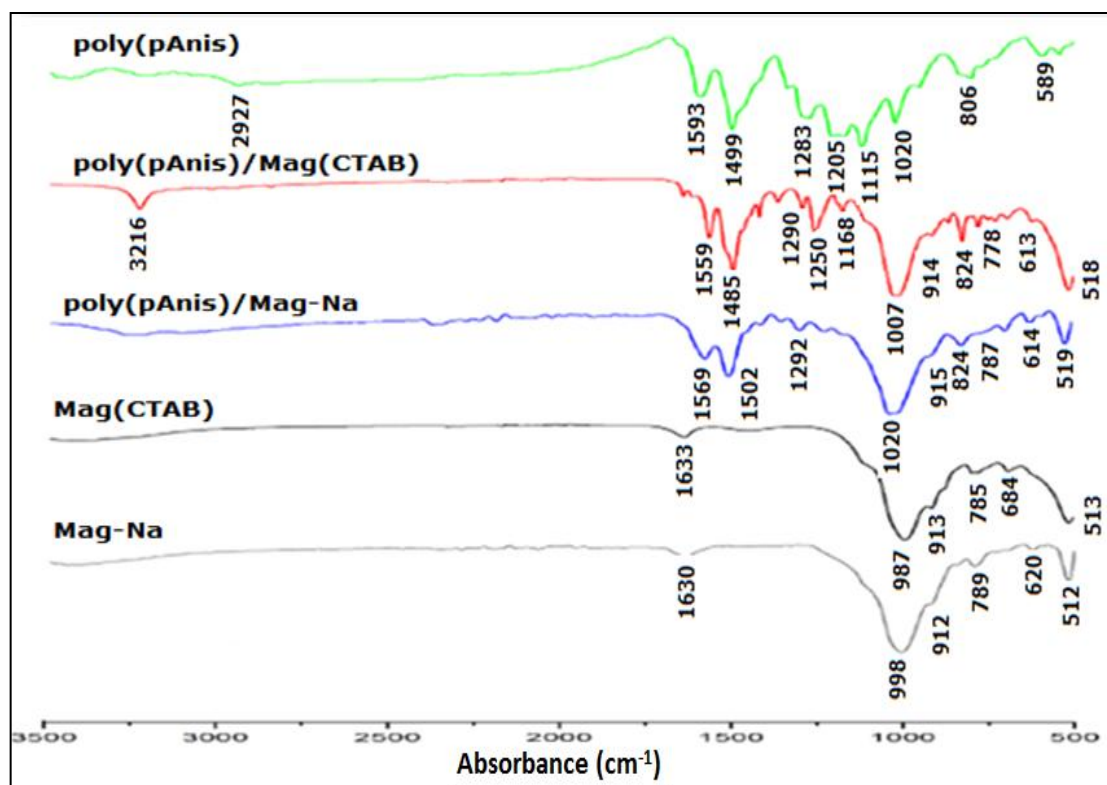
Echantillons	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$E_g$ (eV)
Poly(pAnis)	311	609	3.20
Poly(pAnis)/Mag-Na	308	543	3.26
Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)	315	614	3.22

Les valeurs calculées des énergies de la bande interdite  $E_g$  du Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), qui sont 3.20, 3.26 et 3.22 (eV) respectivement, montre que la présence du Poly(pAnis) à l'intérieur des feuillets de la Maghnite entraine un changement remarquable dans la valeur de l'énergie de gap  $E_g$ , ceci est dû aux fortes interactions entre la chaîne du polymère Poly(pAnis) et les feuillets de l'argile ce qui confirme la formation du nanocomposite.

D'où l'augmentation de la valeur de l'énergie de gap  $E_g$  du Poly(pAnis)/Mag-Na est due aux fortes interactions entre le polymère et le

renfort provoquant l'exfoliation de la Mag-Na, mais pour le cas du Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) les interactions sont moindres.

#### 4.3.2. Analyse par spectroscopie infra rouge "FT-IR"



**Figure 4.3** Spectres FT-IR de la Mag-Na, Mag-CTAB, Poly(pAnis) et des nanocomposites, Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) dans le KBr.

La figure 4.3 illustre les spectres FT-IR des renforts Mag-Na, Mag-(CTAB) et des nanocomposites synthétisés.

Le spectre de la Mag-Na montre une large bande à  $998\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si, une

bande vers  $512\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations des liaisons Al-O, des bandes de vibrations d'élongations de la liaison Si-O sont observées à  $917$ ,  $789$ , et  $620\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence du quartz et une bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux liaisons -OH des molécules d'eau absorbées par l'échantillon [10].

D'autre part, dans le spectre de la Mag-(CTAB), Une nouvelle bande de vibrations d'élongation de la liaison Si-O dans le réseau tétraédrique apparaît à  $913\text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme l'intercalation de la molécule CTAB dans l'espace inter-foliaire [10]. De plus de cette bande le déplacement de la bande correspondante aux liaisons Si-O de  $998\text{ cm}^{-1}$  à  $987\text{ cm}^{-1}$  confirme les interactions entre les molécules du CTAB et la surface du silice Si-O.

Pour le Poly(pAnis) les bandes observées à  $1593$  et  $1499\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles quinoïdes/benzénoïdes respectivement, les bandes à  $1283\text{ cm}^{-1}$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de l'amine aromatique secondaire C-N, tandis que la bande à  $806\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations en dehors du plan des liaisons C-H du cycle aromatique bi-substitué. L'apparition d'une bande à  $1205\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux liaisons d'élongations C-C, une bande à  $1235\text{ cm}^{-1}$  associée à la fonction éther groupement methoxy  $-\text{OCH}_3$  du p-Anisidine.

La présence des molécules du Poly(pAnis) entre les feuillets de la Maghnite modifiée Mag-(CTAB) à été bien confirmée par l'apparition des bandes à  $1559$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des cycles benzénoïdes et quinoïdes présents dans la chaîne polymérique, les bandes observées à  $1290\text{ cm}^{-1}$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  sont associées au mode de vibration C-N [11,12]. La bande large observée à  $1007\text{ cm}^{-1}$  et les bandes situées à  $825\text{ cm}^{-1}$  et  $778\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques aux vibration de la

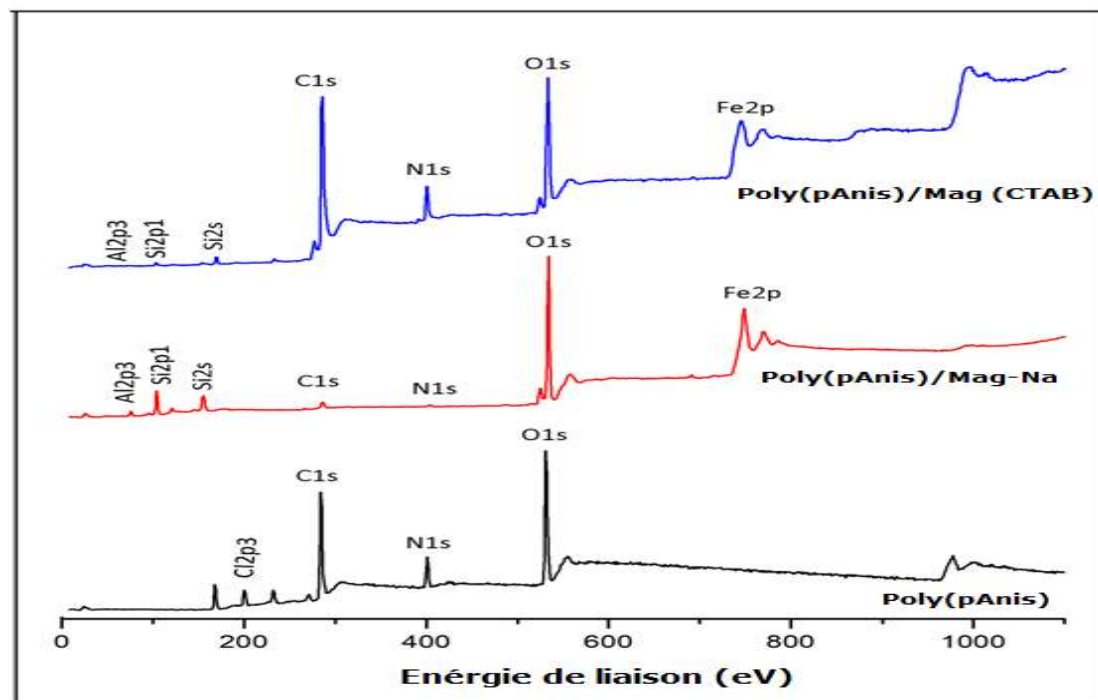
Mag-(CTAB), une large bande située à  $3216\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N–H.

Les bandes caractéristiques du spectre FT-IR sont présentés dans le tableau récapitulatif ci dessous.

**Tableau 4.4.** Les pics FT-IR de: Mag-Na, Mag-(CTAB), Poly(pAnis), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

Attributions	Mag-Na $\text{cm}^{-1}$	Mag-(CTAB) $\text{cm}^{-1}$	Poly(pAnis) $\text{cm}^{-1}$	Poly(pAnis)/ Mag-Na( $\text{cm}^{-1}$ )	Poly(pAnis)/ Mag-(CTAB)( $\text{cm}^{-1}$ )
Liaisons C-H dans le plan	//	//	1020	1020	1007
Liaisons C-H en dehors du plan du cycle aromatique	//	//	806	824	825
Vibrations des Liaisons C-N de l'amine aromatique	//	//	1115,1283	1292	1290
Bandes de vibration et d'élongation des Liaisons C-C	//	//	1205	1204	1200
Bandes de vibration C=C des cycles quinoïde	//	//	1593	1569	1559
Bandes de vibration C=C des cycles benzoïde	//	//	1499	1502	1485
Vibration d'élongation des liaisons N-H	//	//	2927	2918	2922
Groupement Methoxy -OCH <sub>3</sub>	//	//	1235	1230	1231
Bandes de d'élongation et de vibration Si–O–Si	998	987	//	1020	1007
Bandes de d'élongation et de vibration Si-O	917,789 et 620	913,785 et 620	//	914,778 et 614	914,776 et 613
Bandes de vibrations des liaisons Al-O	512	512	//	519	520

## 4.3.3. Analyse par spectroscopie photoélectronique X "XPS"



**Figure 4.4** Spectre de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS) du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

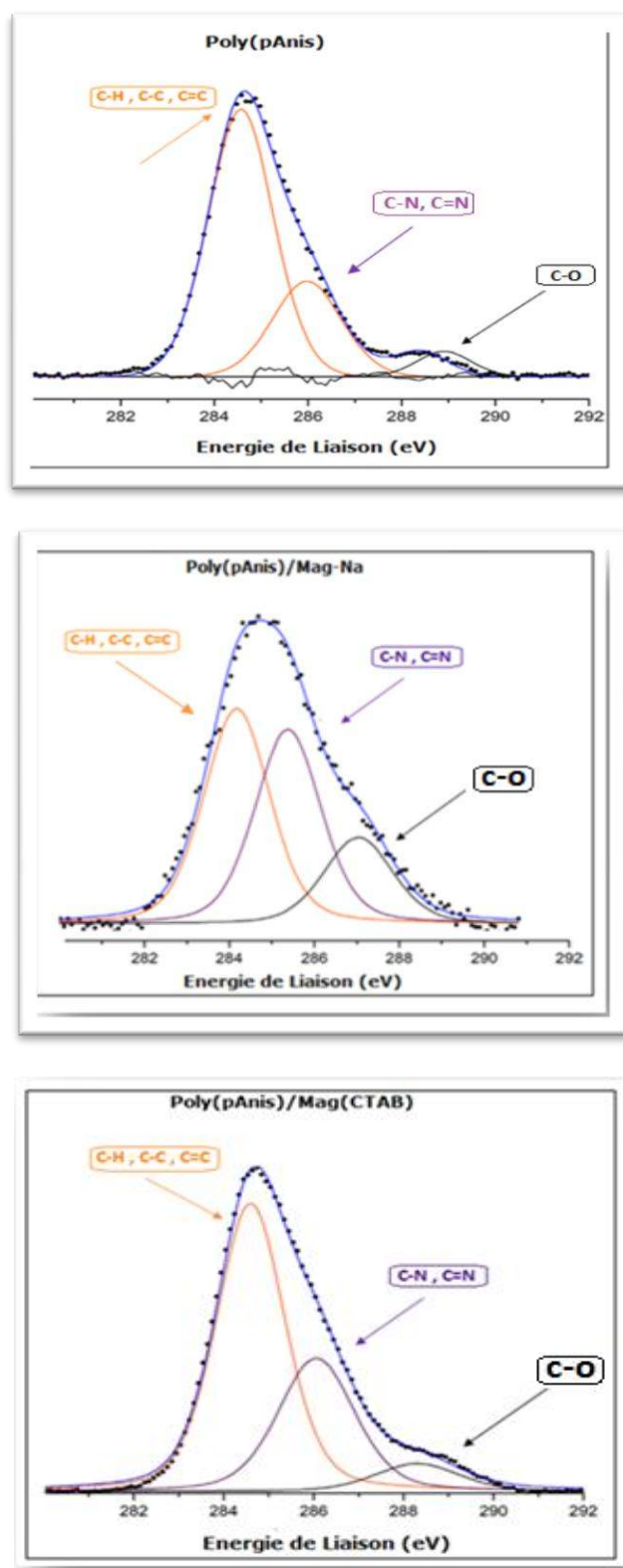
A partir de la figure ci-dessus, et en comparant les spectres du Poly(pAnis)/Mag-Na et du Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) avec celui du Poly(pAnis) on remarque l'apparition de nouveaux pics à 103 eV ( $\text{Si}_{2p1}$ ), 161 eV ( $\text{Si}_{2s}$ ), et 745 eV ( $\text{Fe}_{2p}$ ) relatifs à la maghnite, ces derniers confirment bien l'intercalation du polymère entre les feuillets de la Maghnite [13]. Les pics majoritaires  $\text{C}_{1s}$  et  $\text{N}_{1s}$  dans le Poly(pAnis) et le Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) qui sont à 284 et 399 eV respectivement ont une grande intensité par rapport à celui du Poly(pAnis)/Mag-Na. On remarque également que les pics  $\text{Al}_{2p3}$ ,  $\text{Si}_{2p1}$ , et  $\text{Si}_{2s}$  relatifs à la Maghnite apparaissent avec une faible intensité dans le spectre du Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) à 74.79, 103.21, et 120.42 eV respectivement et sont totalement absents dans le spectre relatif au poly(pAnis).

D'autre part le signal C1s du Poly(pAnis) est illustré en trois pics, le premier pic à 284.57 eV (39.94%) est assigné aux liaisons (C-H, C-C et C=C), le deuxième pic à 285.98 eV (13,13%) est attribué aux carbones liés aux groupements amines et imines, (C-N et C=N) neutres et le pic de plus grande énergie de liaison situé à 288.40 eV (3.22%) correspond aux liaisons (C-O) du groupement méthoxy du P-anisidine, ces pics sont en accord par les résultats trouvés par N.Boutaleb et all [12]. D'autre part la synthèse du nanocomposite Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) est confirmée par la présence des pics 284,60 eV (70,28%), 286.04 eV (21.21%), 287.35 eV (4.67%) et 288.56 eV (3.84%) qui sont attribués aux liaisons C-C, C-N, C=N et C-O respectivement. Concernant le Poly(pAnis)/Mag-Na la présence des pics 284.60 eV, 285.91 eV et 287.73 eV qui correspondent respectivement aux liaisons C-C, C-N et C=N prouvent également la synthèse du nanocomposite.

**Tableau 4.5** Valeurs des énergie de liaisons XPS (eV) des échantillons (A) Poly(pAnis), (B) Poly(pAnis)/Mag-Na, (C) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

Eléments	Energies de contrainte des échantillons /(eV)			Observations
	(A) Poly(pAnis)	(B) Poly(pAnis)/Mag-Na	(C) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)	
Al2p3	//	74.84	74.79	Al-OH
Si2p1	//	103.82	103.21	Silicates, Silicon
Si2s	//	120.03	120.42	SiO <sub>2</sub>
C1s	284.57	284.60	284.60	C-C, C=C, C-H
	285.98	285.91	286.04	C-N
	//	287.73	287.35	C=N
	288.40	//	288.56	C-O
N1s	399.48	//	399.37	=N-
	401.34	400.95	400.56	-NH-, -N-C-
	402.59	403.10	//	-N <sup>+</sup> H-, =N <sup>+</sup> -





**Figure 4.5** Spectres XPS C1s du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), Poly(pAnis)/Mag-Na.

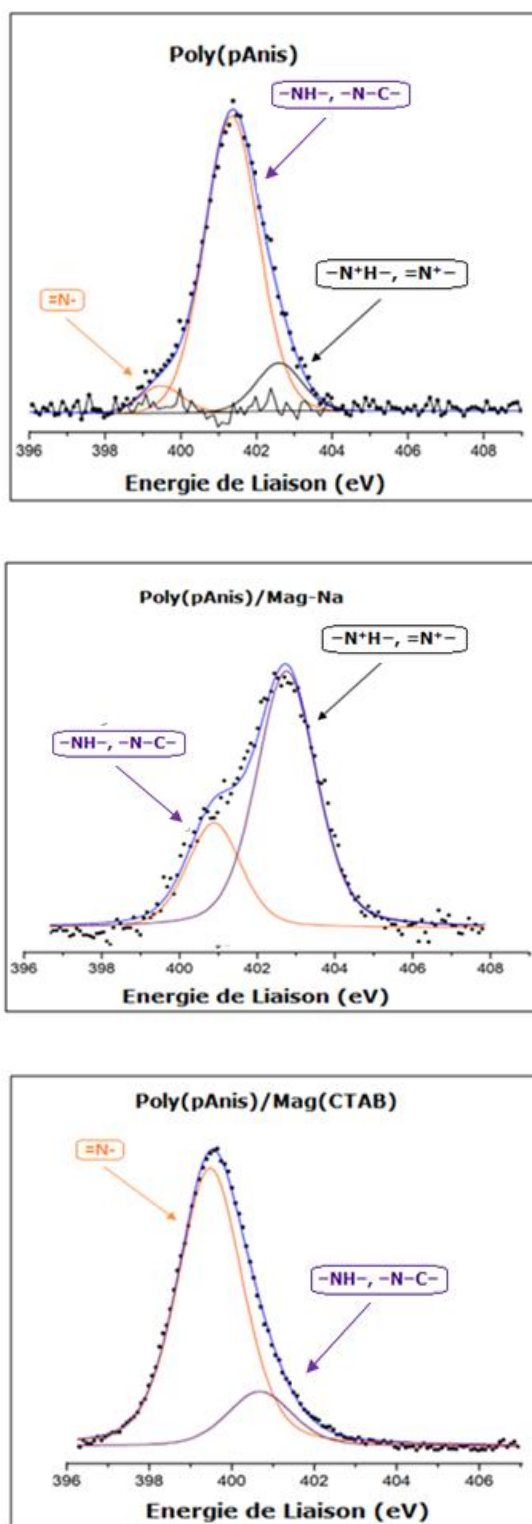
D'autre part, les compositions atomiques de la surface du signal C1s de ces espèces dans les nanocomposites, calculées par l'intégration des spectres normalisés à haute résolution, sont rassemblées dans le tableau 4.6.

**Tableau 4.6** Variations de la surface du signal XPS C1s des échantillons (a) Poly(pAnis), (b) Poly(pAnis)/Mag-Na, (c) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

Echantillons	Surface du signal C1s			
	C <sub>1</sub> /C	C <sub>2</sub> /C	C <sub>3</sub> /C	C <sub>4</sub> /C
Poly(pAnis)	0,68	//	0,26	0,05
Poly(pAnis)/Mag-Na	0,43	0,39	0,18	//
Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)	0,70	0,21	0,46	0,04

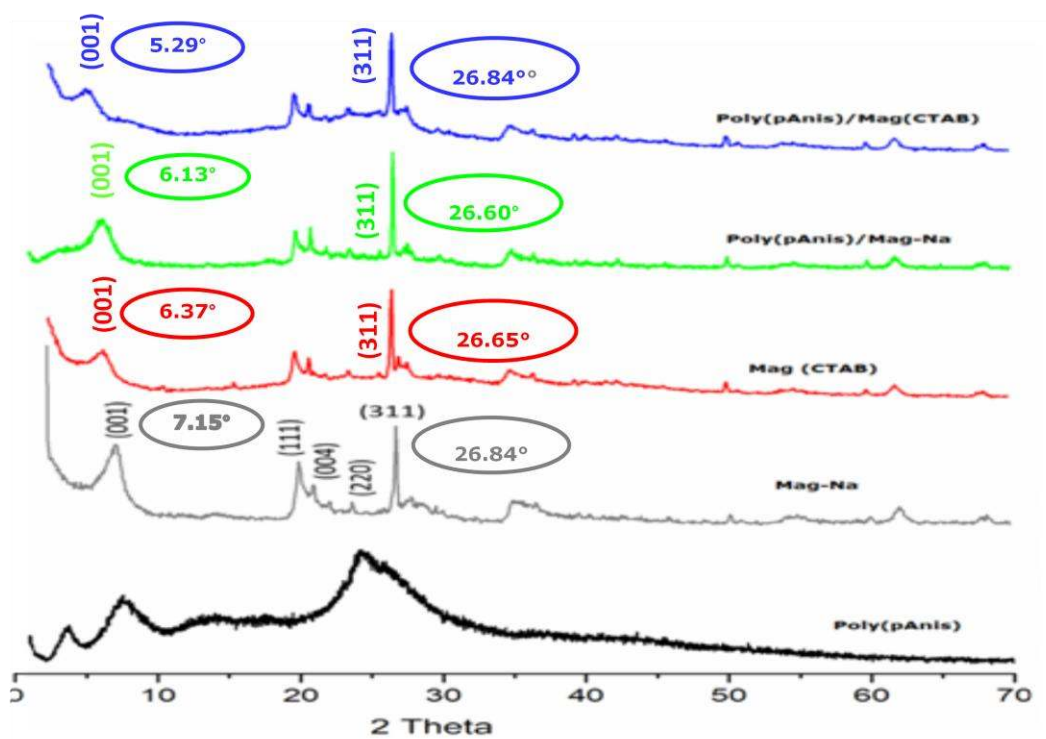
**Remarque:** **C** est la surface totale des carbones, **C<sub>1</sub>** correspond à la surface de la bande énergétique ~284 eV et **C<sub>2</sub>** correspond à la surface de la bande énergétique ~286 eV, **C<sub>3</sub>** ~287eV et **C<sub>4</sub>** ~288 eV.

D'autre part dans le spectre N1 relatif à l'azote, le pic N1s à 399.4 ± 0.1 eV est attribué aux espèces imines (=N-) [14-16], le pic à 400.9 ± 0.5 eV est attribué aux espèces amines (-NH-, -N-C-) [14]. Les bandes d'énergie supérieure à >402 eV correspondent aux atomes d'azote chargés positivement (-N<sup>+</sup>H-, =N<sup>+</sup>-), elles sont attribuées à un niveau d'oxydation particulier et /ou au degré de protonation [16].



**Figure 4.6** Spectres XPS N1s du Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), Poly(pAnis)/Mag-Na.

## 4.3.4. Analyse par diffraction des rayons X "DRX"



**Figure 4.7** Spectre DRX du Poly(pAnis), Mag-Na, Mag-(CTAB), Poly(pAnis)/Mag-Na et Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

Les structures cristallographiques de la Mag-Na, la Mag-(CTAB), Poly(pAnis) et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) ont été analysées par diffraction des rayons X (XRD).

Dans le spectre DRX du Poly(pAnis) on remarque une faible cristallinité ce qui implique que le polymère est de forme mésoporeuse. La formation de pores non uniformes à la surface de ce dernier confirme que

le Poly(pAnis) est de nature amorphe [17], ces pics observés à des valeurs de  $2\theta = 3.58^\circ$ ,  $7.38^\circ$  et  $24.35^\circ$  sont en accord avec ceux trouvés par C.Hu pour le même polymère [18].

D'autre part dans le spectre relatif à la Mag-(CTAB) un déplacement remarquable des pics de réflexions est observé de  $2\theta$  (Mag-Na) =  $7,15^\circ$  vers  $2\theta$  Mag-(CTAB) =  $6,37^\circ$ , on remarque aussi une augmentation de la distance interplanaire (espacement  $d$ ) de:  $d = 12.35 \text{ \AA}$  (Mag-Na) vers  $d = 13.86 \text{ \AA}$  Mag-(CTAB), ces résultats confirment que l'intercalation du CTAB entre les feuillets de l'argile a bien eu lieu.

La distance interplanaire (espacement " $d$ ") a été calculée à l'aide de la loi de Bragg [7-9].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Où:

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement X incident ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

$\theta$ : l'angle de diffraction.

Pour le nanocomposite Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), on remarque une diminution significative de l'intensité du pic de diffraction (001) indiquant l'intercalation du squelette du Poly(pAnis) dans l'espace interfoliaire de la Mag-(CTAB) provoquant une déformation de cette dernière, autrement dit l'intercalant du Poly(pAnis) à l'intérieur de l'espace interlamellaire de la Mag-(CTAB) induit un déplacement du pic de diffraction  $2\theta = 6.40^\circ$  à  $2\theta = 5.29^\circ$  et une augmentation de La distance inter planaire (espacement  $d$ ) de  $d(001) = 13.80 \text{ \AA}$  à  $d(001) = 16.70 \text{ \AA}$ .

En outre dans le diffractogramme relatif au Poly(pAnis)/Mag-Na on remarque un léger décalage des pics de la Mag-Na et un léger élargissement des pics de diffraction de  $2\theta = 7.13^\circ$  vers  $2\theta = 6.13^\circ$  provoquant un espacement de la distance inter planaire de:  
 $d(001) = 12.39 \text{ \AA}$  à  $d(001) = 14.40 \text{ \AA}$ , ce qui indique clairement l'intercalation des chaines du Poly(pAnis) entre les feuillets de la Maghnite.

Les tailles moyennes des cristallites (D) ont été calculées à partir des données de l'analyse DRX à l'aide de la formule de Debye-Scherrer.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où:

**D** est la taille moyenne des cristallites en volume,  **$\lambda$**  est la longueur d'onde du rayonnement **X** incident (0,15406 nm); **K** est une constante de Scherrer (c'est une Constante sans dimension)= (0,9),  **$\beta$**  est la largeur à mi hauteur (FWHM) des pics de diffraction (rad avec 1rad=57,296°) et  **$\theta$**  est l'angle de diffusion (Bragg).

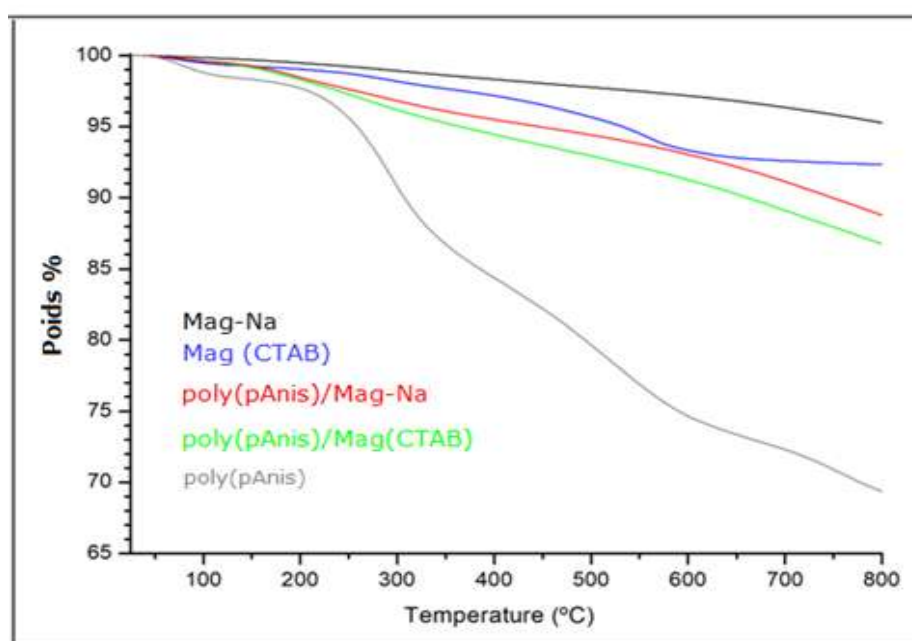
Les données calculées des pics plans (311) de la Mag-Na, la Mag-(CTAB), et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) sont rassemblées dans le tableau 4.7.

**Tableau 4.7** Les dimensions des cristallites des pics plans (311) de: la Mag-Na, Mag-(CTAB), et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB).

Echantillons	Angle Braggs ( $2\theta$ ) Du pic (311)	FWHM ( $2\theta$ )	Taille des cristallites D(nm)
Mag-Na	26.84	0.18	45.37
Mag-(CTAB)	26.65	0.16	51.02
Poly(pAnis)/Mag-Na	26.60	0.17	48.01
Poly(pAnis)/Mag(CTAB)	26.55	0.15	54.42

La taille moyenne des cristallites de la Mag-Na, Mag-(CTAB), et des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) est 45.37 nm, 51.02 nm, 48.01 nm et 54.42 nm respectivement, on remarque que les tailles des cristallites des nanocomposites sont supérieures à celles relatives aux renforts.

#### 4.3.5. Analyse thermogravimétrique "ATG"



**Figure 4.8** Analyse thermogravimétrique du Poly(pAnis), Mag-Na, Mag-(CTAB), et des nanocomposites; Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) obtenus sous atmosphère d'azote  $N_2$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

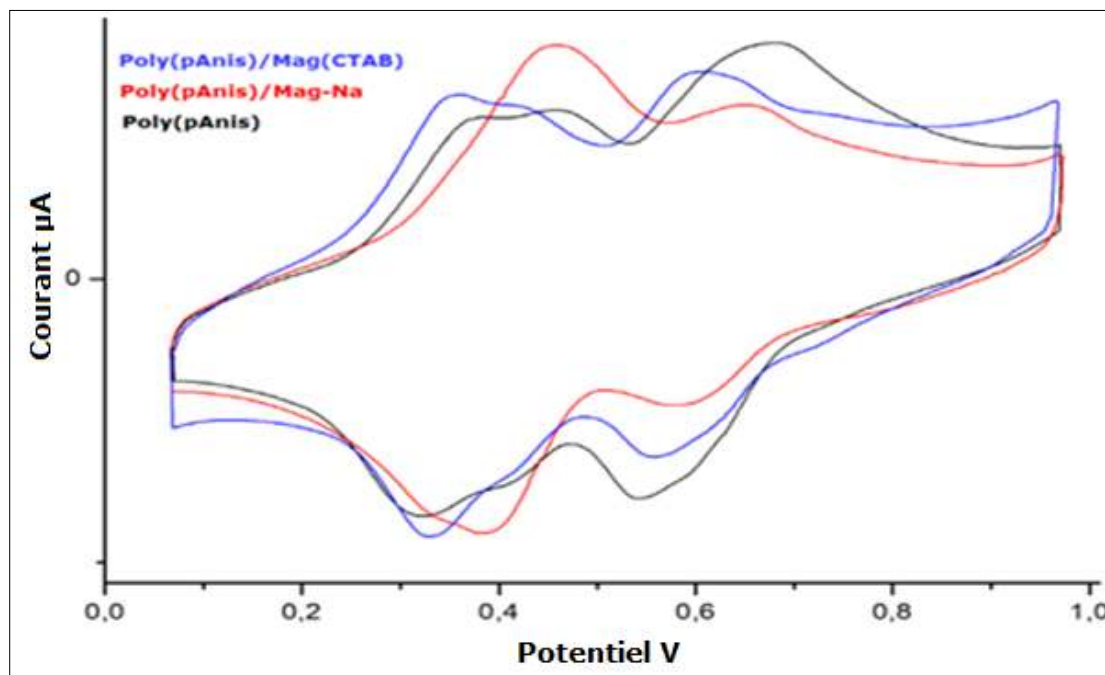
Le thermogramme ci-dessus montre que la décomposition thermique du Poly(pAnis) s'est produite en trois étapes [19]. La première étape de perte de masse de (1,79%) est observée à 150°C, elle est due à la vaporisation de l'eau constitutive de la Maghnite, de plus la perte de poids de (12,72%) se situant entre (150° et 470°C) est due à la dépolymérisation des chaines du polymère [11], la dernière étape située entre (470°- 800°C) est due à la carbonisation du polymère avec une perte de masse (17.85%).

D'autre part les thermogrammes des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) montrent également trois phases; la première vers 160°C est due à la vaporisation des molécules d'eaux constitutives de la Maghnite, la dégradation du Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) a eu lieu à une température de 500°C avec une perte de poids de (7,13%) et celle du Poly(pAnis)/Mag-Na à 560°C accompagnée d'une perte de poids de (6,38%) indiquant que la résistance à la dégradation thermique de ce matériau est plus élevée, la désintégration totale de ces matériaux s'est produite entre 500° et 800° C.

Le thermogramme de la Mag-(CTAB) n'a pas montré une dégradation significative jusqu'à de très hautes températures atteignant 590°C, ce qui montre que le mécanisme de dégradation thermique du Poly(pAnis) a été inhibé par son intercalation entre les feuillets de l'argile suite à la formation des nanocomposites.



## 4.3.6. Analyse par voltamétrie cyclique "CV"



**Figure 4.9** Voltammogrammes cycliques du Poly(pAnis), Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution  $\text{HClO}_4$  1 M.

Le voltammogramme cyclique du Poly(pAnis) comporte trois pics Red/Ox ( $\mathbf{A_1/C_1}$ ): (0.37/0.31V)/( $\Delta E_p=0.06\text{mV}$ ), ( $\mathbf{A_2/C_2}$ ): (0.46/0.40V)/( $\Delta E_p=0.06\text{mV}$ ) et ( $\mathbf{A_3/C_3}$ ): (0.67/0.54 V)/ ( $\Delta E_p=0.13\text{mV}$ ) [20,21]. Le premier correspond à la transition redox du Poly(pAnis) de l'état Leucoemeraldine base au sel Emeraldine. Le second pic est relatif aux produits intermédiaires hydroquinones/benzoquinones résultants des réactions d'oxydation, Le dernier pic Red/Ox est assigné à la transition Redox de Poly(pAnis) du sel Emeraldine vers la Pernigraniline base.

Pour le Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), le voltammogramme comporte également trois pics Red/Ox, ( $\mathbf{A_1/C_1}$ ): (0.36/0.34 V), ( $\mathbf{A_2/C_2}$ ): (0.43/0.42 V) et ( $\mathbf{A_3/C_3}$ ): (0.62/0.57 V). Avec des différences d'énergie  $\Delta E_p$  0,02, 0,01 et 0,05 mV respectivement.

D'autre part la réponse électrochimique du Poly(pAnis)/Mag-Na ne comporte que deux pics Red/Ox (**(A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>)**):(0.47/0.39 V) et (**(A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>)**): (0.67/0.60 V) Avec des différences d'énergie **ΔE<sub>p</sub>** 0,08 et 0,07 mV respectivement ceci est du à une simple intercalation du polymère dans l'espace interlamellaire.

Les paramètres électrochimiques du polymère et des nanocomposites obtenus à partir des tests électrochimiques sont résumés dans le tableau ci-dessous:

**Tableau 4.8.** Paramètres électrochimiques du Poly(pAnis),Poly(pAnis)/Mag-Na, Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) déposées sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M.

<b>Echantillons Potential /V</b>	<b>Poly(pAnis)</b>	<b>Poly(pAnis)/Mag-Na</b>	<b>Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)</b>
A <sub>1</sub> /C <sub>1</sub>	(0.37/0.31)V	(0.47/0.39)V	(0.36/0.34)V
E <sub>1/2</sub>	0.34	0.43	0.35
ΔE <sub>p</sub>	0,06mV	0,08 mV	0,02 mV
A <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	(0.46/0.40)V	//	(0.43/0.42)V
E <sub>1/2</sub>	0.43	//	0.425
ΔE <sub>p</sub>	0,06 mV	//	0,01 mV
A <sub>3</sub> /C <sub>3</sub>	(0.67/0.54)V	(0.67/0.60)V	(0.62/0.57)V
E <sub>1/2</sub>	0.605	0.635	0.595
ΔE <sub>p</sub>	0,13 mV	0,07 mV	0,05 mV

Abbreviations:

**A** : Potentiel du pic anodique; **C** : Potentiel du pic cathodique;  
**E<sub>1/2</sub>** : Potentiel demi-onde, **ΔE<sub>p</sub>** : Différence de potentiel.

#### 4.3.7. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF"

La composition chimique de la Mag-Na et la Mag-(CTAB) utilisées lors de ce travail est illustrée dans le tableau 4.9 ci-dessous:

**Tableau 4.9** Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-(CTAB).

Compositions % en poids	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	OMC*
<b>Maghnite Brute</b>	29.40	65.51	1.84	0.01	0.35	1.69	1.04	0.16	//
<b>Mag-Na</b>	33.29	59.35	2.05	0.01	2.68	1.03	1.48	0.11	//
<b>Mag-(CTAB)</b>	25.35	52.55	1.97	0.01	0.82	1.29	1.54	0.35	16.12

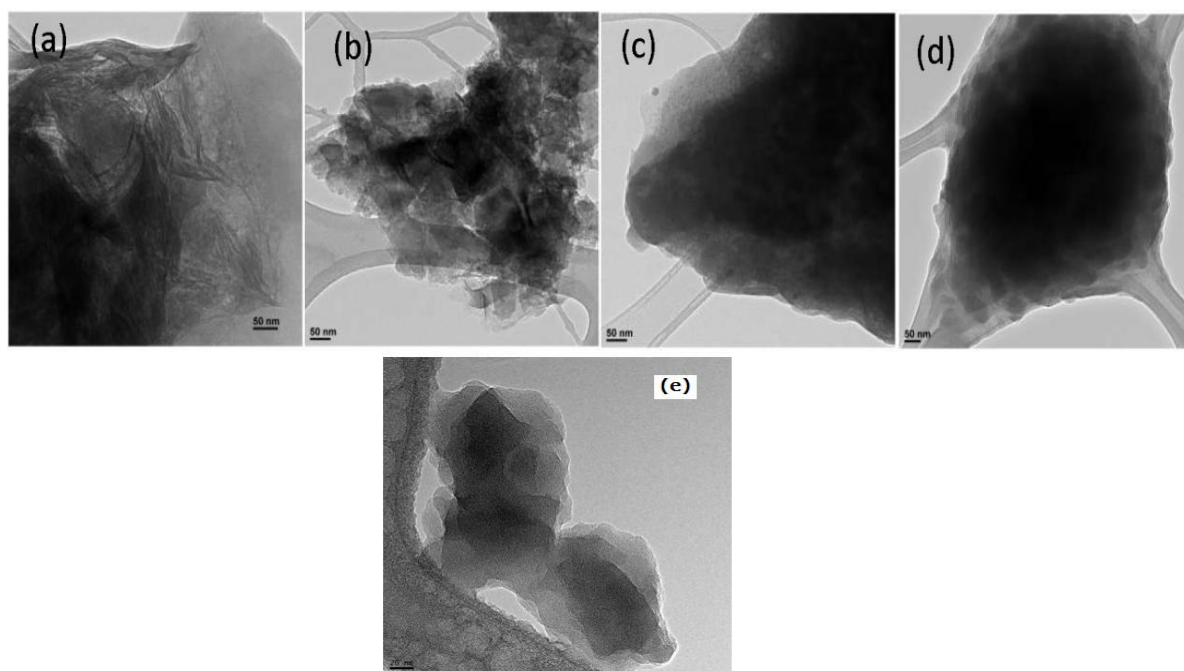
D'après les résultats de la fluorescence X, nous pouvons constater que:

##### **Mag-Na**

- Une augmentation du taux de Na<sub>2</sub>O, qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de la Maghnite brute et l'ion sodium issu du sel (NaCl).
- Une diminution de la teneur en MgO, qui est due à l'échange cationique entre le magnésium et le sodium, ce qui prouve qu'un bon échange cationique est réalisé dans la suspension.

##### **Mag-(CTAB)**

- Une augmentation du taux de TiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile et l'ion ammonium N<sup>+</sup> de la molécule CTAB.

**4.3.8. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET"**

**Figure 4.10** Images MET: (a) Mag-Na, (b) Mag-(CTAB), (c) Poly(pAnis)/Mag-Na, (d) Poly(pAnis)/Mag-(CTAB), (e) Poly(pAnis).

D'après ces images MET, on peut noter que le nanocomposite Poly(pAnis)/Mag-(CTAB)(d) est sous forme d'Agrégats, mais il est impossible de distinguer la présence d'argile dans cette image, suggérant que les feuilles d'argile sont invisibles à cause de leur couverture par les chaînes du Poly(pAnis). Tandis que pour le Poly(pAnis)/Mag-Na (c) on remarque clairement l'assemblage entre les feuillets de l'argile et le polymère ce qui confirme l'intercalation du Poly(pAnis) dans l'espace interlamellaire de l'argile.

#### 4.4. CONCLUSION

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites polymère/Mag-Na et polymère/Mag-(CTAB) à base de p-Anisidine, par la méthode de polymérisation oxydative in situ en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et la Mag-Na et la Mag-(CTAB) comme renforts. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par une série d'analyses physico-chimiques FT-IR, UV-vis, XPS qui confirment l'existence de bandes caractéristiques du Poly(pAnis) ce qui affirme sa structure.

La polymérisation effectuée en utilisant la Mag-Na comme renfort a donné lieu à des nanocomposite intercalées, alors que l'emploi de la Mag-(CTAB) a mené à des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-(CTAB) sous forme de particules de Maghnite enrobées par le polymère, ces phénomènes ont été déduits par la DRX et le TEM.

### References bibliographiques

- [1] M. Belbachir, A. Bensaoula. US PATENT No US 7. 094 (2006) 823-B2.
- [2] F. Z. Kouidri, Fonctionnalisation et activation de surface des oxydes métalliques pour la synthèse d'un nanocomposite hybride organique/inorganique, thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli de Mascara (2019).
- [3] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Colloid Polym Sci 2020, 298, 1455.
- [4] H. Soltani, A. Belmokhtar, F. Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem, K. Bachari, J Inorg Organomet Polym Mater 2019, 29, 841.
- [5] J. TANG Et AL. Infrared Spectra of Soluble Polyaniline. *Synth. Met.*, 24, 231–238, (1988)
- [6]. M. TRCHOVÁ, J. STEJSKAL Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 83, (2011).
- [7] M. A. Bekhti, M. S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Polym Compos 2020, 1.10.1002/pc.25812.
- [8] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Colloid Polym Sci 2020, 298, 1455.
- [9] F. Z. Hammadi, M. S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef, J Inorg Organomet Polym Mater 2020.10904-020-01730-3.
- [10] Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. L. Frost, Spectrochim Acta A 2005, 61, 515.
- [11] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, Polym Compos 2017, 38, 254.
- [12] N. Boutaleb, A. Benyoucef, H. J. Salavagione, M. Belbachir, E. Morallón, Eur Polym J 2006, 42, 733.
- [13] I. Shimizu, H. Okabayashi, K. Taga, E. Nishio, C. J. O. Connor, Vib Spectrosc 1997, 14, 113.

- [14] H. S. Nalwa, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties, Vol. 3, Wiley, Chichester, New York 1997.
- [15] M. G. Han, S. S. Im, Polymer 2000, 41, 3253.
- [16] H. R. Tantawy, B. A. F. Kengne, D. N. McIlroy, T. Nguyen, D. Heo, Y. Qiang, D. E. Aston, J Appl Phys 2015, 118, 175501.
- [17] A. P. Basnayaka, F. Alvi, K. M. Ram, R. Tufts, A. Kumar, Mater Res Soc Symp Proc 2012, 1388. A comparative-study-on-substituted-polyanilines for super capacitors.
- [18] C. Hu, Y. Li, N. Zhang, Y. Ding, RSC Adv 2017, 7, 11732.
- [19] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, Sensors Actuators B Chem 2005, 107, 791.
- [20] E. P. Koval'chuk, N. V. Stratan, O. V. Reshetnyak, J. Błażejowski, M. S. Whittingham, Solid State Ionics 2001, 141-142, 217.
- [21] W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, Faraday Trans 1986, 1, 2385.
- Metals. 53(1993)365-377.

# *CHAPITRE V*

## SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMÈRES/MAG-CO



## 5.1 INTRODUCTION

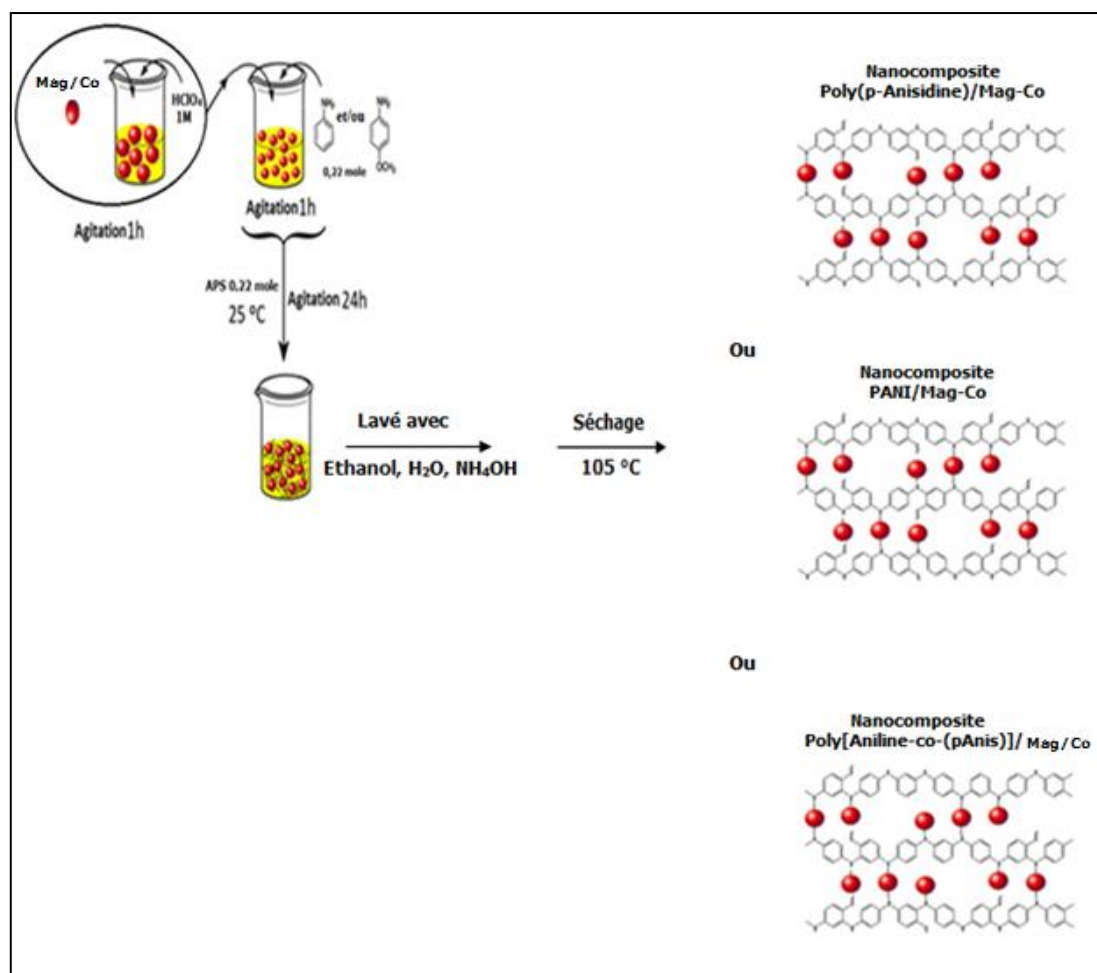
A fin d'étudier l'effet de l'ion échangeur sur les propriétés physicochimiques des nanocomposites nous allons étudier dans ce chapitre la synthèse des nouveaux nanocomposites polymère/Mag-Co, cette fois-ci en utilisant une Maghnite échangée par les ions de Cobalt  $\text{Co}^{2+}$  toujours par polymérisation oxydative de l'aniline et /ou du p-Anisidine.

Les propriétés structurales, morphologique, stabilité thermique et conductivité électrique des matériaux synthétisés ont été étudiées à l'aide d'un certain nombre de techniques d'analyse: spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR), spectroscopie UV-Visible, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF), microscopie électronique à transmission (MET), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermique gravimétrique (ATG) et voltamétrie cyclique (VC) pour montrer le type d'interactions entre la Mag-Co utilisée comme renfort et le squelette polymérique.

## 5.2 SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES POLYMER/Mag-Co

**Tableau 5.1** Conditions des réactions de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et [PANI-co poly(pAnis)]/Mag-Co.

Température °C	Monomère Ou Co-Monomère	Oxydant	Fraction molaire Monomère: Oxydant	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse de Renfort Mag-Co
Ambiante	Aniline ou / et p-Anisidine (0,22 mole)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) (0,22 mole)	1:1	$\text{HClO}_4$ 1M	24h	0.5g



**Figure 4.1** Schéma de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et [PANI-co poly(pAnis)]/Mag-Co.

### 5.2.1. Rendement massique

Les valeurs de rendements obtenues lors de ces synthèses sont regroupées dans le tableau 5.2 ci-dessous.

**Tableau 5.2** Rendements des réactions de synthèse des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co avec 0,5 g de Mag-Co.

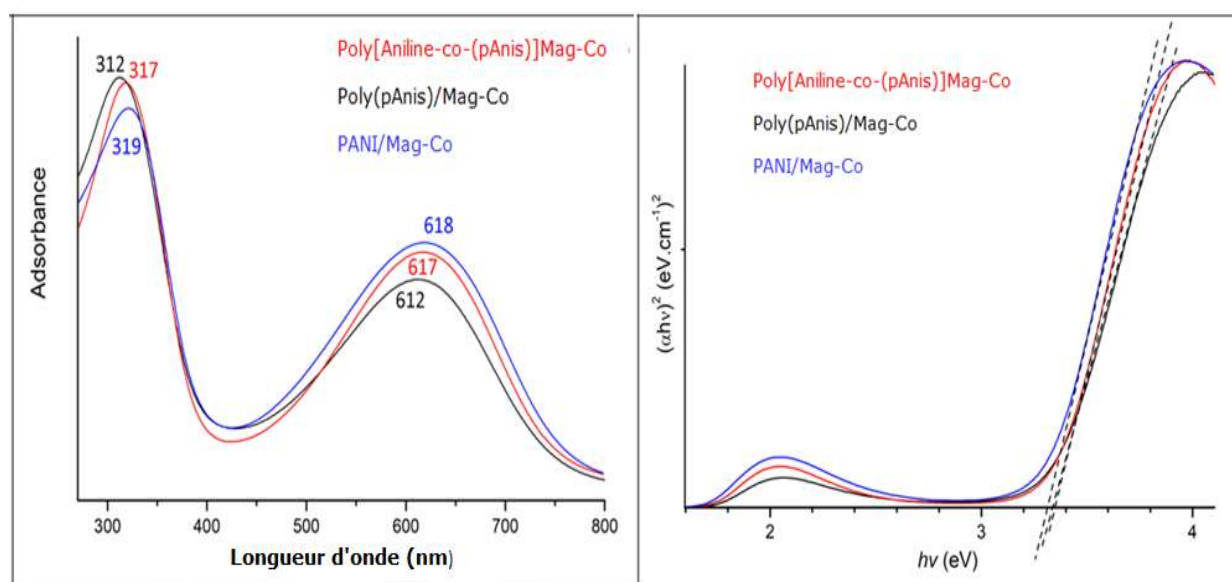
Nanocomposite	Rendement
PANI/Mag-Co(0,5g)	98%
Poly(pAnis)/Mag-Co(0,5g)	53%
Poly[Aniline-co-(pAnis)] (0,5g)	66%

D'après ces résultats, on peut conclure que l'Aniline est plus réactive que le p-Anisidine, dont la présence de la polyaniline dans les nanocomposites favorise l'augmentation du rendement.

## 5.3 CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES

### Polymère/Mag-Co

#### 5.3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible



**Figure 5.2.** Spectres UV-Vis des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co dispersés dans le DMSO.

Le spectre UV-Visible du nanocomposite PANI/Mag-Co comporte deux bandes d'absorption. La première bande intense autour de 319nm est assignée aux transitions  $\pi-\pi^*$  des cycles benzénoïdes qui sont liées à la conjugaison étendue entre les cycles phényles adjacents dans la chaîne polymère [1] et la deuxième bande d'absorption située à 618nm est attribuée aux transitions des cycles benzoïdes aux cycles quinoïdes [2,3] (transfert de charge de la couche HOMO des cycles benzénoïdes à la couche LUMO des cycles quinoïdes) [4].

d'autre part dans le spectre UV-vis du Poly(pAnis)/Mag-Co on remarque que la première bande passe à 312nm et la seconde à 612nm. Cette diminution peut être due à la petite quantité du Poly(pAnis) formée entre les feuillets de la Mag-Co ou aux faibles interactions entre les chaînes du polymère et le renfort [5-8]. Pour le nanocomposite Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, les transitions  $\pi-\pi^*$  des cycles aromatiques donnent une bande d'absorption autour de 317 nm, alors que la transition d'excitation  $\pi-\pi^*$  dans les cycles aromatiques met en évidence une bande à 617nm [9] cette augmentation de valeurs de longueurs d'onde par rapport à celle du Poly(pAnis)Mag-Co peut être causée par les fortes interactions entre le copolymère et le renfort [10].

Les résultats obtenus pour les nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Co et le Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co montrent que la présence des groupements Methoxy  $-OCH_3$  dans la p-Anisidine conduit à la diminution de la conjugaison des chaînes polymériques entraînant une diminution des valeurs de longueurs d'onde. Autrement dit l'encombrement stérique liée au substituant  $-OCH_3$  réduit la longueur de la conjugaison dans le p-Anisidine [11]. Ces résultats suggèrent que la proportion du p-Anisidine dans le squelette polymérique joue un rôle important dans les propriétés de ces nanocomposites.

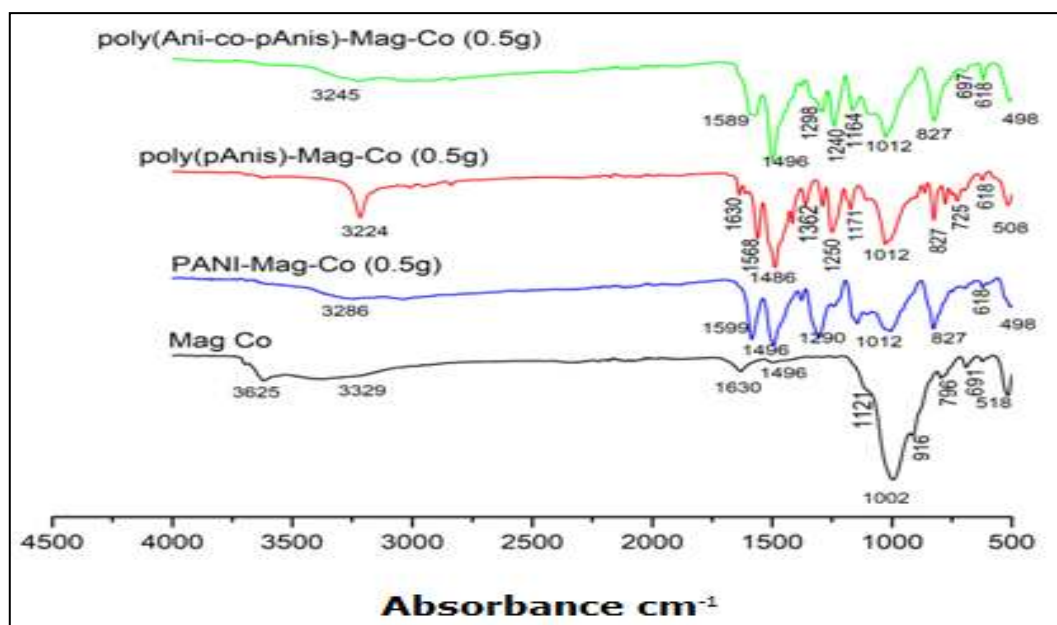
Le tableau 5.3 ci dessous ressemble les propriétés d'absorption des spectres UV-Vis ainsi que l'énergie de la bande interdite des trois nanocomposites.

**Tableau 5.3** Propriétés du spectre d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ), énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co.

Echantillons	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$E_g$ (eV)
PANI/Mag-Co	319	618	3.31
Poly(pAnis)/Mag-Co	312	612	3.35
Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co	317	617	3.33

On remarque que la valeur de l'énergie de gap  $E_g$  du PANI/Mag-Co est inférieure à celle des nanocomposites Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, ce qui explique que le PANI/Mag-Co a une conductivité supérieure à celle des deux autres nanocomposites, cela peut être dû à la continuité et la régularité des chaînes conjuguées du PANI dans le nanocomposite.

### 5.3.2. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier "FT-IR"



**Figure 5.3.** Spectres FT-IR de la Mag-Co et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co dans le KBr.

Le spectre de la Mag-Co montre une large bande à  $992\text{ cm}^{-1}$  correspondante aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si, une bande vers  $518\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations des liaisons Al-O, des bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-O sont observées à 916, 796 et  $613\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence du quartz et une bande à  $1632\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux liaisons -OH des molécules d'eau absorbées par l'échantillon [12].

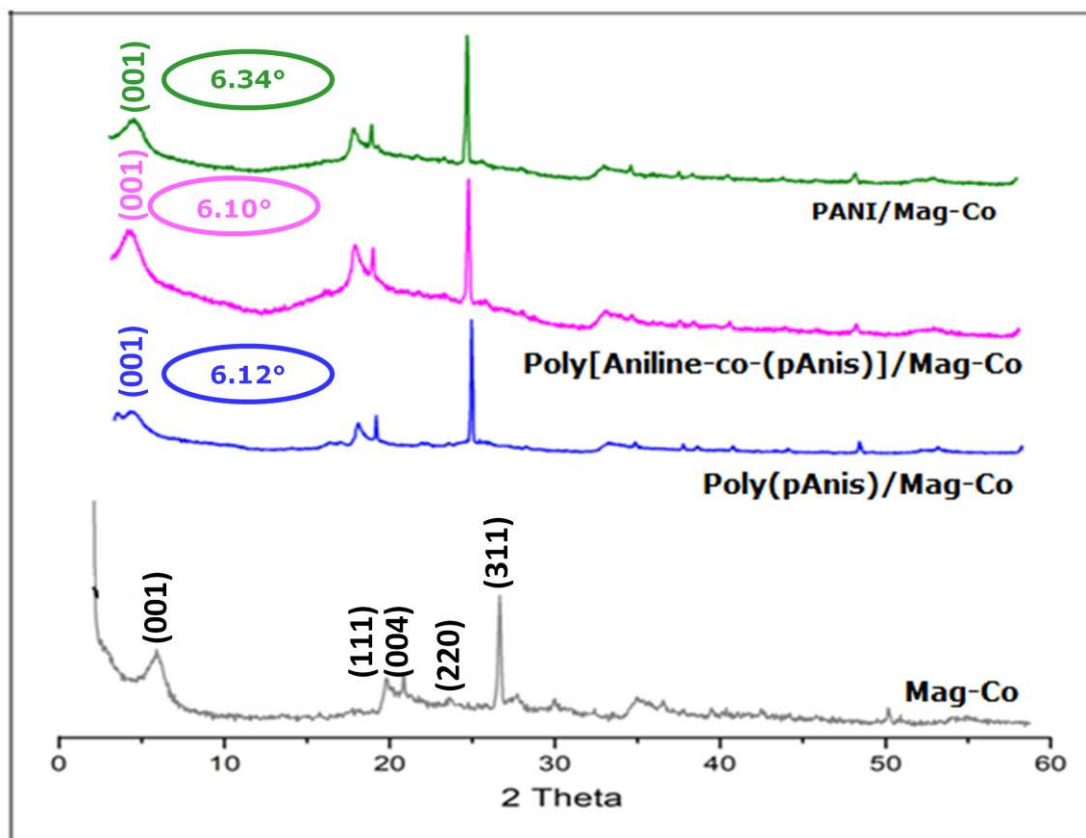
Pour le Poly(pAnis) les bandes observées à 1593 et  $1499\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons C=C des cycles quinoïdes/benzénoïdes respectivement, les bandes à  $1283\text{ cm}^{-1}$  et  $1115\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-N de l'amine aromatique secondaire, tandis que la bande à  $806\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations en dehors du plan des liaisons C-H du cycle aromatique bi-substitué. L'apparition d'une bande à  $1205\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux liaisons d'élongations des liaisons C-C [12], une bande à  $1235\text{ cm}^{-1}$  associée à la fonction éther groupement methoxy -OCH<sub>3</sub> du p-Anisidine.

Dans les spectres des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co, on remarque l'apparition des mêmes bandes observées pour le Poly(pAnis) avec un léger décalage et on remarque l'absence du pic relatif au groupement methoxy -OCH<sub>3</sub> dans les résultats du PANI/Mag-Co. Les valeurs des intensités des bandes caractéristiques sont résumées dans le tableau 5.4.

**Tableau 5.4** Les bandes FT-IR de la Mag-Co et des nanocomposites,  
PNI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]Mag-Co.

Attributions	Mag-Co cm <sup>-1</sup>	Poly(pAnis) cm <sup>-1</sup>	Poly(pAnis)/ Mag-Co(cm <sup>-1</sup> )	PANI/Mag- Co (cm <sup>-1</sup> )	Poly[Aniline- co(pAnis)]Mag -Co)(cm <sup>-1</sup> )
Liaisons C-H dans le plan du cycle aromatique	//	1020	1023	1012	1023
C-H en dehors du plan du cycle aromatique	//	806	827	821	821
Vibrations des liaisons C-N dans les cycles aromatiques	//	1283	1284	1290	1293
Bandes de vibrations C=C des cycles quinoïde	//	1593	1579	1579	1589
Bandes de vibrations C=C des cycles benzoïde	//	1499	1493	1596	1496
Bandes de vibrations d'élongation C-C	//	1205	1207	1204	1200
-OCH <sub>3</sub>	//	1235	1240	//	1236
Vibration d'élongation N-H	//	3216	3224	3246	3245
Bandes de vibrations d'élongation Si-O-Si	992	//	1012	998	1012
Bandes de vibrations Si-O	916, 796 et 613	//	918,781,614	906,785,618	906,788,616
Bandes de vibrations Al-O	518	//	519	519	520

## 5.3.3. Analyse par diffraction des rayons X "DRX"



**Figure 5.4** Spectres DRX de la Mag-Co et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co.

La figure 5.4. illustre les diffractogrammes des rayons X de la Mag-Co et des trois nanocomposites synthétisés.

Le spectre de la Mag-Co présente les pics de réflexion (001):  $2\theta=6.58^\circ$ , (111):  $2\theta=19.95^\circ$ , (004):  $2\theta=21.20^\circ$ , (220):  $2\theta=23.95^\circ$  et (311):  $2\theta=26.35^\circ$  qui correspondent aux distances interfoliaires (espacement d)  $d(001)=13.41 \text{ \AA}$ ,  $d(111) 4.44 \text{ \AA}$ ,  $d(004) 4.18 \text{ \AA}$ ,  $d(220)= 3.71 \text{ \AA}$ ,  $d(311) = 3.37 \text{ \AA}$  respectivement.

Les distances inter planaire (espacement d) ont été calculées à l'aide de la loi de Bragg [13-15].



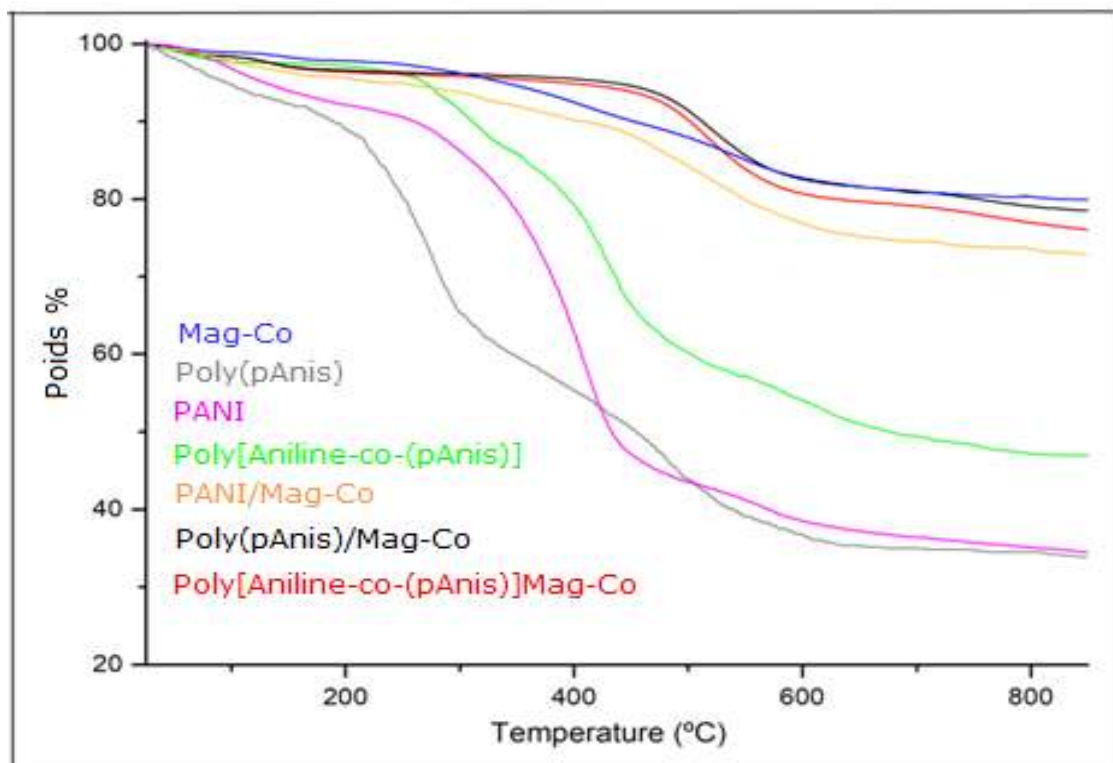
Ces même pics de réflexion sont présents dans les diffractogrammes des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co mais avec une diminution des valeurs des angles de diffusion  $2\theta$ , ce qui entrain une augmentation de la distance interplanare "d", confirmant par conséquent que les homopolymères et le copolymère ont bien été intercalés dans cet espace interplanare et a la formation des nanocomposites a bien eu lieu.

Ces résultats sot rassemblés dans le tableau 5.5 ci-dessous.

**Tableau 5.5** Valeurs des espacements "d" des nanocomposites de la Mag-Co et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, avec  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5404 \text{ \AA}$ .

Echantillons	Angle de Braggs ( $2\theta$ ) di pic (001)	Espacement "d"
Mag-Co	6.58	13,41 $\text{\AA}$
poly(pAnis)/Mag-Co	6.12	14,42 $\text{\AA}$
poly(Aniline-co-pAnis)/Mag-Co	6.10	14,47 $\text{\AA}$
PANI/Mag-Co	6.34	13,92 $\text{\AA}$

## 5.3.4. Analyse thermogravimétrique "ATG"



**Figure 5.5** Analyse thermogravimétrique de: la Mag-Co, PANI, poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co obtenus sous atmosphère d'Azote  $N_2$  à une vitesse de chauffage de  $10^\circ C / min$ .

Le thermogramme de la Mag-Co montre qu'elle n'a pas perdu significativement du poids (elle n'a pas subi de dégradation) jusqu'à ce qu'elle atteigne  $580^\circ C$  ce qui montre sa stabilité thermique.

Le thermogramme du PANI présente un schéma de décomposition thermique qui s'est produit en trois étapes. Une perte de masse initiale à une température comprise entre  $25^\circ C$  et  $245^\circ C$  (9.44%) qui est due à l'élimination du solvant ou des anions du dopant. La deuxième perte de masse se situant autour de  $245^\circ C$ - $440^\circ C$  (42.29%) est due à la décomposition ou la dépolymérisation des chaînes du polymère et une

dernière étape située entre 440°C-900°C (14.07%) qui est due à la carbonisation du polymère [16].

Les thermogrammes du Poly(pAnis) et du Poly[Aniline-co-(pAnis)] ont des profils presque similaires à celui du PANI avec un petit décalage des températures qui est due aux changements des compositions des polymère, ces résultats sont regroupés dans le tableau 5.6 ci-dessous:

**Tableau 5.6** Valeurs des températures de dégradation thermique du PANI, Poly(pAnis), Poly(Aniline-co-pAnis).

Échantillons	1ère étape	2ème étape	3ème étape
PANI	25°C-245°C (9.44%)	245°C-548°C (42.29%)	548°C-900°C (14.07%)
Poly(pAnis)	25°C-203°C (11.57%)	203°C-517°C (46.86%)	517°C-900°C (14.01%)
Poly(Aniline-co-pAnis)	25°C-238°C (3.49%)	238°C-548°C (24.48%)	548°C-900°C (6.37%)

D'après ces résultats on remarque que la stabilité des trois composés varie dans l'ordre suivant: PANI>Poly(pANI-co-pAnis)>Poly(pAnis), dont on peut conclure que la régularité des chaînes du polymère entrain l'augmentation de sa stabilité thermique.

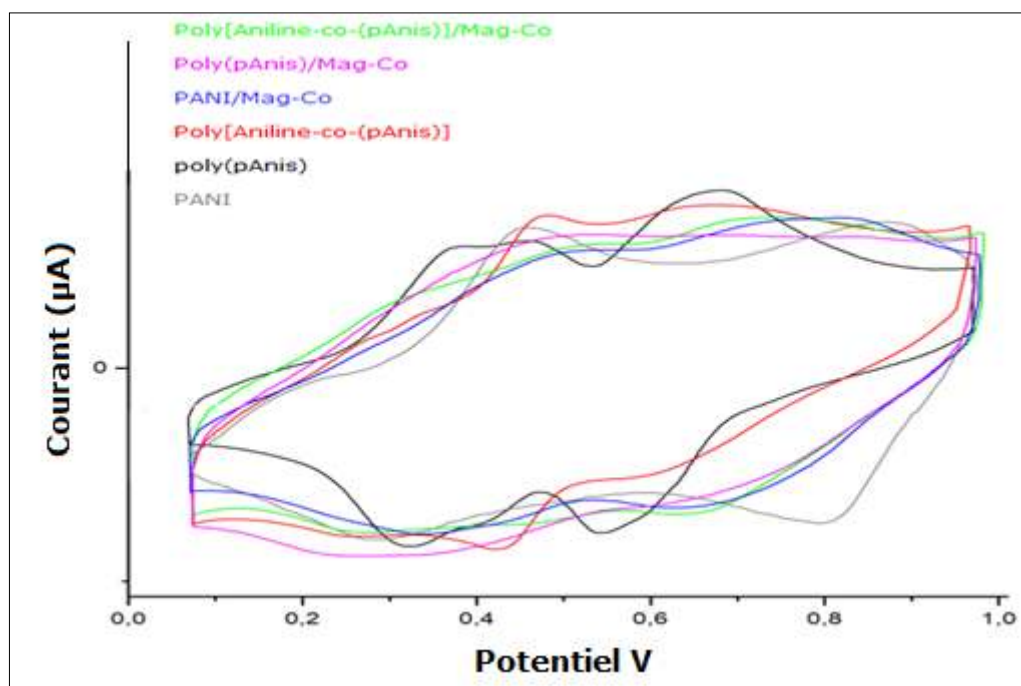
D'autre part les thermogrammes des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co montrent également trois phases de dégradation, **a)** Elimination du solvants ou des anions du dopant et des molécules d'eaux constitutives de la Mag-Co **b)** la décomposition ou la dépolymérisation des chaînes du polymère, **c)** la carbonisation du polymère [17], le tableau ci-dessous regroupe les valeurs de ces températures.

**Tableau 5.7** Valeurs des températures de dégradation thermique du PANI/Mag-Co(0.5g), Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly(Aniline-co-pAnis)/Mag-Co.

Échantillons	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape
PANI/Mag Co (0.5g)	25°C-125°C (2.08%)	125°C-588°C (20.77%)	588°C-900°C (4.17%)
Poly(pAnis)/Mag-Co	25°C-120°C (1.99%)	120°C-582°C (14.81%)	582°C-900°C (6.69%)
Poly(Aniline-co-pAnis)/Mag-Co	25°C-119°C (1.97%)	119°C-585°C (16.87%)	585°C-900°C (6.09%)

D'après ces résultats on peut noter que la montmorillonite (Mag/Co) est très stable thermiquement, de ce fait les nanocomposites intercalés sont plus stables que les homopolymères et les copolymères purs, et les pertes de masses des homopolymère/Mag-Co (ou) copolymères/Mag-Co sont moindres.

### 5.3.5. Analyse par voltamétrie cyclique "CV"



**Figure 5.6** Voltammogrammes cycliques du PANI, poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co déposés sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M.

Les réponses voltamétrique du PANI, Poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co sont illustrées dans la Figure 5.6.

Le voltagramme cyclique du poly(pAnis) comporte trois pics Red/Ox (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**):(0.37/0.31V) avec ( $\Delta E_p = 0.34V$ ), (**A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>**):(0.46/0.40 V) avec ( $\Delta E_p = 0.43V$ ), et (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**):(0.67/0.54 V) avec ( $\Delta E_p = 0.13V$ ). Le premier pic correspond à la transition Red/Ox du Poly(pAnis) de l'état Leucoemeraldine base au sel Emeraldine. Le second pic est relatif aux produits intermédiaires hydroquinones/benzoquinones résultants des réactions d'oxydation et le dernier pic Red/Ox est assigné à la transition Red/Ox du poly(pAnis) du sel Emeraldine vers la Pernigraniline base [18,19].

Dans le cas du PANI on observe deux larges couples Red/Ox électroactifs les maximums de la première pair Red/Ox (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**) se situent à (0.46/0.28V) avec une différence de potentiel ( $\Delta E_p = 0.18V$ ), alors que la deuxième paire Red/Ox (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**) est centrée à (0,87/0,81V) avec ( $\Delta E_p = 0.06V$ ). D'après la littérature, le premier processus correspond à la transition réversible entre la leucoemeraldine base (forme réduite du PANI) et le sel éméraldine (forme semi-oxydée du polymère) [20], tandis que le second est attribué à la transition réversible entre le sel éméraldine et la pernigraniline base (forme complètement oxydée du PANI) [21].

D'autre part pour le Poly[Aniline-co-(pAnis)], trois contributions ont été distinguées (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**) à 0.32/0.26V ( $\Delta E_p = 0.06V$ ), (**A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>**) 0.48/0.42V ( $\Delta E_p = 0.06V$ ) et (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**) à 0.66/0.60V ( $\Delta E_p = 0.06V$ ), ces faibles valeurs de  $\Delta E_p$  par rapport à celles des homopolymères sont dues à l'asymétrie et à la structure plus hétérogène du copolymère montrant différentes combinaisons possibles de cycles non substitués et substitués avec  $-OCH_3$

Pour le cas des nanocomposites: la réponse électrochimique du Poly(pAnis)/Mag-Co ne comporte que deux pics (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**):(0.48/0.30V) ( $\Delta E_p=0.18\text{mV}$ ) et (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**):(0.48/0.62V) ( $\Delta E_p=0.14\text{mV}$ ) ceci est dû à une simple intercalation du polymère dans l'espace interlamellaire.

D'autre part, pour la PANI/Mag-Co on observe deux larges couples Red/Ox se situant à (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**):(0.50/0.34V) avec ( $\Delta E_p=0.16\text{mV}$ ), et (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**): (0.84/0.66V) avec ( $\Delta E_p=0.18\text{mV}$ ). D'après la littérature, le premier processus correspond à la transition réversible entre la leucoéméraldine base(forme réduite du PANI) et le sel éméraldine (forme semi-oxydée du polymère) [20], tandis que le second est attribué à la transition réversible entre le sel éméraldine et la pernigraniline base (forme complètement oxydée du PANI) [20].

Pour le Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, le voltagramme cyclique est presque similaire à celui du copolymère comportant trois pics Red/Ox (**A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>**): (0.32/0.26V) ( $\Delta E_p=0.06\text{V}$ ), (**A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>**):(0.49/0.43V) ( $\Delta E_p=0.06\text{V}$ ) et (**A<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>**):(0.68/0.60V) ( $\Delta E_p=0.08\text{V}$ ) respectivement.

Les paramètres électrochimiques des polymères et des nanocomposites obtenus à partir des tests électrochimiques sont résumés dans le tableau 5.8 ci-dessous:

**Tableau 5.8** Paramètres électrochimiques du PANI, Poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites, PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co déposées sur une électrode de carbone graphite dans une solution HClO<sub>4</sub> 1 M.

Echantillons Potentiel /V	Poly (pAnis)	Poly (Aniline- co-pAnis)	PANI	Poly (pAnis)/ Mag-Co	Poly (Aniline-co- pAnis)/Mag -Co	PANI/Mag -Co
A <sub>1</sub> /C <sub>1</sub>	(0.37/0.31)V	(0.32/0.26)V	(0.46/0.28)V	(0.48/0.30)V	(0.32/0.26)V	(0.50/0.34)V
E <sub>1/2</sub>	0.34	0.29	0.37	0.39	0.29	0.42
ΔE <sub>p</sub>	0.06mV	0.06 mV	0.18 mV	0.18 mV	0.06 mV	0.16 mV
A <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	(0.46/0.40)v	(0.48/0.42)V	//	//	(0.49/0.43)V	//
E <sub>1/2</sub>	0.43	0.45	//	//	0.46	//
ΔE <sub>p</sub>	0.06mV	0.06 mV	//	//	0.06 mV	//
A <sub>3</sub> /C <sub>3</sub>	(0.67/0.54)V	(0.66/0.60)V	(0.87/0.81)V	(0.48/0.62)V	(0.68/0.60)V	(0.84/0.66)V
E <sub>1/2</sub>	0.605	0.63	0.84	0.55	0.64	0.75
ΔE <sub>p</sub>	0.13mV	0.06mV	0.06 mV	0.14 mV	0.08 mV	0.18 mV

### 5.3.6. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X "XRF"

Les compositions chimiques des renforts Mag-Na et Mag-Co sont illustrées dans le tableau 5.9 ci-dessous:

**Tableau 5.9** Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de la Mag/Brute, Mag-Na et Mag-Co.

Compositions % en poids	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	CoO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	OMC*
Maghnite Brute	29.40	65.51	1.84	0.01	0.35	0.01	1.69	1.04	0.16	//
Mag-Na	33.29	59.35	2.05	0.01	2.68	00	1.03	1.48	0.11	//
Mag-Co	31.20	57.84	1.24	0.01	0.03	0.97	0.64	0.82	0.89	6.38

D'après les résultats de la fluorescence X, nous pouvons constater que:

**Mag-Na:**

- Une augmentation du taux de  $\text{Na}_2\text{O}$ , qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de l'argile et l'ion sodium du sel ( $\text{NaCl}$ ).
- Une diminution de la teneur en  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  qui est due à l'échange de ces cations par le cation de sodium ce qui prouve qu'un bon échange cationique est réalisé dans la solution.

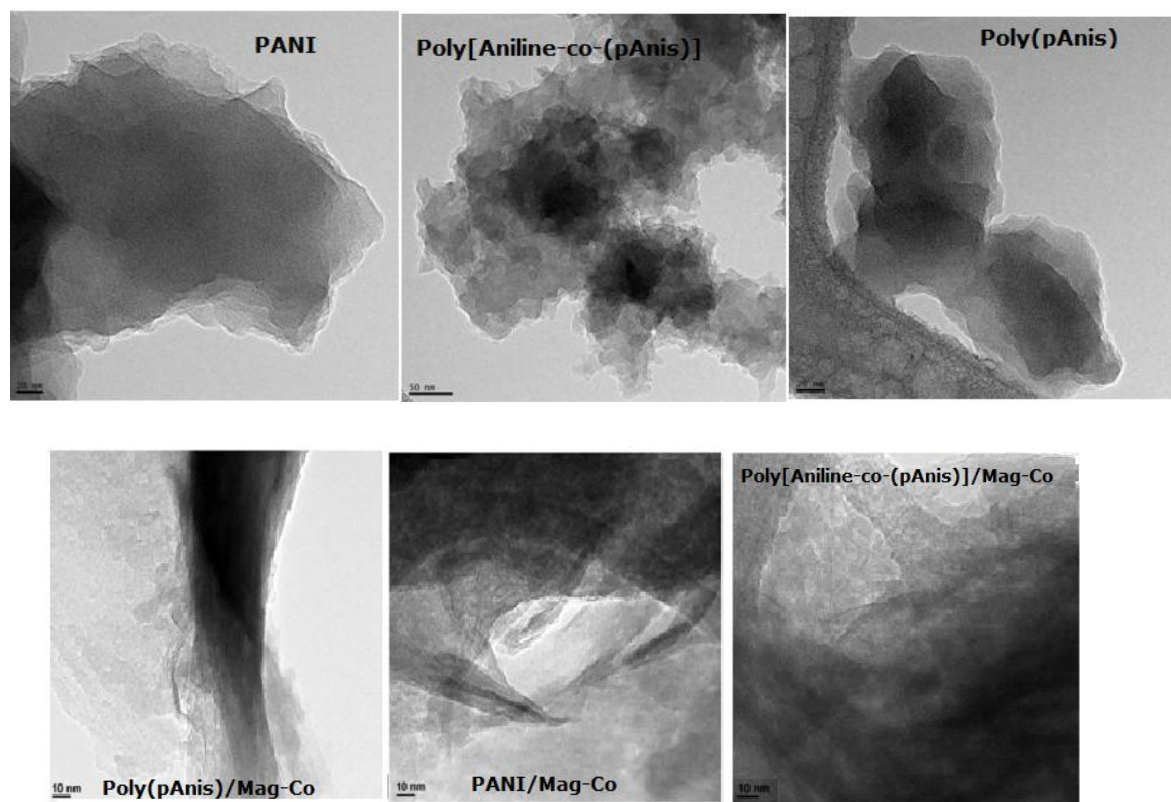
**Mag-Co:**

- Une augmentation du taux de  $\text{CoO}$ , qui fait preuve d'un échange ionique entre les ions de la Maghnite et l'ion cobalt issu de sel  $\text{CoSO}_4$ .
- Une diminution remarquable du taux de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  qui est due à l'échange de ces cations par le cation de Cobalt ce qui prouve qu'un bon échange cationique est réalisé dans la solution.

Ces résultats montrent que la modification des argiles a été bien faite.



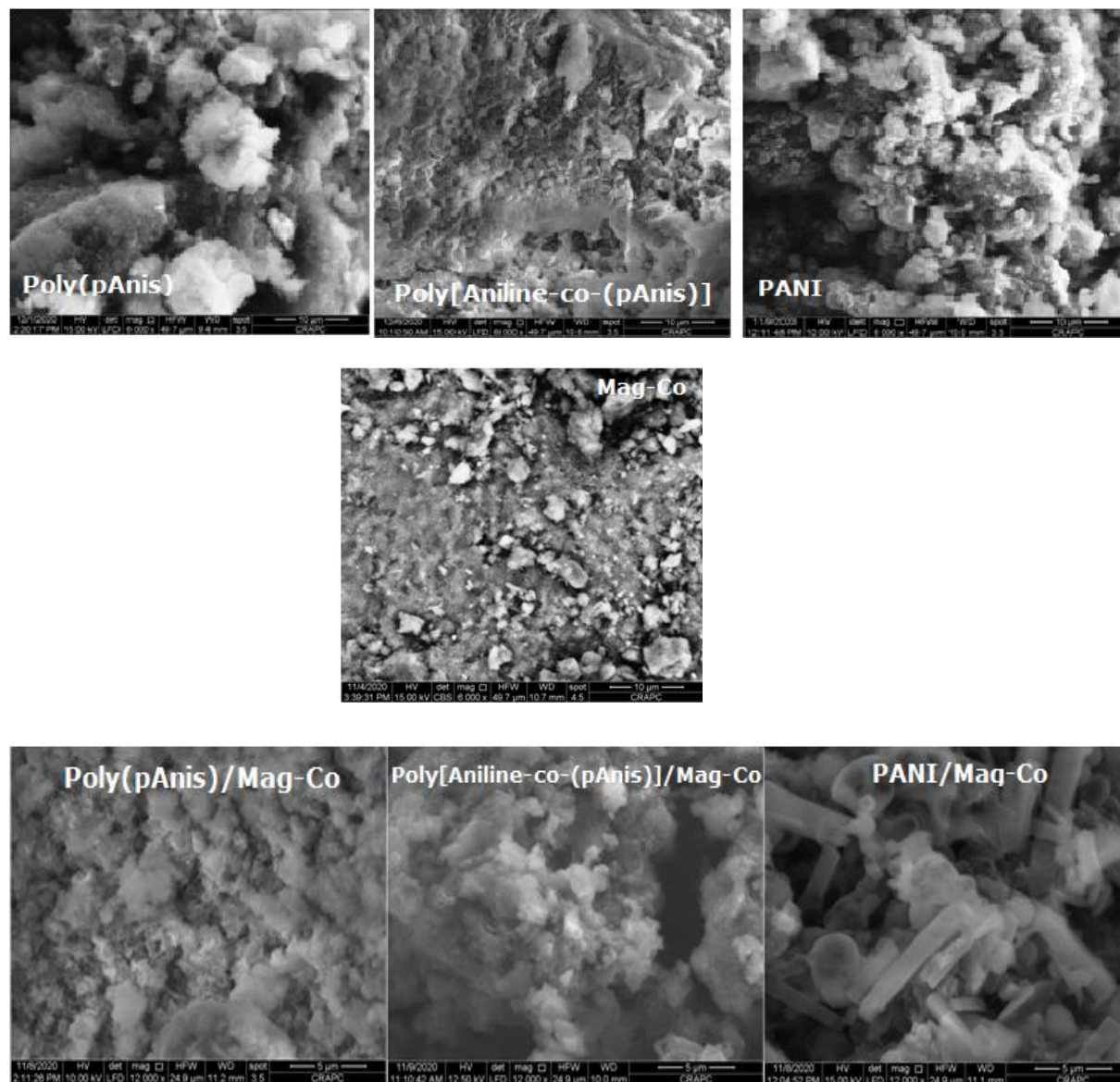
### 5.3.7. Analyse par microscopie électronique à transmission "MET"



**Figure 5.7** Images MET du PANI, Poly(pAnis), Poly[Aniline-co-(pAnis)] et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co.

Dans la Figure 5.7. on peut observer la formation d'un film homogène des particules de polymère avec une structure plus fibreuse est associée aux nanocomposites [22]. Ce qui montre bien les couches d'argiles entre lesquels les chaînes polymères et de copolymère sont intercalées.

### 5.3.8. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"



**Figure 5.8** Images MEB de la Mag,Co, PANI, Poly(pAnis) et des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co.

D'après les images micrographiques MEB des nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co, Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, On peut noter que la surface des nanocomposites possèdent une bonne

morphologie uniforme. Cet uniformément de couche bien défini formée à la surface des échantillons, ce qui confirme la bonne dispersion homogène la matrice polymère dans l'espace interplanaire de l'argile.

## 5.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous intéressons à synthétiser les nanocomposites PANI/Mag-Co, Poly(pAnis)/Mag-Co et Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co, en utilisant la Mag-Co comme renfort avec les matrices polymères qui sont à base d'Aniline et /ou p-Anisidine, par la méthode de polymérisation oxydative in-situ.

Le PANI/Mag-Co présente un rendement plus important que celui du Poly(pAnis)/Mag-Co d'où le rendement de ce dernier peut être amélioré par la copolymérisation de ces deux monomères.

Les résultats des méthodes spectroscopiques telles que le FT-IR, l'UV-vis, la DRX et l'ATG ont démontrés la réussite de la polymérisation des monomères dans les galeries de la Maghnite ce qui a créé une forte interaction entre le polymère et le renfort entraînant une augmentation de la stabilité des nanocomposites, ceci a été confirmé par l'analyse thermique (ATG).

Ces techniques ont révélé l'efficacité de la formation /cristallisation/ fixation des polymères à l'intérieur du renfort qui augmente de manière significative dans l'ordre Poly(pAnis)/Mag-Co < Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co < PANI/Mag-Co, ce qui a été raisonnablement expliqué par l'effets stériques et/ou de charge des électrons donneurs des substituant (para)  $-OCH_3$

Des tests électrochimiques, optiques et de conductivité électrique montrent que la présence des substituants  $-OCH_3$  dans les polymères dérivés de (PANI) affecte de manière remarquable les propriétés des nanocomposites. En combinant des unités substituées et non substituées dans les chaînes de copolymères, le nanocomposite de Poly[Aniline-co-(pAnis)]/Mag-Co présente, une bande interdite inférieure, une conductivité plus élevée et une électroactivité plus riche que le PANI/Mag-Co.

**References bibliographiques**

- [1] P. S. Khiew, N. M. Huang, S. Radiman, M. S. Ahmad, Synthesis and characterization of conducting polyaniline-coated cadmium sulphide nanocomposites in reverse micro-emulsion, *Mater. Lett.* 58(2004)516-521.
- [2] K. Samrana, A. Shahzada, P. Jiri, P. Josef, M.J. Yogesh. *J. Materials Science.* 47 (2012) 420-428.
- [3] Q. Yang, Y. Zhang, H. Li, Y. Zhang, M. Liu, J. Luo, L. Tan, H. Tang, S. Yao . *Talanta.* 81 (2010) 664-672.
- [4] A. I. Kuestan, Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S2668-S2674.
- [5] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, *Colloid Polym Sci* 2020, 298, 1455.
- [6] F. Z. Hammadi, M. S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef, *J Inorg Organomet Polym Mater* 2020.
- [7] R. Limary, S. Swinnea, P. F.Green, *Macromolecules* 2000, 33, 5227.
- [8] H. Soltani, A. Belmokhtar, F. Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem, K. Bachari, *J Inorg Organomet Polym Mater* 2019, 29, 841.
- [9] B. Qiu, Z. Li, X. Wang, X. Li, J. Zhang, Exploration on the microwave assisted synthesis and formation mechanism of polyaniline nanostructures synthesized in different hydrochloric acid concentrations, *J.Polym.Sci.APolym.Chem.* 55 (2017) 3357-3369.
- [10] M. Alam, A. A. Ansari, M. R. Shaik, N. M. Alandis, Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Tin oxide nanocomposite, *Arabian J. Chem.* 6(2013) 341-345.
- [11] P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005), 1822-1828.
- [12] N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F. Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polymer Composites*, 1–11.2021.

- [13] M. A. Bekhti, M. S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Polym Compos 2020, 1. 10.1002/pc.25812.
- [14] M. S. Belardja, H. Djelad, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, Colloid Polym Sci 2020, 298, 1455.
- [15] F. Z. Hammadi, M. S. Belardja, M. Lafjah, A. Benyoucef, J Inorg Organomet Polym Mater 2020.10904-020-01730-3.
- [16] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, Polym Compos 2017, 38, 254.
- [17] C.B. Hu, Y. Li, Y. Z. Kong, Y. S. Ding, Preparation of poly(otoluidine)/nanoZnO/ epoxy composite coating and evaluation of its corrosion resistance properties, Synth. Met.214(2016)62-70.
- [18] E. P. Koval'chuk, N. V. Stratan, O. V. Reshetnyak, J. Błażejowski, M. S. Whittingham, Solid State Ionics 2001, 141-142, 217.
- [19] W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, Faraday Trans 1986, 1, 2385.
- [20] Y. G. Wang, H. Q. Li, Y. Y. Xia, Ordered whisker-like polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance, Adv.Mater.18(2006)2619-2623.
- [21] C. C. Hu, C. H. Chu, Electrochemical and textural characterization of iridium doped polyaniline films for electrochemical capacitors, Mater. Chem.Phys.65(2000) 329-338.
- [22] I. Radja. Synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support, thèse de doctorat de l'Université Mustapha Stambouli. Mascara (2016).

*CONCLUSION*

*GÉNÉRALE*





### CONCLUSION GENERALE

Depuis la découverte de la haute conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977, des groupes de chimistes à travers le monde ont développé de nombreuses autres structures de polymères  $\pi$ -conjugués. Ce projet actuel s'inscrit dans cet héritage tout comme de nombreux autres matériaux organiques.

Le travail de cette thèse avait comme principaux objectifs de synthétiser des composites à matrices d'Aniline et/ou pAnisidine par polymérisation oxydative in-situ de chacun de ces monomères (Aniline, p-Anisidine) dans quatre types de renforts Mag-Cu, Mag-Na, Mag-(CTAB) et Mag-Co en utilisant l'acide perchlorique comme dopant en présence du persulfate d'ammonium comme oxydant. Et nous avons varié plusieurs paramètres tel que la nature de la matrice, du renfort et la quantité de ce dernier.

Les résultats des méthodes spectroscopiques; DRX, FT-IR, UV-Visible et ATG ont démontré le succès de la polymérisation des monomères sur les différents renforts utilisés. Ces techniques nous ont permis de discerner des interactions fortes et efficaces entre les groupes ammonium ( $C-N^+ <$ ) des polymères et les renforts formant de véritables nanocomposites Polymères/Mag ayant une bonne stabilité. En outre, ces techniques ont révélées que l'efficacité de la formation/ cristallisation/ fixation du polymère sur les renforts augmente de manière significative dans l'ordre Poly(pAnis)/Mag < poly(Aniline-co-pAnis)/Mag < PANI/Mag, ce qui a été raisonnablement expliqué par l'effet stérique et/ou de charge des substituants (para)  $-OCH_3$  donateurs d'électrons. Des tests optiques, de conductivité et électrochimiques montrent que la présence de substituant  $-OCH_3$  dans les polymères dérivés de (PANI) affecte de manière remarquable les propriétés des nanocomposites. En combinant des unités substituées et non substituées dans les chaînes de copolymères, les nanocomposites hybrides présentent, une bande



interdite inférieure, une conductivité supérieure et une électroactivité plus riche que le nanocomposite du Poly(pAnis), ainsi qu'un rendement de polymérisation intermédiaire.

D'après les techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation des échantillons préparés, une bonne réponse électrochimique a été obtenue pour les nanocomposites, les processus redox observés indiquent que les réactions de polymérisation produisent des composés électroactifs.

On conclue que la structure du nanocomposite est intimement reliée d'abord à la nature et la quantité du renfort utilisé ainsi que le monomère, ainsi que l'hybridation des nanomatériaux constitue une approche intéressante pour stimuler et développer de nouvelles propriétés et applications. Il a été démontré que l'activation du renfort ainsi que la substitution des chaînes polymères être une approche efficace pour adapter les propriétés des nanocomposites dérivés de (PANI).

### Perspectives

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de:

- Suivre l'effet de l'environnement sur les matériaux synthétisés au cours de leurs utilisations.
- Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'étendre le champ d'application de ces matériaux hybrides ( les batteries rechargeables, ajouts dans les peintures anticorrosion, les transistors, les capteurs biologiques, chimiques et environnementaux...).
- Suivre l'effet de l'environnement au cours du temps sur le comportement thermique, électrique et morphologique des matériaux synthétisés.
- Synthétiser ces produits par d'autres renforts ( Charbon actif, Zeolites) .

.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé des nanocomposites à matrice (Aniline et/ou p-Anisidine) par polymérisation chimique oxydative in-situ, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant avec une fraction monomère : oxydant égale à 1. En premier on a synthétisé des nanocomposites Polymère/Mag-Cu à base de "p-Anisidine". En second nous avons synthétisé des nanocomposites Polymère/Mag-(CTAB) et Polymère/Mag-Na, une étude comparative entre ces deux types de nanocomposite a été effectuée, finalement et à fin d'étudier l'influence du cation échangeur sur les propriétés des nanocomposites, une autre série d'homopolymères et de copolymères à base d'aniline et/ou/ p-Anisidine a été synthétisée, cette fois ci en utilisant la Mag-Co comme renfort. Les produits résultants ont été caractérisés par UV-visible (UV-vis), (FT-IR), (DRX), (XPS), (ATG), (MET) ,Les réponses électrochimiques ont été étudiées par la voltamétrie cyclique (CV). Les analyses UV-vis et FT-IR montrent une forte interaction entre les renforts utilisés et les matrices polymères ce qui augmente leur stabilité, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG) qui montre que la stabilité thermique des nanocomposites (polymère/Mag-Cu, polymère/Mag-(CTAB) et polymère/Mag-Co) est plus élevée que celle des polymères purs. La présence des substituant  $-OCH_3$  donneurs d'électrons en position para s'est avérée entraver cette réaction et/ou retarder la polymérisation, diminuant la cristallinité du polymère. Cependant, les propriétés électroactives et les propriétés optiques ont été affectées. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites présente des processus redox indiquant que la polymérisation a produit des nanocomposites électroactifs.

**Mots-clés** : Nanomatériaux hybrides, Nanocomposites, Nanoparticules, polymères conducteurs, polymérisation, Aniline, Aniline substituée, Mag-(CTAB), ,Mag-Cu, Mag-Cu, Propriétés électrochimiques.

### Abstract

In this work , we have synthesized the nanocomposites with matrix (aniline and /or p-Anisidine) by in situ chemical polymerization, using ammonium persulfate as oxidant with a monomer: oxidant fraction equal to 1. using an inorganic support as reinforcement. Firstly the nanocomposites were prepared by using Mag-Cu and P-Anisidine as monomer. Secondly we have synthesized Polymer/Mag-(CTAB) and Polymer/Mag-Na nanocomposites, a comparative study between these two types of nanocomposite was carried out. Finally and in order to study the influence of the exchanger cation on the properties of nanocomposites, another series of homopolymers and copolymers based on aniline and/or p-Anisidine was synthesized, this time using Mag-Co as reinforcement. The resulting products were characterized by (XRD); (FT-IR); (UV-vis), (TGA), (XPS), (TEM), (SEM); The electrochemical response was studied by cyclic voltammetry (CV). The UV-Vis and FT-IR analyzes show a strong interaction between the reinforcements used and the polymer matrices, which increases their stability, this is confirmed by thermal analysis (TGA) which shows that the thermal stability of the nanocomposite polymer/Mag-(CTAB) ,polymer/ Mag-Cu and polymer/ Mag-Co is higher than that of pure polymers. The presence of the substituents  $-OCH_3$  has been found to hinder this reaction and/or retard polymerization, decreasing the crystallinity content of the polymer. However the electroactive and optical properties have been affected. Moreover, the electrochemical behavior of the nanocomposites has redox processes indicating that the polymerization on the nanoparticles Mag-(CTAB), Mag-Cu et Mag-Co produces electroactive polymers.

### Keywords

Hybrid Nanomaterials, Nanocomposites, nanoparticles, conductive polymers, polymerization, Aniline, Substituted Aniline, reinforcement, Mag-(CTAB), ,Mag-Cu, Mag-Cu, Electrochemical properties.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بتركيب مجموعة من المواد الهجينة ذات الحجم النانوميترى (Nanocomposites) بتركيبية اساسية من المبلمرات الانيلين و\ او\ بارا انيزيدين (Aniline et / ou p-Anisidine) عن طريق البلمرة الكيميائية و ذلك باستعمال كيريتات الامونيوم كمؤكسد حيث يكون الكسر المولي (Monomère) / مؤكسد = 1. اولا قمنا بتحضير مركبات نانوكومبوزيت (Polymère / Mag-Cu) باستعمال معزز يسمى الماغنيث / نحاس (نوع من الطين في الجزائر) , ثانيا تم تصنيع مواد هجينة اخرى ذات الحجم النانوميترى, Polymère/Mag-Na, Polymère/Mag-(CTAB) باستعمال المعزز ماغنيت (CBAT) و ماغنيت (Na) و تم إجراء دراسة مقارنة بين هذين النوعين من المواد الهجينة المحضرة. أخيراً ولدراسة تأثير الكاتيون المستبدل في الماغنيث على خصائص هذه المواد الهجينة ،تم تحضير سلسلة أخرى باستعمال نوع اخر من الماغنيث (Co) كمعزز. تم تحليل المواد الناتجة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة (DRX) التحليل الطيفي للأشعة الحمراء (FT-IR), الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis), التحليل الحراري (ATG), المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM), المسح المجهر الإلكتروني (MEB) تمت دراسة الاستجابات الكهروكيميائية (CV). بواسطة قياس الجهد الدوري. تظهر التحاليل تفاعلا قويا بين المعززات المستخدمة و مصفوفات البوليمر مما يزيد من ثباتها و هذا ما يؤكد التحليل الحراري الذي اكد لنا بان المواد الهجينة ذات الحجم النانوميترى (Nanocomposites) بانواعها الثلاث اكثر استقرارا من البوليميرات وحدها. تم العثور على وجود بدائل مانحة للإلكترونات ( $-OCH_3$ ) مما سبب عرقلة التفاعل او تاخير البلمرة ما تسبب في تقليل التبلور في البوليمر (Polymère) و مع ذلك تأثرت الخواص الكهربائية والخصائص البصرية للمواد الهجينة ذات الحجم النانوميترى علاوة على ذلك فان في السلوك الكهروكيميائي لهذه المركبات عمليات يشير الى ان البلمرة على مستوى الماغنيث انتجت مواد هجينة ذات حجم نانوميترى.

## الكلمات الأساسية:

المواد النووية, الهجينة, نانوكومبوزيت, الجسيمات الكهروكيميائية, البلمرة, انيلين, انيلين مستبدلة, ماغنيت, الخصائص الكهروكيميائية.