



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : sciences et génie de l'environnement
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

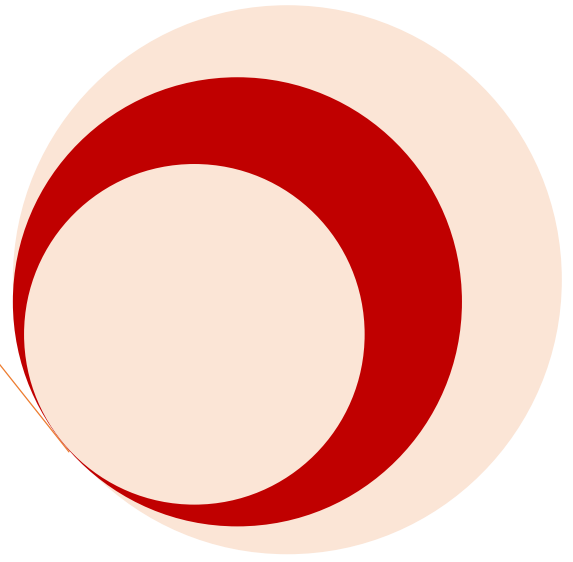
Présenté et soutenu par :
Annad Oum Hani

Le : lundi 8 juillet 2019

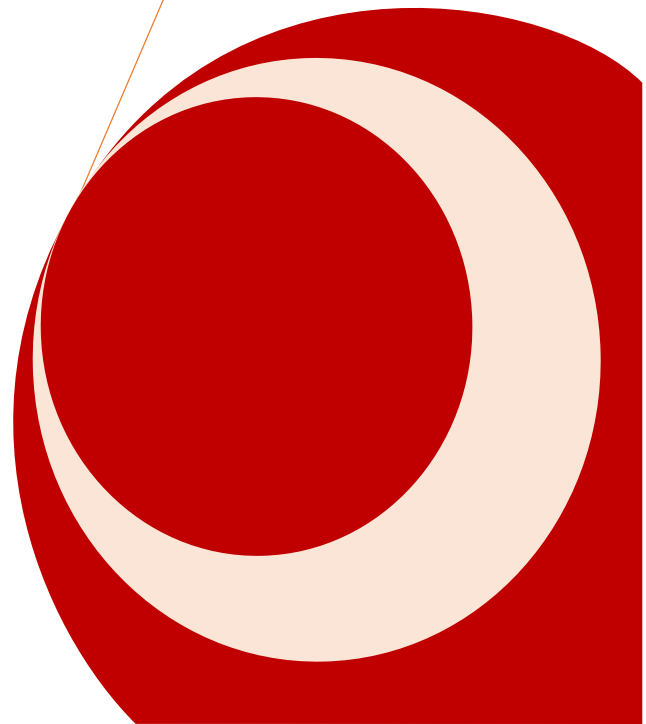
Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel (semi-conducteur)

Jury :

Dr.	Bourmel Chérifa	MCA	Université de Biskra	Président
Dr.	Sakri Adel	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Ghebghoub Fatima	MCB	Université de Biskra	Examineur



Remerciements



Remerciements

Avant tout, je remercie Allah qui m'a aidé et donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

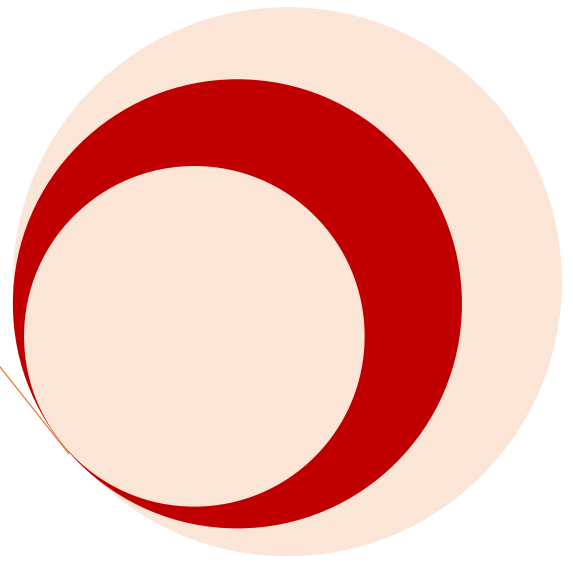
*Mes vifs remerciements vont également à mon encadreur **Dr. Sakri Adel** m'avoir confié ce sujet et dirigé ces travaux pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, son apport scientifique et la confiance totale qu'il m'a accordée durant ces années.*

*Un grand remerciement à ma chère enseignante **M^{me}. Bouremel Chérifaoui** qui m'a beaucoup aidé dans mon travail et pour les efforts extraordinaires afin de nous faire découvrir, ce qui expriment l'amour et la fidélité qu'elle ait envers leur étudiant et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

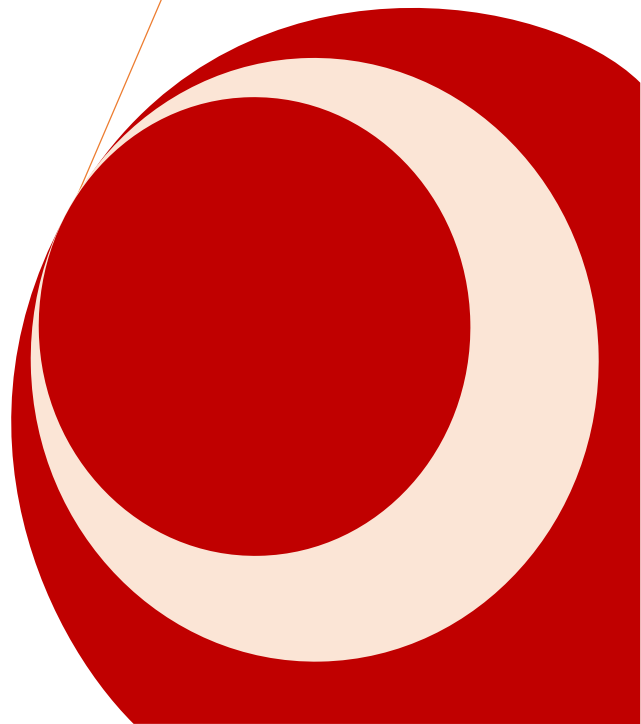
*Je tiens à remercier aussi ma chère **M^{me}. Ghebghoub Fatima** enseignante de l'université de Biskra m'avoir fait examiner ce travail et participé au jury.*

Je tiens à remercier toutes les enseignantes de l'université de Biskra.

*En fin je remercie toute **ma famille** et tous **mes amis** qui m'ont apporté leur aide au cours de mes études.*



Dédicace



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents.

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

*A mes cher frères **T**atal et **I**heb et ma sœur **I**nsaf.*

*A tous la famille **A**nnad et **B**arrir.*

*A tous mes meilleurs amis : **C**hourouk, **H**ana, **F**ati, **A**tlal, **M**adjda, **Y**asmine,*

***A**mina, **L**inda.*



Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figuresi

Liste des tableauxvi

Introduction générale.....2

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I. 1. Introduction5

I. 2. Définition des polymères5

I. 3. Historique des polymères.....5

I. 4. Différentes classes des polymères.....6

I. 4. 1. Classification selon l'origine.....6

I. 4. 2. Classification selon l'architecture.....7

I. 4. 3. Classification selon la structure chimique.....8

I. 4. 4. Classification selon le comportement thermique.....8

I. 4. 5. Classification selon le comportement physique.....9

I. 6. Intérêt des polymères dans notre vie.....10

I. 7. Applications des polymères.....11

Chapitre II : Polymères fonctionnels

II. 1. Introduction.....13

II. 2. Polymères conducteurs.....13

II. 2. 1. Dopage des polymères conducteurs conjugués.....14

II. 2. 1. 1. Théorie des bandes.....15

II. 2. 1. 2. Conduction et mobilité.....16

II. 2. 2. Configurations électroniques.....17

II. 2. 3. Application des polymères semi-conducteurs.....	18
II. 3. Polyaniline parmi les polymères conducteurs électroniques.....	19
II. 3. 1. Définition.....	19
II. 3. 2. Structures électroniques de la polyaniline.....	19
II. 3. 3. Différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....	22
II. 3. 3. 1. Synthèse par voie chimique.....	22
II. 3. 3. 2. Synthèse par voie électrochimique.....	22
II. 3. 4. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	23
II. 3. 5. Mécanisme de dopage de la polyaniline.....	24

Chapitre III : Procédés de synthèse d'un polymère

III. 1. Introduction.....	27
III. 2. Procéder de synthèse d'un polymère.....	27
III. 2. 1. Polymérisation en chaîne.....	27
III. 2. 1. 1. Polymérisation radicalaire.....	28
III. 2. 1. 2. Polymérisation ionique.....	29
III. 2. 1. 2. 1. Polymérisation anionique.....	29
III. 2. 1. 2. 2. Polymérisation cationique.....	30
III. 2. 1. 3. Polymérisation par coordination.....	31
III. 2. 2. Polymérisation par étape (Polycondensation).....	31
III. 2. 2. 1. Réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles.....	32
III. 2. 2. 2. Réaction d'addition sur les carbonyles.....	32
III. 2. 2. 3. Réaction d'addition sur les doubles liaisons	33
III. 2. 3. Techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation).....	33
III. 2. 3. 1. Polycondensation en masse.....	33
III. 2. 3. 2. Polycondensation en suspension et à l'état solide.....	34
III. 2. 3. 3. Polycondensation en solution.....	34

III. 2. 3. 4. Polymérisation interfaciale	34
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel	
IV. 1. Matériels utilisés.....	36
IV. 2. Protocole expérimental.....	36
IV. 2. 1. Préparation des solutions.....	36
IV. 2. 1. 1. Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4)	36
IV. 2. 1. 2. Solution de persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$	36
IV. 2. 1. 3. Solution d'aniline (C_6H_7N)	37
IV. 2. 2. Synthèse d'une Polyaniline.....	37
IV. 2. 2. 1. Filtration sous vide.....	39
IV. 2. 2. 2. Séchage.....	39
IV. 2. 3. Dopage d'une polyaniline.....	40
IV. 2. 3. 1. Calcule le taux de PZT ajouté.....	41
IV. 3. Caractérisation.....	42
IV. 3. 1. Etude structural.....	42
IV. 3. 1. 1. Spectrophotométrie IR.....	42
IV. 3. 2. Etude électrique.....	43
IV. 3. 2. 1. Polarisation.....	43
IV. 3. 2. 2. Mesure la résistance électrique.....	43
IV. 3. 3. Calcule de la résistance et la conductivité électrique.....	44
IV. 3. 3. 1. Loi d'ohm.....	44
IV. 3. 3. 2. La résistivité.....	44
IV. 3. 3. 3. La conductivité.....	44

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Etude structural.....	47
V. 1. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	47
V. 2. Etude des propriétés électriques.....	49
V. 2. 1. Avant la polarisation.....	49
V. 2. 2. Après la polarisation.....	50
V. 3. Calcule de rendement de polyaniline dopé et non dopé.....	54
Conclusion générale.....	57
Références bibliographiques.....	59
Résumé	



*Liste des
figures*

Liste des figures

Figure I. 1 :	Modèle schématique de la synthèse d'un polymère	5
Figure I. 2 :	Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia	8
Figure I. 3 :	Principaux groupes des polymères	9
Figure I. 4 :	Formation d'un polymère	10
Figure I. 5 :	Quelque Applications des polymères	11
Figure II. 1 :	Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur	16
Figure II. 2 :	Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs	17
Figure II. 3 :	Représentation des orbitales π et σ d'une molécule éthylène	18
Figure II. 4 :	Schéma de la polyaniline	19
Figure II. 5 :	Structures électroniques de la polyaniline : (a) la leucoéméraldine, (b) l'éméraldine-basique, (c) l'éméraldine-sel, (d) et la pernigraniline	20
Figure II. 6 :	Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme éméraldine basique	21
Figure II. 7 :	Couleur de la polyaniline associée aux différents degrés d'oxydation et de protonation	21
Figure II. 8 :	Formation du cation radical de l'aniline	23

Figure II.9 :	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline	23
Figure II.10 :	Couplage de deux cations-radicaux	24
Figure II.11 :	Propagation de la chaîne polymère de polyaniline	24
Figure II.12 :	Dopage de la polyaniline	25
Figure III.1 :	Amorçage	28
Figure III.2 :	Propagation	28
Figure III.3 :	Polymérisation radicalaire	29
Figure III.4 :	Polymérisation anionique	30
Figure III.5 :	Polymérisation cationique	30
Figure III.6 :	Réaction d'estérification diacide pour former un ester	32
Figure III.7 :	Réaction d'un déchlorure d'acide sur la diamine	32
Figure III.8 :	Réaction d'addition sur les carbonyles	33
Figure III.9 :	Réaction d'addition sur les doubles liaisons	33
Figure IV.1 :	Préparation la solution de persulfate d'ammonium	37
Figure IV.2 :	Préparation la solution d'aniline.	37
Figure IV.3 :	Montage de synthèse de polyaniline	38
Figure IV.4 :	Polyaniline après changement de couleur	38
Figure IV.5 :	Montage de filtration sous vide	39
Figure IV.6 :	Polyaniline obtenu après la filtration	39
Figure IV.7 :	Etuve	40

Figure IV. 8 :	Polyaniline après le séchage	40
Figure IV. 9 :	Pastilles	40
Figure IV. 10 :	Dopant (PZT)	41
Figure IV. 11 :	Echantillons préparé de polyaniline dopé par le PZT	41
Figure IV. 12 :	Préparation des pastilles de polyaniline avec le KBr	42
Figure IV. 13 :	Appareil d'infrarouge FTIR utilisé	42
Figure IV. 14 :	Polarisation les différents pourcentages.	43
Figure IV. 15 :	Montage de polarisation.	43
Figure IV. 16 :	Mesure la résistance avec un LCR mètre.	43
Figure V. 1 :	Spectre FTIR de Polyaniline	47
Figure V. 2 :	Spectre FTIR de polyaniline dopé par 1% de PZT	48
Figure V. 3 :	Spectre FTIR de polyaniline dopé par 3% de PZT	48
Figure V. 4 :	Spectre FTIR de polyaniline dopé par 5% de PZT	49
Figure V. 5 :	Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT avant la polarisation	50
Figure V. 6 :	Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 7 heures	51
Figure V. 7 :	Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 24 heures	52
Figure V. 8 :	Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé	53

pendant 48 heures

- Figure V.9 :** Variation de la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT et polarisé pendant 48 heures **54**
- Figure V. 10 :** Histogramme de la variation de la masse de polyaniline en fonction de dopage par le PZT **55**
- Figure V. 11 :** Pourcentage de rendement **55**



*Liste des
tableaux*

Liste des tableaux

Tableau II. 1 :	Principales familles de polymères conducteurs	14
Tableau IV. 1 :	Longueur des pastilles	45
Tableau V. 1 :	Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT avant la polarisation	49
Tableau V. 2 :	Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 7 heures	51
Tableau V. 3 :	Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 24 heures	52
Tableau V. 4 :	Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 48 heures	53
Tableau V. 5 :	Masse de polyaniline obtenu avec et sans dopage (après la synthèse et le séchage des échantillons)	54
Tableau V. 6 :	Rendement de polyaniline obtenu avec et sans dopage (après la synthèse et le séchage des échantillons)	55



*Introduction
générale*

Introduction générale

Pour longtemps, le caractère isolant des polymères a limité certaines de leurs applications surtout lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques.

C'est vers la fin des années 1970 que trois grands scientifiques (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000), ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal Cette découverte majeure marqua le début des "métaux synthétiques [1].

Les polymères conducteurs présentent un intérêt grandissant notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons. Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [2].

Un grand nombre de mélanges à base des polymères conducteurs ont été étudiés ces dernières années. Depuis, l'élaboration de polymère conducteur à base de polyaniline (PANI) est intensivement étudiée, grâce à son rendement de synthèse qui est élevé, sa conductivité électrique contrôlable, son comportement électrochimique, et une bonne stabilité thermique et chimique.

La polyaniline peut être obtenue aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à une échelle industrielle car le polymère est déposé sur un substrat conducteur, ce qui ne peut être réalisé que sur un substrat de petite taille. En revanche, la synthèse chimique conduit à un polymère sous forme de poudre, ce qui permet une mise en œuvre dans des électrodes de grandes tailles et rend plus simple le passage à l'échelle industrielle [1].

Par une opération de dopage nous pouvons augmenter leurs valeurs de conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels [3].

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par voie chimique d'un polymère semi-conducteur (polyaniline) et préparé des composites à base de polyaniline dopé par le PZT.

Etude structural des différents composites réalisés a été faite par Infrarouge (FTIR) et l'étude de l'effet de charge (dopant) sur les propriétés électriques a été réalisé par les mesures de la résistance et la conductivité électrique à l'aide d'un LCR mètre.

Ce mémoire comporte cinq chapitres :

Chapitre I : Généralité sur les polymères.

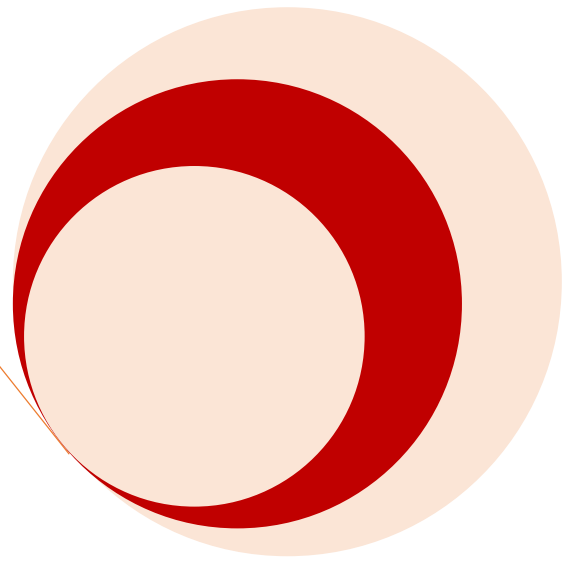
Chapitre II : Polymère fonctionnel.

Chapitre III : Procéder de synthèse d'un polymère.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel.

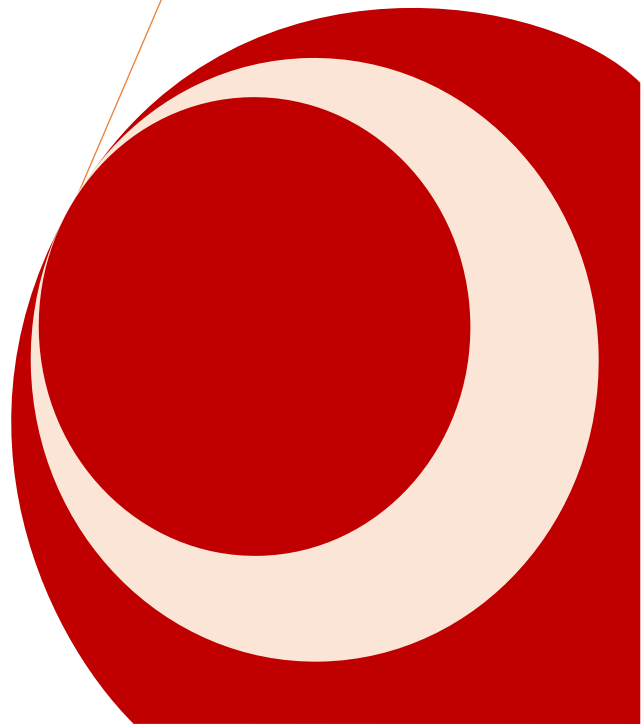
Chapitre V : Résultat et discussion.

En termine par une conclusion générale.



Chapitre I

Généralités sur les polymères



I. Généralités sur les polymères :

I. 1. Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Ce chapitre est pour objet une présentation des principales générales sur les polymères [4].

I. 2. Définition des polymères :

Le mot polymère d'origine Grec polus -méros, est composé de deux mots, « polus » qui veut dire plusieurs et « méros » qui veut dire partie est par définition une macromolécule Organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif.

Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un Copolymère [7].

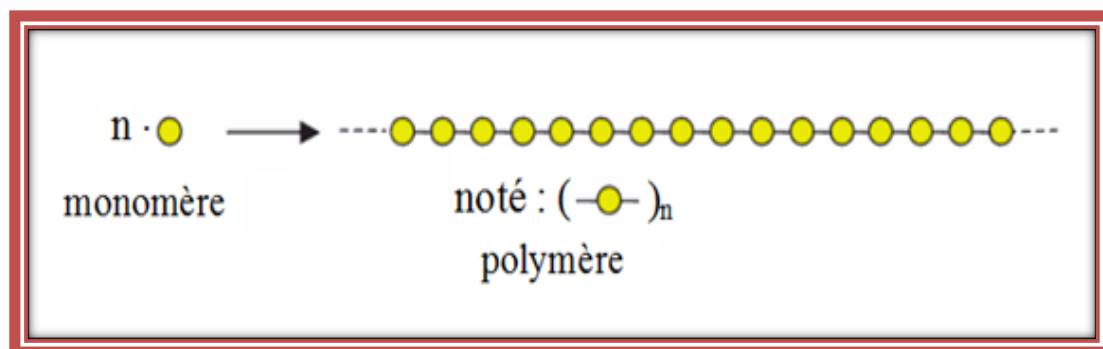


Figure I. 1 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [7].

I. 3. Historique des polymères :

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1832 par Jöns Jacob Berzelius. En 1835, le français Henri Victor Regnault prépare du chlorure de vinyle à partir du dichlore et d'éthylène. Il observe que ce produit en ampoule scellée, se transforme progressivement en une poudre blanche, non cristalline, qu'il n'identifie pas encore comme étant du PVC.

En 1863, un imprimeur américain John Wesley Hyatt et son frère, sont attirés par un concours doté de 10 000 dollars dont le but est de trouver une substance pour remplacer l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Après plusieurs années de tâtonnement, les frères Hyatt inventent le celluloïd en 1870, matière plastique issue d'un mélange à chaud de nitrocellulose et de camphre, plastifiant de la nitrocellulose. En 1897, apparaît la corne artificielle ou galalithe, un mélange caséine - formol.

Le premier polymère entièrement synthétisé date de 1907 ; il est réalisé par Hendricks Baekeland. Cette résine urée-formol est baptisée bakélite. Elle bouleverse alors l'environnement domestique puisqu'on la rencontre dans la poignée de fer à repasser, les coques de téléphone. Puis apparaissent successivement en 1928, le plexiglas ou PMMA, une idée de l'allemand Otto Röhrner, en 1931 le PVC et le polystyrène (PS), en 1935 le polyéthylène (PE) et en 1937 le nylon.

Il faut attendre la fin de la seconde guerre mondiale pour que l'essor des matériaux polymères devienne considérable grâce aux travaux d'Hermann Staudinger, le père de la chimie des macromolécules, de Carothers, puis de Ziegler et Natta.

Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. C'est également à cette époque que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie dans la production des polymères.

En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Aujourd'hui les matériaux polymères se trouvent dans tous les domaines, où ils se substituent aux matériaux usuels des céramistes et des métallurgistes [8].

I. 4. Différentes classes des polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

I. 4. 1. Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- ✚ **Des polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

- ✚ **Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel :**
exemple : méthylcellulose.
- ✚ **Des polymères synthétiques :** ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

I. 4. 2. Classification selon l'architecture :

Selon Tomalia [9], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

- ✚ **Les polymères d'architecture linéaire :** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (vivante depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement difonctionnels).
- ✚ **Les architectures ramifiées :** découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés Aboutit à la troisième famille.

- ✚ **Les polymères réticulés :** ou « crosslinked polymères » Paul Florey a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.
- ✚ **Les polymères dendritiques :** constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry". Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia et Newkome.

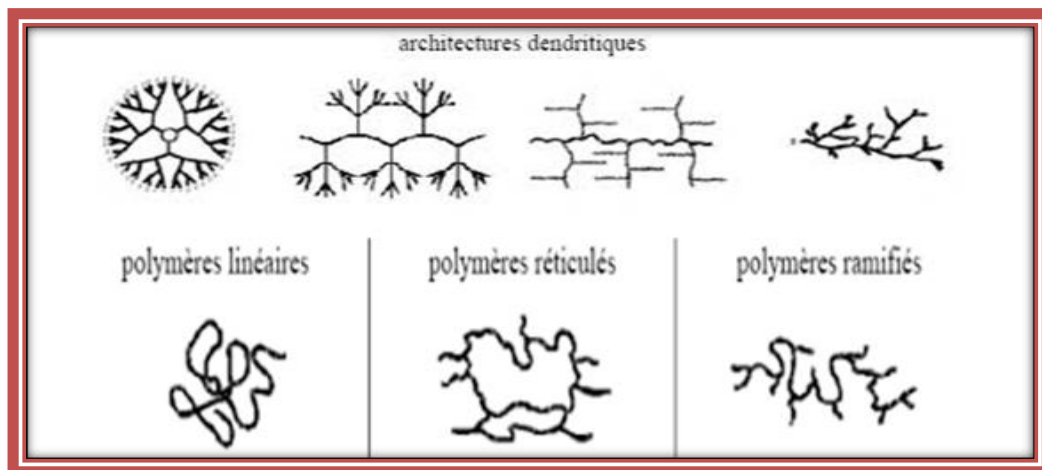


Figure I. 2 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia [9].

I. 4. 3. Classification selon la structure chimique :

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- ✚ **Les homopolymères :** sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.
- ✚ **Les copolymères :** sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I. 4. 4. Classification selon le comportement thermique :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

- ✚ **Les thermoplastiques :** ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors

glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.

- ✚ **Les thermodurcissables** : les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.
- ✚ **Les élastomères** : ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [10].

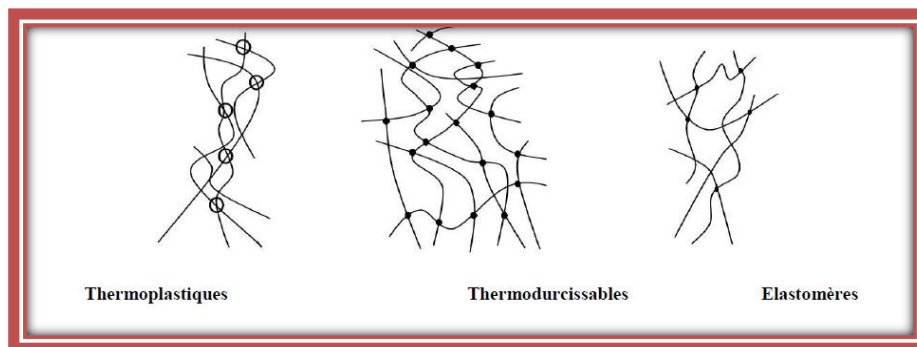


Figure I. 3 : Principaux groupes des polymères [10].

I. 4. 5. Classification selon le comportement physique :

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

- ✚ L'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du

polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

- ✚ L'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- ✚ L'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- ✚ L'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [10].

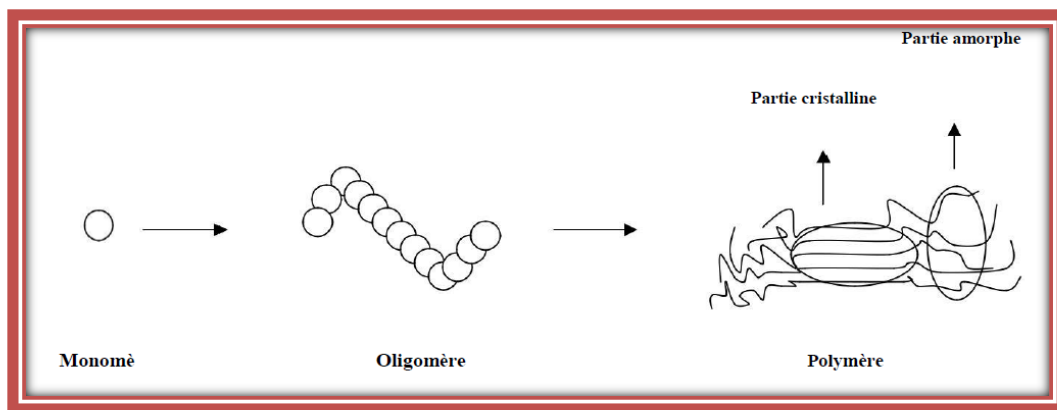


Figure I. 4 : Formation d'un polymère [10].

I. 6. Intérêt des polymères dans notre vie :

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de :

- ✚ Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- ✚ Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- ✚ Abondance et disponibilité à coût réduit.
- ✚ Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- ✚ Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- ✚ Flexibilité et légèreté [7].

I. 7. Applications des polymères :

Les polymères sont fortement utilisés dans :

- ✚ L'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- ✚ Les secteurs du bâtiment.
- ✚ Les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- ✚ L'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture [7].



Figure I. 5 : Quelques Applications des polymères [7].

The background features a decorative graphic consisting of several overlapping circles in shades of red and beige, arranged in a descending sequence from top-right to bottom-right. Two thin, light-brown lines intersect at the top-left corner, forming a large 'V' shape that frames the central text.

Chapitre II
Polymères fonctionnels

II. Polymères fonctionnels :**II. 1. Introduction :**

Parmi les polymères fonctionnels Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly (acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme I_2 ou AsF_5 . La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouvert la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000. Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies, L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [5].

II. 2. Polymères conducteurs :


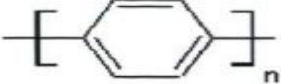
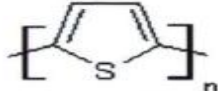
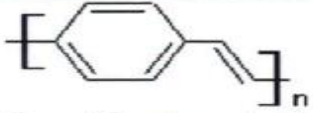
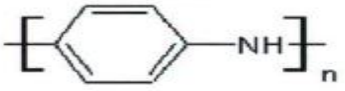
Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère ; soit des ions ou des électrons.

La conductivité des polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés dans la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles. Ces derniers ne seront pas discutés davantage dans ce mémoire.

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Néanmoins, le premier semble peu approprié puisqu'il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres conductrices, etc.). La conductivité provient de la percolation de la phase conductrice, la matrice polymère est isolante. Par conséquent, le terme polymère conducteur électronique (ou polymère conducteur) sera utilisé dans le présent

mémoire pour décrire les polymères conducteurs intrinsèques uniquement. Ces derniers ont la propriété de transporter des charges ; des électrons ou des trous d'électrons. Us possèdent, dans presque tous les cas, une structure π -conjuguée qui consiste en l'alternance de liaisons simples et doubles (système 71-0-31) permettant la délocalisation des électrons le long de la chaîne polymère. Le tableau II.1 présente les principales familles de polymères conducteurs [11].

Tableau II. 1 : Les principales familles de polymères conducteurs [11].

Familles de polymères conducteurs	Exemples
polyéniques	 polyacétylène
aromatiques	 poly(<i>p</i> -phénylène)
aromatiques hétérocycliques	 polythiophène
mixtes	 poly(<i>p</i> -phénylène vinylène)
aromatiques hétéroatomes	 polyaniline

II. 2. 1. Dopage des polymères conducteurs conjugués :

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Cependant, ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leur chaîne, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons π . Ce processus est appelé dopage par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Les techniques de dopage sont diverses : chimique, électronique ou électrochimique. On distingue généralement deux méthodes, le dopage acido-basique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés. Cependant, contrairement aux

semi-conducteurs inorganiques, les mécanismes de transition (métal/isolant) ne sont pas totalement compris [12].

II. 2. 1. 1. Théorie des bandes :

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le modèle de l'électron libre. Plusieurs théories permettent d'expliquer ce comportement des électrons. La plus importante est la théorie des bandes, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux. On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre.

On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche. Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent. Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément, leur densité d'état, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande, elle est nulle entre les bandes. La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la bande de valence la dernière bande contenant des électrons, la bande interdite l'espace entre les bandes et la bande de conduction, la première bande inoccupée. Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau. Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau, un matériau possédant une bande interdite importante sera isolant tant qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit semi-conducteur (il ne laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur [12].

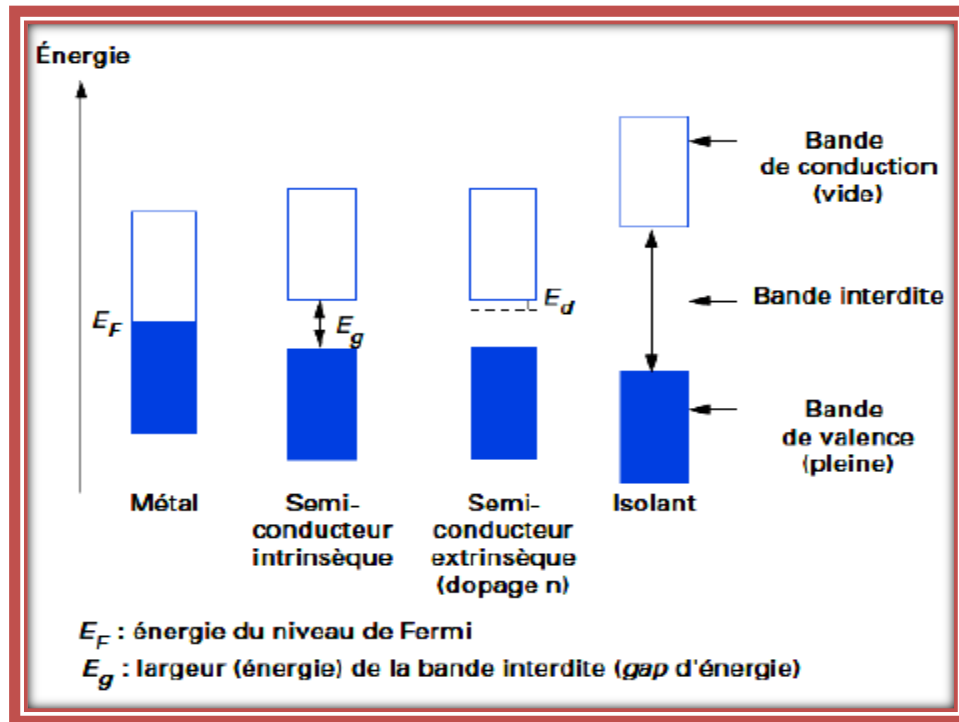


Figure II. 1 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur [12].

II. 2. 1. 2. Conduction et mobilité :

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre 10^{-1} et $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre 10^3 et $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre 10^{-7} et $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et

à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de $S\text{ cm}^{-1}$ [5].

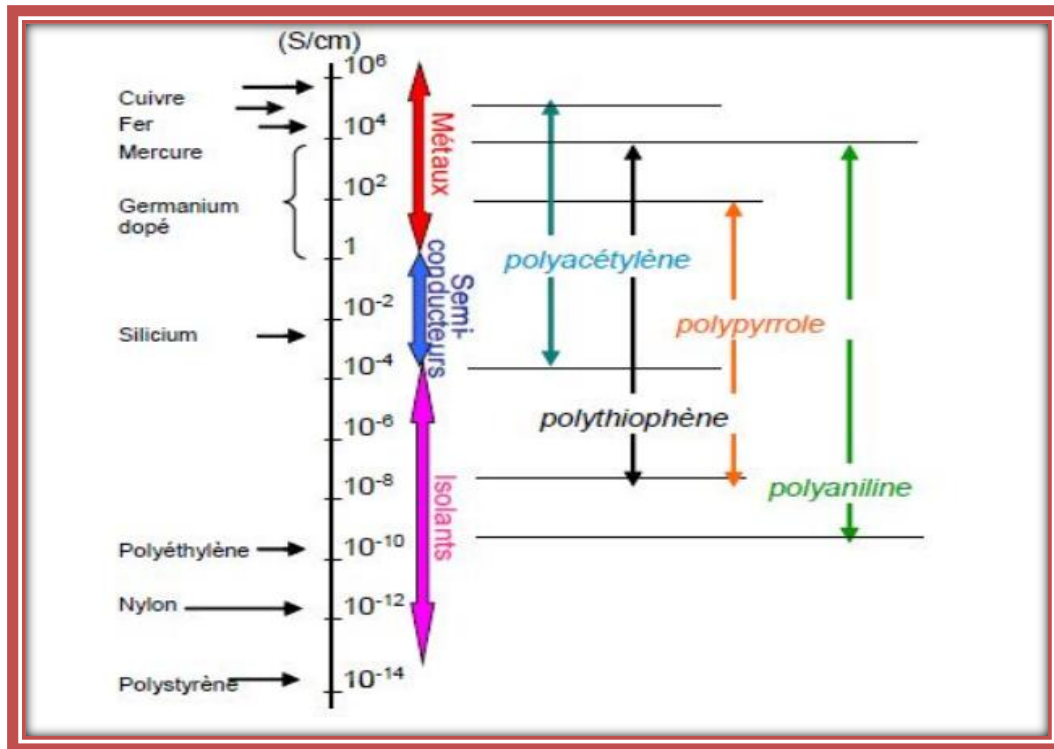


Figure II. 2 : Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [5].

II. 2. 2. Configurations électroniques :

Comme on l'a déjà mentionné, le caractère conducteur d'un polymère conjugué est dû à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p (p_x , p_y , p_z). Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides sp^3 de chaque atome de carbone. Ces liaisons σ assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les électrons ne peuvent pas se déplacer et un matériau possédant ce type de liaison est généralement isolant.

Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit "d'hybridation sp^2 ". Il possède 4 électrons de valence mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence de l'atome de carbone (électron π) se situe sur une orbitale p_z qui pointe perpendiculairement au squelette de la chaîne. Le recouvrement de deux orbitales p_z de deux atomes voisins de carbone doublement liés forme un orbital moléculaire π [1].

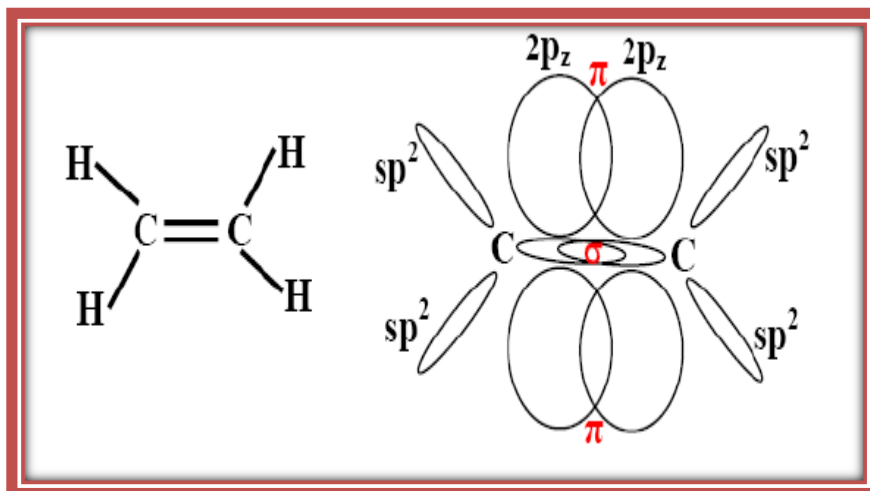


Figure II. 3 : Représentation des orbitales π et σ d'une molécule éthylène [1].

II. 2. 3. Application des polymères semi-conducteurs :

Les polymères semi-conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs, et les propriétés mécaniques des polymères comme la plasticité. Grâce à ces propriétés, les polymères semi-conducteurs sont particulièrement intéressants dans plusieurs domaines d'applications commerciales :

- ✚ Dans l'optoélectronique, les polymères semi-conducteurs sont entrés comme matériaux actifs dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED). Ces diodes peuvent être utilisées dans les dispositifs d'affichage. Elles émettent de la lumière après une excitation électrique.
- ✚ Dans le domaine de l'électronique on trouve des applications des polymères semi-conducteurs dans les transistors organiques.
- ✚ Dans le domaine des capteurs, Les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques. Ils peuvent détecter des molécules

Biologiques, des ions chimiques comme les ions de potassium 49 ou d'argent, 50 des molécules de méthanol ou d'autres liquides ou vapeurs. Ils sont aussi utilisés dans la détection de pH [13].

II. 3. Polyaniline parmi les polymères conducteurs électroniques :

II. 3. 1. Définition :

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

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

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10² S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al [1]

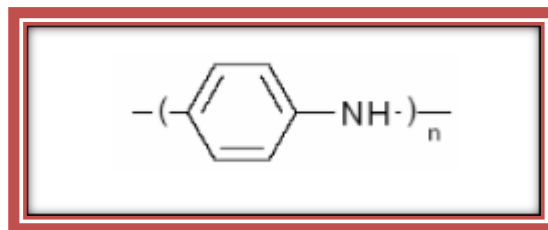


Figure II. 4 : Schéma de la polyaniline [1]

II. 3. 2. Structures électroniques de la polyaniline :

Selon son degré d'oxydation, la polyaniline existe sous différentes formes caractérisées par le rapport amine/imine. Les trois principales formes sont la leucoéméraldine, l'éméraldine et la pernigraniline. La leucoéméraldine est composée d'enchaînement à 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde facilement à l'air. L'éméraldine est constitué à 50% de motifs réduits de type benzène diamine et à 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la polyaniline. La forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine-sel, est obtenue par dopage de type acide de la forme éméraldine basique. Ce dopage est réversible et consiste en la protonation des atomes d'azote des sites

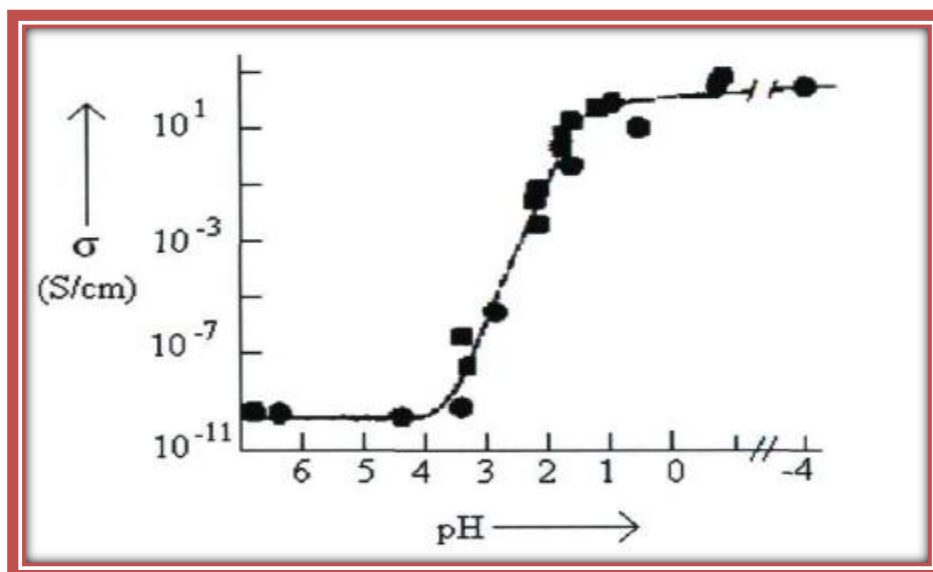


Figure II. 6 : Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme émeraude basique [11].

De plus, selon le degré d'oxydation ou de protonation, la polyaniline présente des propriétés électrochromes très intéressantes

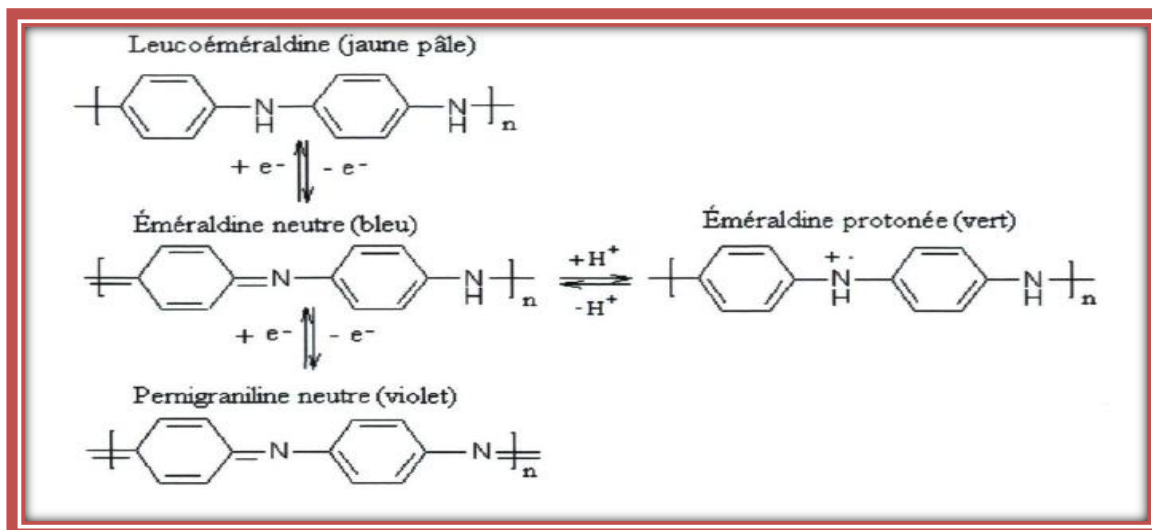


Figure II. 7 : Couleur de la polyaniline associée aux différents degrés d'oxydation et de protonation [11].

Lorsque la polyaniline est sous sa forme complètement réduite, la leucoéméraldine, on observe une bande d'absorption à 3.9 eV (315 nm) correspondant à la transition 71-71* entre l'HOMO et la LUMO. Lors d'un dopage de type p, on observe l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1.5 eV (830 nm) et à 2.7 eV (460 nm). Ces dernières suggèrent la

création de deux nouveaux états dans la bande interdite, Finalement, lorsque le polymère est complètement oxydé, soit sous la forme pernigraniline, on observe une bande d'absorption à 2.2 eV (570 nm) [11].

II. 3. 3. Différentes méthodes de synthèse de la polyaniline :

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère « l'aniline ». Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique.

Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- ✚ La polymérisation par émulsion inverse
- ✚ La polymérisation auto catalytique,
- ✚ La polymérisation enzymatique,
- ✚ La polymérisation photochimique [14].

II. 3. 3. 1. Synthèse par voie chimique :

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans Un milieu acide organique ou aqueux, L'obtention de la polyaniline est influencée par certaines conditions :

- ✚ La température de polymérisation.
- ✚ La nature de l'acide.
- ✚ La nature de l'oxydant.
- ✚ La nature du solvant [14].

II. 3. 3. 2. Synthèse par voie électrochimique :

L'électro polymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la Surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Les synthèses électrochimiques sont Effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules Electrochimiques généralement utilisées sont constituée d'une solution électrolytique Contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (WE) sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence (REF) pour contrôler le potentiel de L'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui Permet le passage du courant.

L'électro polymérisation de l'aniline peut s'effectuer par différentes manières : en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme : nature de l'électrode de travail, nature de l'acide et la nature du solvant [15].

II. 3. 4. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline :

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par Différents auteurs sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une Polycondensation.

La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical Stabilisé par résonance [16].

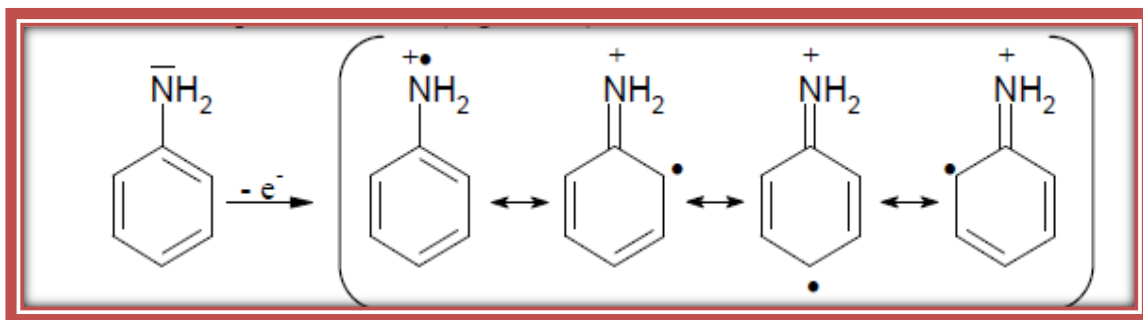


Figure II. 8 : Formation du cation radical de l'aniline [16].

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

✚ Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline

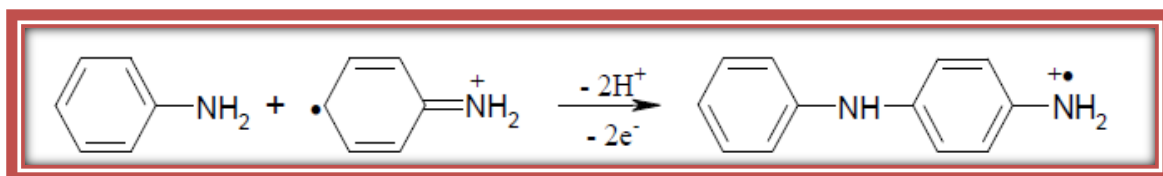


Figure II .9 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline [16].

✚ Soit par le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance

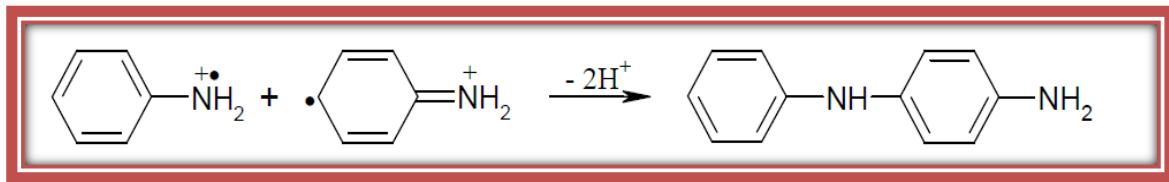


Figure II. 10 : Couplage de deux cations-radicaux [16].

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique

✚ L'étape suivante 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) [16].

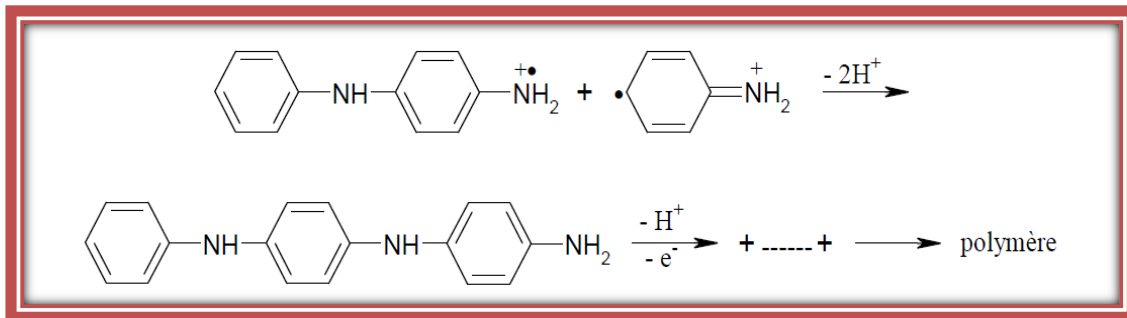


Figure II. 11 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline [16].

II. 3. 5. Mécanismes de dopage de la polyaniline :

Le dopage généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acidobasiques, est réversible, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses 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. Dans le cas d'une réaction acidobasique, Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour obtenir la forme dopée le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément [21].

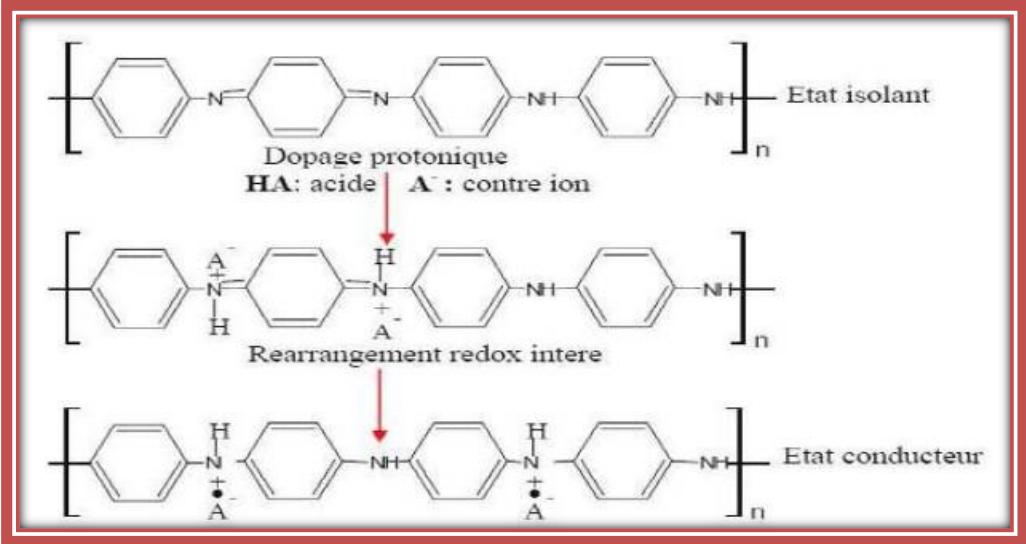


Figure II. 12 : Dopage de la polyaniline [21].

The page features a decorative graphic consisting of several overlapping circles in shades of red and beige, connected by thin lines that form a triangular shape pointing downwards. The circles are arranged in a vertical sequence, with the largest one at the top, a smaller one in the middle, and another large one at the bottom right. The text is centered in the middle of the page.

Chapitre III
Procédés de synthèses
d'un polymère

III. Procédés de synthèse d'un polymère :**III. 1. Introduction :**

Il existe de nombreuses substances macromoléculaires naturelles : les protéines fibreuses (des cheveux, des poils de laine, des plumes, des angles), les protéines corpusculaires telles que l'insuline, l'hémoglobine, l'ovalbumine, la cellulose substance de soutien et l'amidon substance de réserve des cellules végétales, le glycogène du foie, lignine du bois, le caoutchouc et la gutta percha, le diamant et le graphite, les silicates et l'alumina silicates parmi tant d'autre. Seul un petit nombre de ces composés macromoléculaires a pu être reproduit synthétiquement. Hormis la synthèse du diamant par modification de la structure du graphite et celle de quelques silicates et corps minéraux peu complexe, il a fallu plus de dix ans pour que soit effectuée, par une importante équipe allemande. La synthèse de l'insuline de bœuf, et par une équipe chinoise celle de l'insuline de porc. En revanche, les chimistes organiciens ont créé d'innombrables macromolécules qui n'existent pas dans la nature, en vue d'application techniques dont certaines étaient au paravent l'apanage des macromolécules naturelles. La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles. C'est le contraire de l'analyse qui cherche à isoler des substances pour voir ensuite de quoi elles sont faites. La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaires dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques. On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation : les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [6].

III. 2. Procéder de synthèse d'un polymère :**III. 2. 1. Polymérisation en chaîne :**

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif. Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- ✚ Un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.

- ✚ Un carbanion : donnant lieu à une polymérisation anionique.
- ✚ Un carbocation : donnant lieu à une polymérisation cationique [17].

III. 2. 1. 1. Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique (CH₂=CH-) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court (~0,1 s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical. La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par R, les radicaux libres et par CH₂=CH-X le monomère ; ou X= Cl, CH₃, C₆H₅, COOCH₃ et R= C₆H₅ [18].

✚ **Amorçage :**

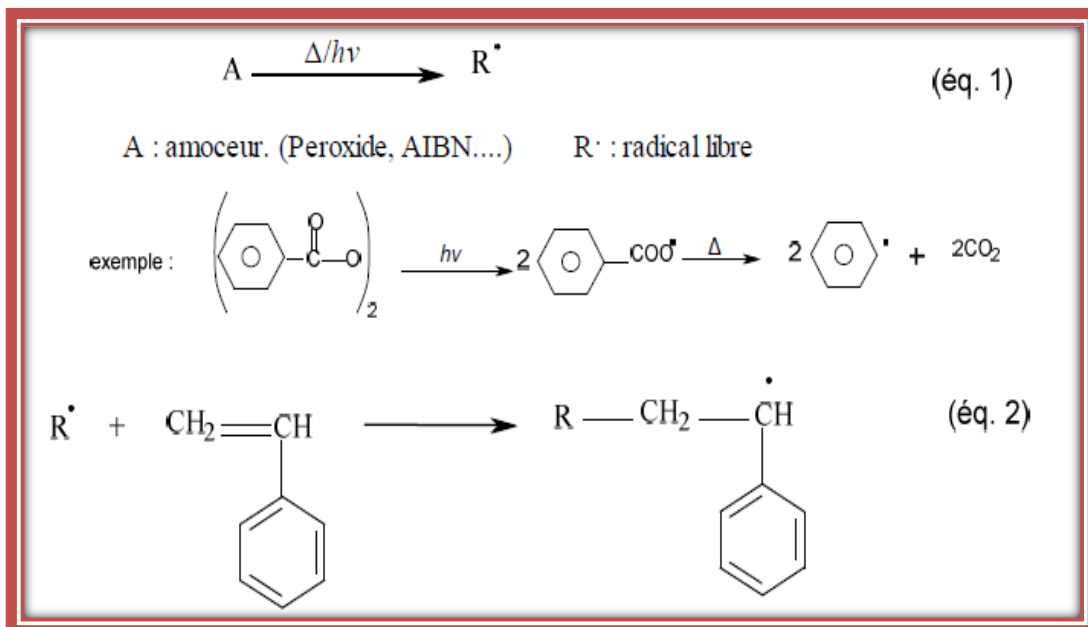


Figure III. 1 : Amorçage [18].

✚ **Propagation :**

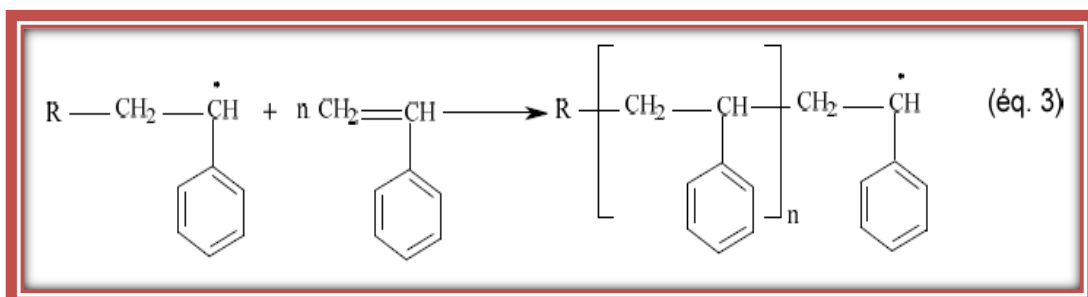


Figure III. 2 : Propagation [18].

Terminaison :

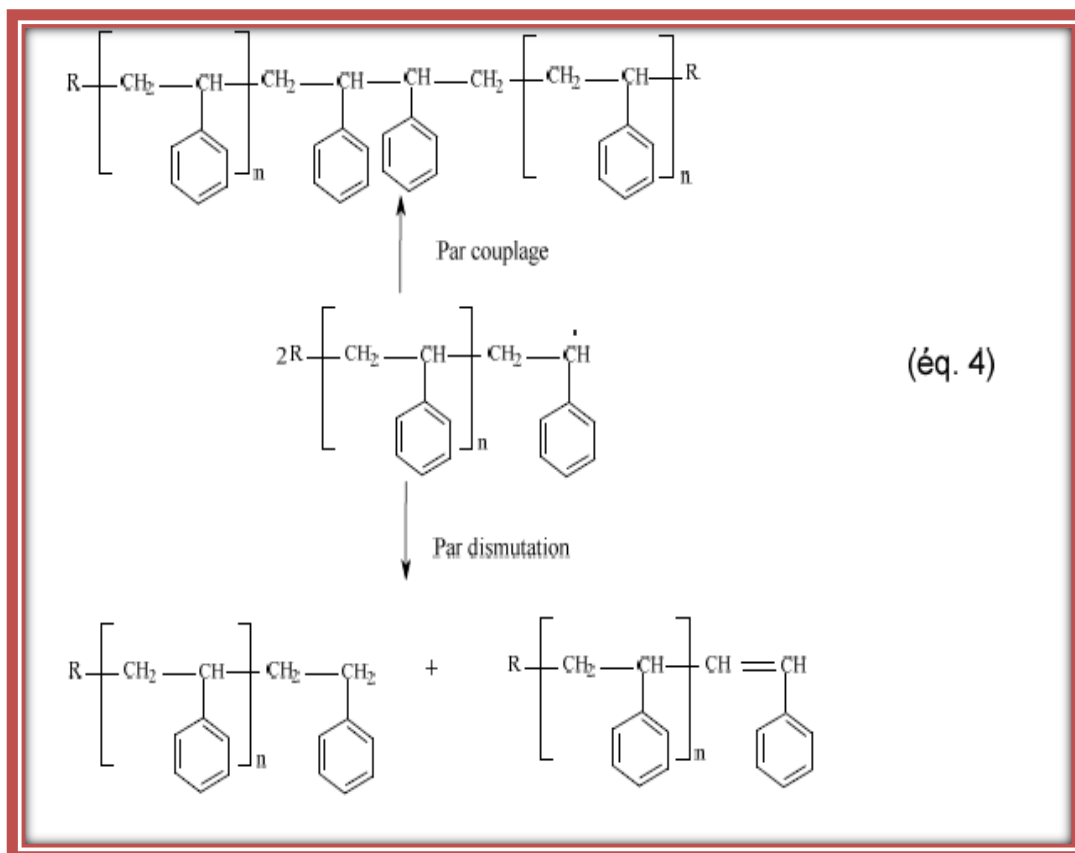


Figure III. 3 : Polymérisation radicalaire [18].

III. 2. 1. 2. Polymérisation ionique :

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) :

III. 2. 1. 2. 1. Polymérisation anionique :

Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène, KNH₂.

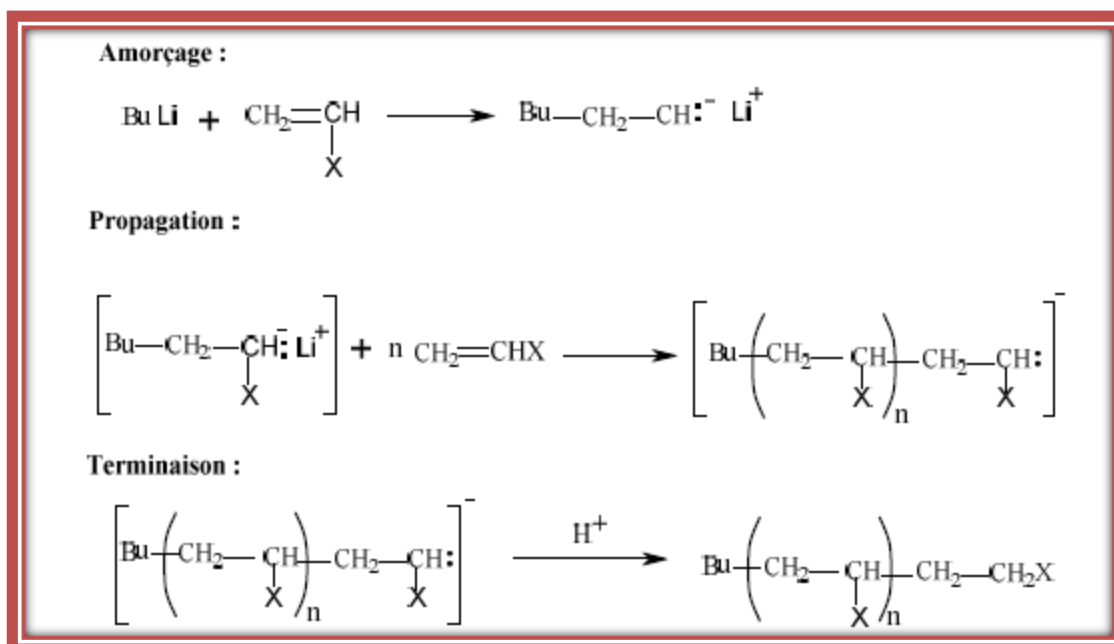


Figure III. 4 : Polymérisation anionique [18].

III. 2. 1. 2. 2. Polymérisation cationique :

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium (AlCl₃), fluorure de bore (BF₃). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé [18].

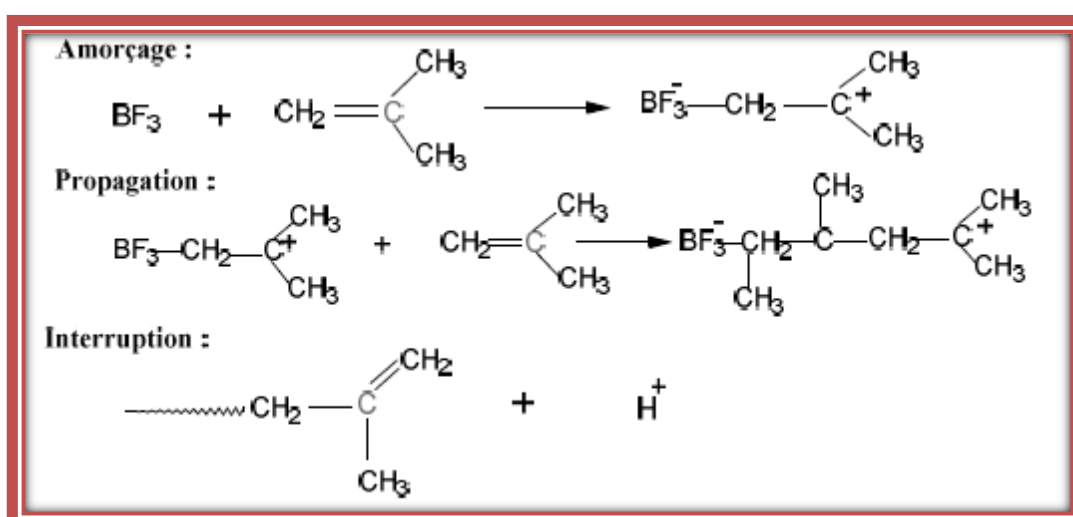


Figure III. 5 : Polymérisation cationique [18].

III. 2. 1. 3. Polymérisation par coordination :

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylènes isostatiques, etc...), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple). Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement :

- ✚ Les catalyseurs Ziegler – natta.
- ✚ Les catalyseurs intermédiaires des métaux ocènes.
- ✚ Les catalyseurs Philips.
- ✚ Les catalyseurs métathèse [18].

III. 2. 2. Polymérisation par étape (Polycondensation) :

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool. Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2. Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elle. On peut distinguer :

III. 2. 2. 1. Réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles :

Exemple : Réaction d'estérification : dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester.

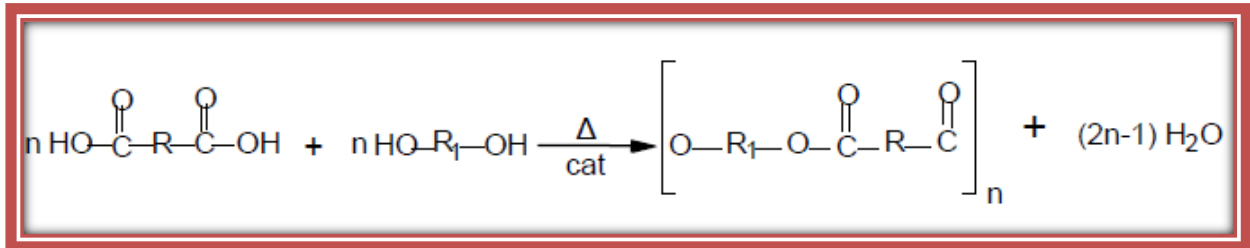


Figure III. 6 : Réaction d'estérification diacide pour former un ester [18].

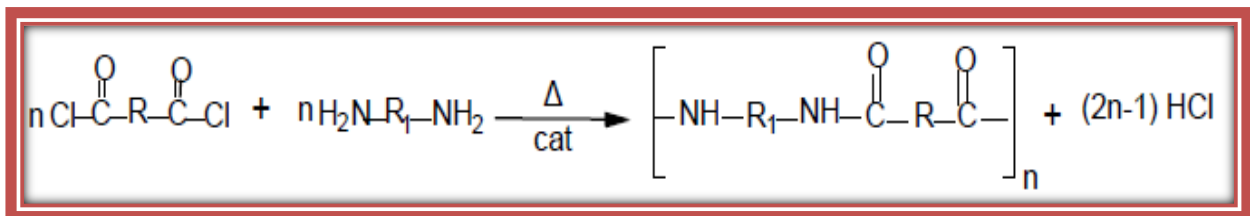


Figure III. 7 : Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine [18].

Ou R : (CH₂)₄ et R₁ : (CH₂)₆

III. 2. 2. 2. Réaction d'addition sur les carbonyles :

Ces réactions utilisant les aldéhydes, les formaldéhydes en particulier, elles s'appliquent essentiellement à la préparation des phénoplastes et aminoplastes. Les réactions des phénols avec le formol, et les amines sur le formaldéhyde sont deux réactions utilisées dans ce type d'addition, ou se déroulent en milieux aqueux et catalysées par des acides ou par des

Bases [18].

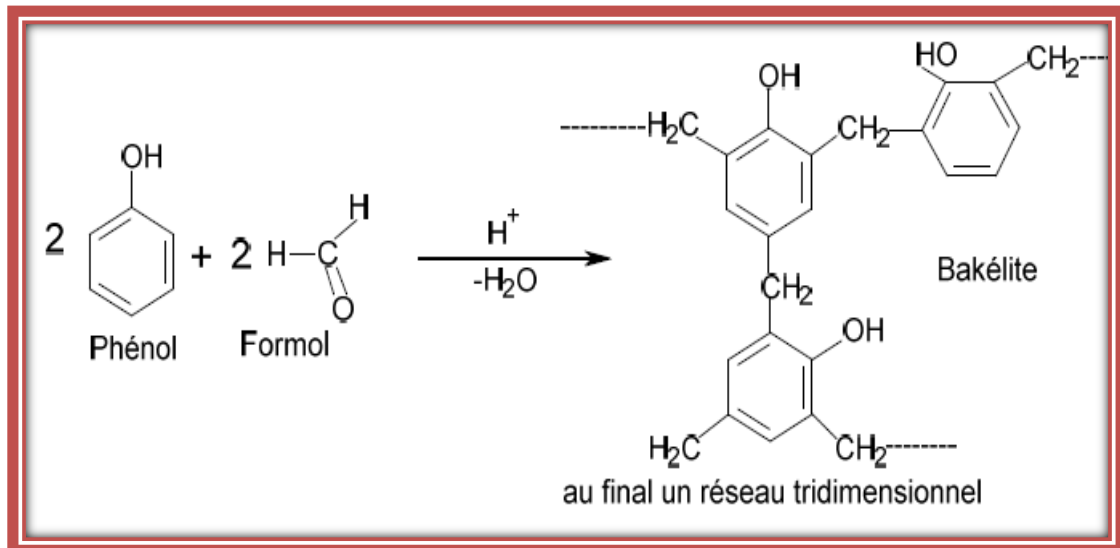


Figure III. 8 : Réaction d'addition sur les carbonyles [18].

III. 2. 2. 3. Réaction d'addition sur les doubles liaisons :

Il s'agit essentiellement d'une réaction qui conduit aux polyuréthanes ; ce type de réaction est généralement catalysé, on n'aura aucune espèce à éliminer [18].

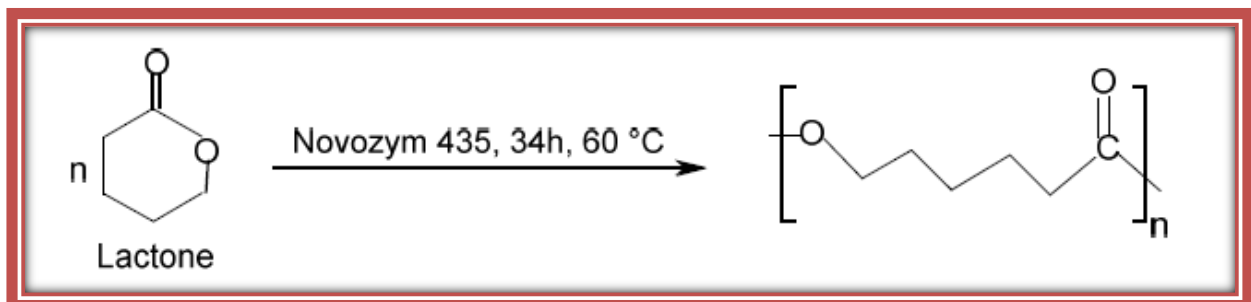


Figure III. 9 : Réaction d'addition sur les doubles liaisons [18].

III. 2. 3. Techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation) :

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère. On distingue quatre techniques de polycondensation : La polycondensation en masse ; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

III. 2. 3. 1. Polycondensation en masse :

C'est évidemment la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le

milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie [18].

III. 2. 3. 2. Polycondensation en suspension et à l'état solide :

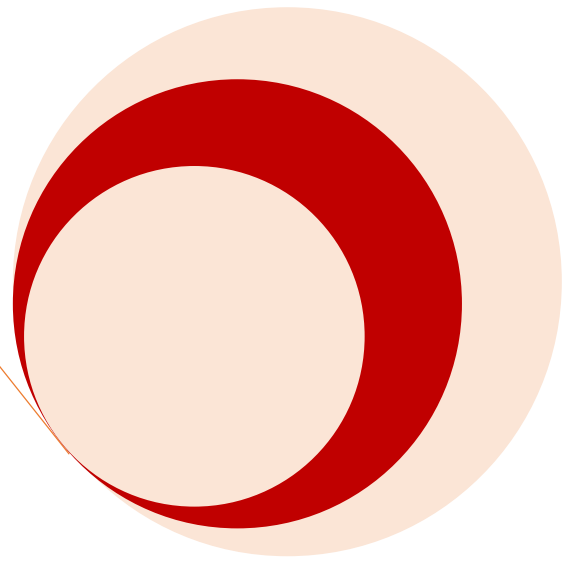
L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un prépolymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide [19].

III. 2. 3. 3. Polycondensation en solution :

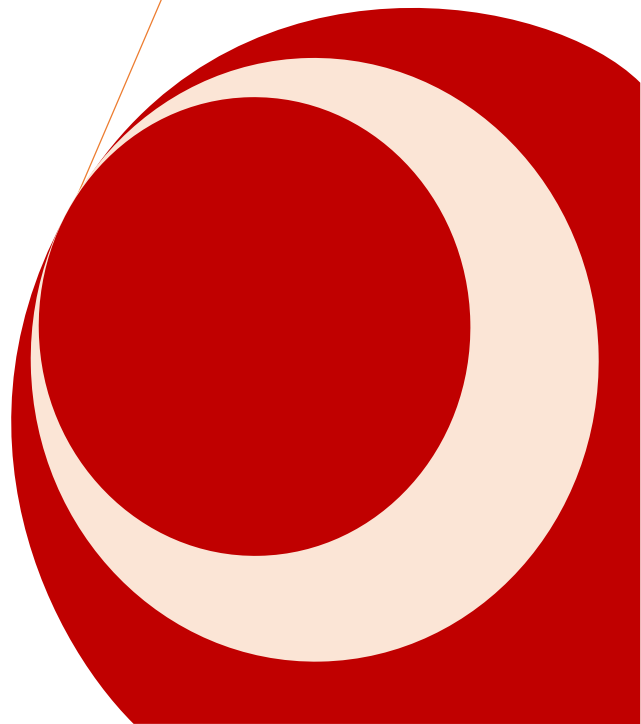
Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triéthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl₂ [20].

III. 2. 3. 4. Polymérisation interfaciale :

La polycondensation inter faciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester. Cette méthode met généralement en jeu des systèmes bi phases liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs [19].



Chapitre IV
Synthèse et caractérisation
d'un polymère fonctionnel



IV. Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel :

La synthèse de polyaniline est réalisée par polymérisation chimique et sa caractérisation est effectuée par différentes méthodes d'analyses.

IV. 1. Matériels utilisés :

- ✚ Agitateur
- ✚ Ampoule à brome
- ✚ Ballon Bicol
- ✚ Réfrigérateur
- ✚ Cristalliseur
- ✚ Thermomètre
- ✚ Support

IV. 2. Protocole expérimental :

IV. 2. 1. Préparation des solutions :

IV. 2. 1. 1. Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) :

$$C = 10^{-pH} = 10^{-1} \text{ mol/l} = pH=1$$

2.8 ml acide sulfurique \longrightarrow 500 ml eau distillée

Dans une fiole jaugée de 500 ml on a préparé une solution d'acide sulfurique (pH=1), on a mis un peu d'eau distillée puis on a dissous 2.8 ml d'acide sulfurique après ont contenu le volume avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jaugée.

IV. 2. 1. 2 : Solution de persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$:

Dans une autre fiole de 100 ml. On a préparé une solution de persulfate d'ammonium on a dissous 5.7 g de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique.

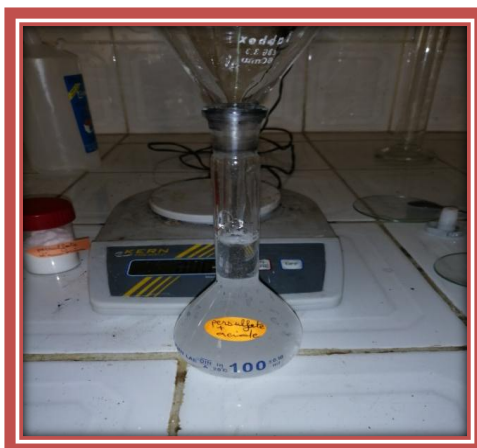


Figure IV. 1 : Préparation la solution de persulfate d'ammonium.

IV. 2. 1. 3 : solution d'aniline (C_6H_7N) :

Dans une autre fiole on prépare une solution d'aniline, on dissout 4.55 ml d'aniline dans 100 ml d'acide sulfurique



Figure IV. 2 : Préparation la solution d'aniline.

IV. 2. 2. Synthèse d'une Polyaniline :

Pendant ce temps, on a réalisé le montage réactionnel schématisé sur la figuré VI. 4, on a versé le contenu de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique précédent dans l'ampoule à brome

Dans le ballon, on a mis la solution d'aniline, puis on a refroidi le ballon avec la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse ($5^{\circ}C$). Une fois cette température atteinte, ont a ajouté goutte à goutte la solution de persulfate d'ammonium (oxydante) à l'aide d'une ampoule à brome.



Figure IV. 3 : Montage de synthèse de polyaniline.

Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on a laissé le tout sous agitation pendant 1 heure, le mélange se colorer après 3 à 5 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé.

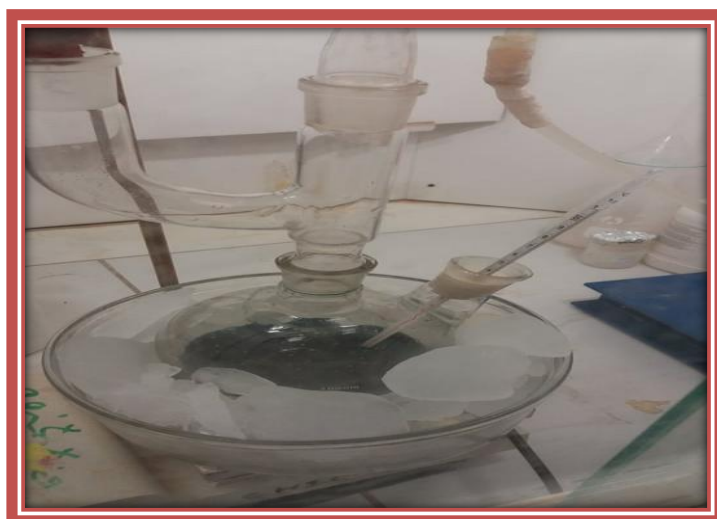


Figure IV. 4 : Polyaniline après changement de couleur.

IV. 2. 2. 1. Filtration sous vide :

Quand la synthèse est terminée on a filtré le mélange obtenu sous vide pour récupérer le polymère synthétisé (polyaniline)



Figure IV. 5 : Montage de filtration sous vide.



Figure IV. 6 : Polyaniline obtenu après la filtration.

IV. 2. 2. 2. Séchage :

On a séché le polymère obtenu à l'aide d'une étuve à 40°C pendant 48heures.



Figure IV. 7 : Etuve.



Figure IV. 8 : Polyaniline après le séchage.



Figure IV. 9 : Pastilles.

IV. 2. 3. Dopage d'une polyaniline :

On a fait la même synthèse d'une polyaniline avec l'ajoute un pourcentage d'une charge dopant du PZT) avec les autres réactifs.

IV. 2. 3. 1. Calcule le taux de PZT ajouté :

$$d = \rho = 1.174 \text{ g/ml}$$

$$v = 4.55 \text{ ml}$$

$$m_{\text{aniline}} = \rho * v$$

$$m_{\text{aniline}} = 1.174 * 4.55$$

$$m_{\text{aniline}} = 5.3417 \text{ g}$$

$$m_{\text{aniline}} = 5.3417 \text{ g} \longrightarrow 100\%$$

$$m_{\text{charge}} = 0.0534 \text{ g} \longrightarrow 1\%$$

$$m_{\text{charge}} = 0.1602 \text{ g} \longrightarrow 3\%$$

$$m_{\text{charge}} = 0.2670 \text{ g} \longrightarrow 5\%$$



Figure IV. 10 : Dopant (PZT).



Figure IV. 11 : Echantillons préparé de polyaniline dopé par le PZT.

IV. 3. Caractérisation :

IV. 3. 1. Etude structural :

IV. 3. 1. 1. Spectrophotométrie IR :

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

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR 830 marque SHIMADZU) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau (La PANI est mélangée avec du KBr broyés Puis pressé de façon à obtenir de pastille).

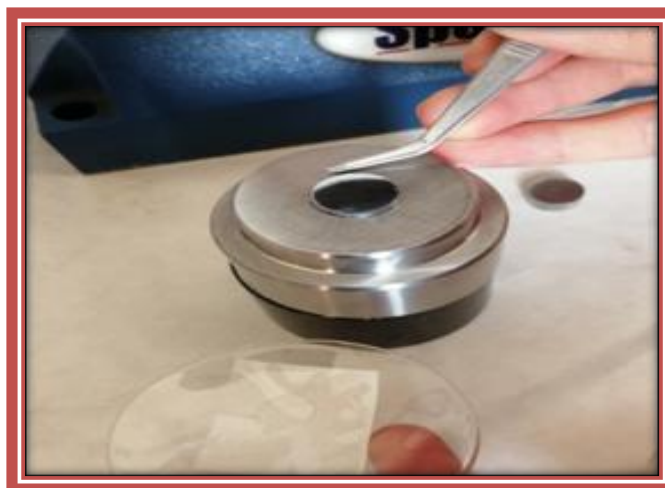


Figure IV. 12 : Préparation des pastilles de polyaniline avec le KBr.



Figure IV. 13 : Appareil d'infrarouge FTIR utilisé.

IV. 3. 2. Etude électrique :

IV. 3. 2. 1. Polarisation :

Les échantillons sont polarisés selon le processus suivant (figure IV.16).

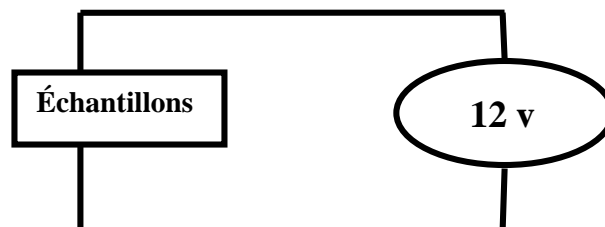


Figure VI. 14 : Polarisation les différents pourcentages.



Figure IV. 15 : Montage de polarisation.

IV. 3. 2. 2. Mesure la résistance électrique :

On a mesuré la résistance des différents échantillons à l'aide d'un LCR METRE avant et après la polarisation.



Figure IV. 16 : Mesure la résistance avec un LCR mètre.

IV. 3. 3. Calcule de la résistance et la conductivité électrique :

IV. 3. 3. 1. Loi d'ohm :
$$R = \rho * L / S$$

Où :

R : résistance électrique en (ohm)

P : résistivité électrique en (ohm. Mètre)

L : longueur en (mètre) ; la longueur de chaque pastille est montrée dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Longueur des pastilles.

Pourcentage de dopage (%)	1	3	5
Longueur de tube L (mm)	10.46	10.32	11.76

S : section en mètre-carré

Pour mesurer la section on a préparé des échantillons sous forme des pastilles et on a mesuré leurs sections par la relation suivante :

$$S = \pi D^2 / 4$$

Où on a mesuré le diamètre (D) de chaque pastille à l'aide d'un pied à coulisse, le diamètre des pastilles est identique $D = 7.88$ mm

Donc :

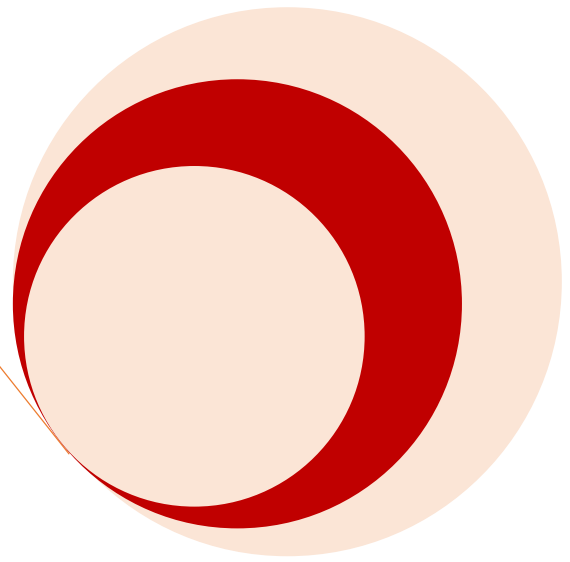
$$S = \pi D^2 / 4 = \pi (7.88)^2 / 4 = 48.76 \text{ mm}^2$$

IV. 3. 3. 2. La résistivité :

$$\rho = R * S / L$$

IV. 3. 3. 3. La conductivité :

$$\lambda = 1 / \rho$$



Chapitre V
Résultats et discussions



V. Résultats et discussions :

V.1. Etude structurale :

V. 1. 1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Les spectres infrarouges ont été obtenus par spectromètre infrarouge à transformée de fourrier, La figure V.1 montre les principales bandes d'absorption IR caractéristique de polyaniline qui sont :

- La bande d'absorption à 3400 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons N-H.
- Les bandes d'absorption à 1550 cm^{-1} · 1400 cm^{-1} correspondent la présence des liaisons C=C aromatique.
- La présence d'une bande d'absorption située à 1150 cm^{-1} qui confirme la présence d'une liaison C-N aromatique.
- Deux bandes d'absorption à 660 cm^{-1} , 790 cm^{-1} correspondant la présence des liaison C-H.

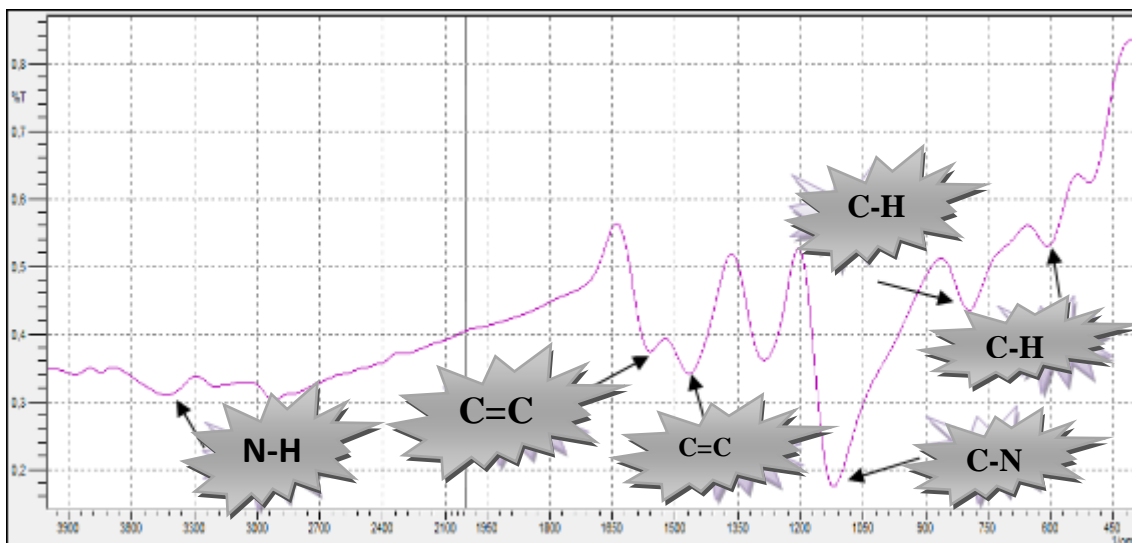


Figure V. 1 : Spectre FTIR de Polyaniline

Les figures V.2, V.3, V.4 montrent les spectres d'infrarouge des composites à base de polyaniline dopé par le PZT. On remarque qu'il ya une petite déformation et faible décalage des bandes d'absorption de polyaniline avec l'augmentation du taux de PZT dans la matrice. Cette remarque est peut-être expliquée par la création des interactions entre le polyaniline et le PZT.

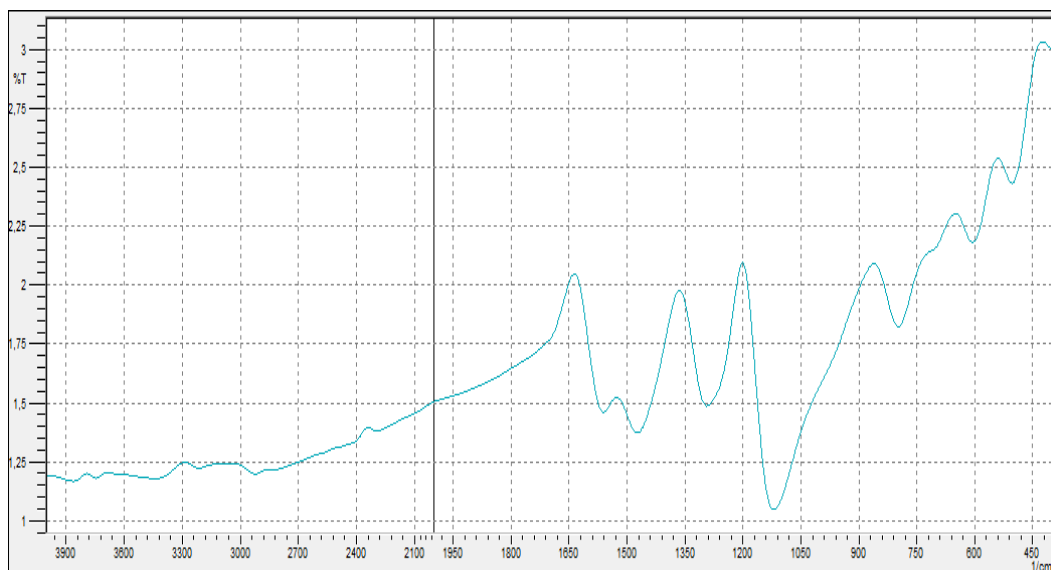


Figure V. 2 : Spectre FTIR de polyaniline dopé par 1% de PZT

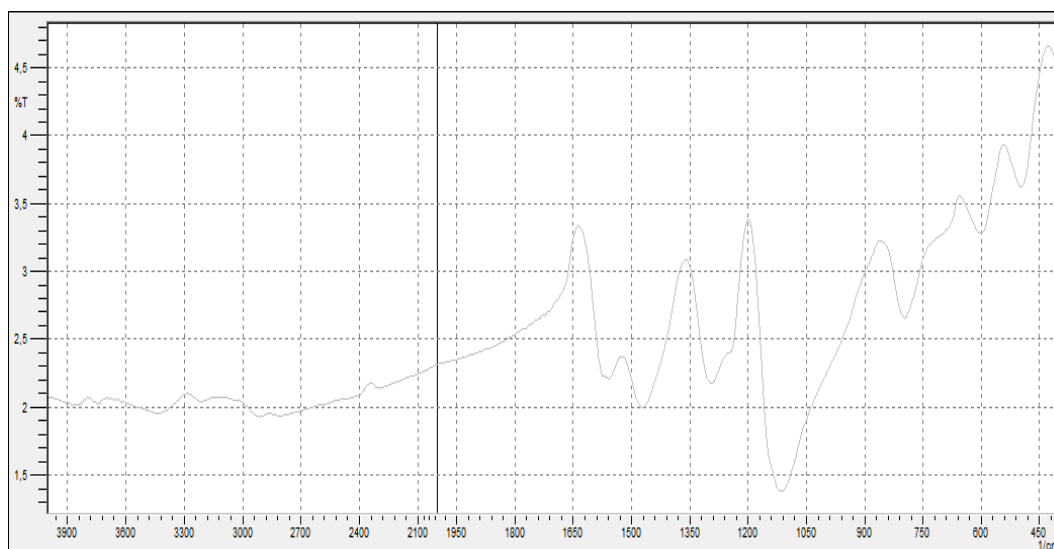


Figure V. 3 : Spectre FTIR de polyaniline dopé par 3% de PZT.

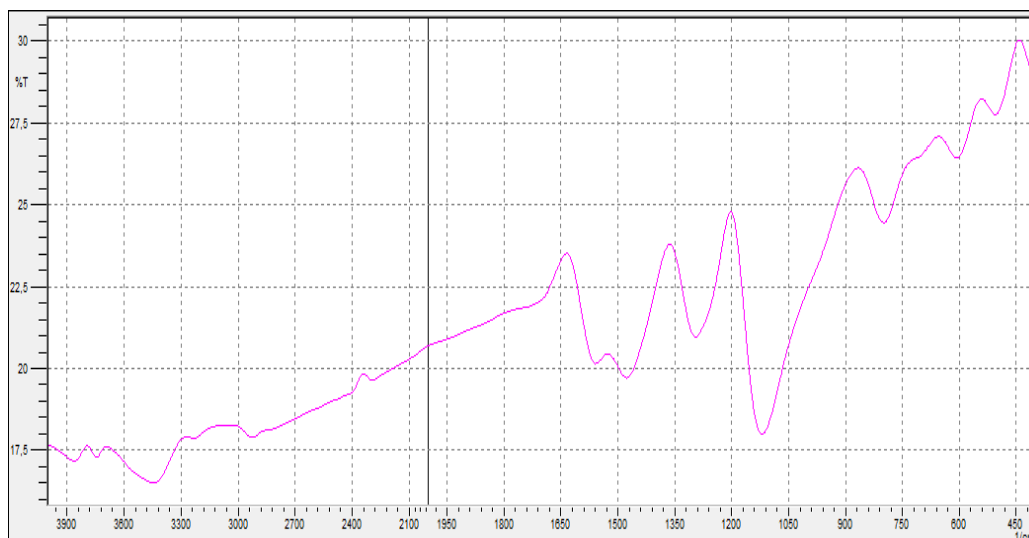


Figure V. 4 : Spectre FTIR de polyaniline dopé par 5% de PZT

V. 2. Etude des propriétés électriques :

V. 2. 1. Avant la polarisation :

La polarisation est le réarrangement des porteurs de charge de PZT. On a fait la polarisation pour améliorer la compatibilité (interactions) entre le polyaniline et le PZT.

Les figures V.5 représente la variation de la résistivité et la conductivité des composites à base de polyaniline dopé par différents taux de PZT. On observe la décroissance de la résistivité et la croissance de la conductivité avec l'augmentation du pourcentage de dopage, donc l'ajout de PZT comme charge améliore la conductivité électrique ceci confère aux polymères de nouvelles propriétés.

Tableau V. 1 : Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT avant la polarisation.

Le dopage	1%	3%	5%
La résistance	72 Ω	50 Ω	15 Ω
La résistivité	335.6 $\Omega \cdot \text{mm}$	207.34 $\Omega \cdot \text{mm}$	70.88 $\Omega \cdot \text{mm}$
La conductivité	0.00297 $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$	0.00482 $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$	0.01410 $\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

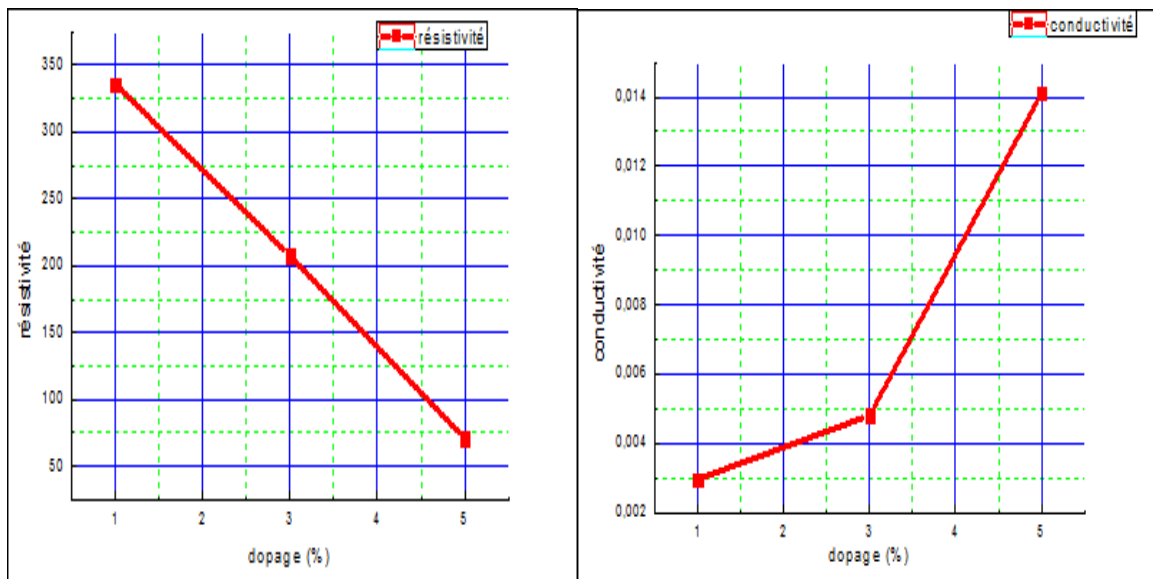


Figure V.5 : Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT avant la polarisation

V. 2. 2. Après la polarisation :

Les valeurs de la résistivité, résistance électrique et la conductivité après la polarisation de PZT sont rassemblées dans les tableaux (V.2, V.3 et V.4) et les figures (V.6, V.7 et V.8). D'après les résultats obtenus on note qu'il y'a deux paramètres qui influent sur le comportement électrique des composites polyaniline/PZT :

- ✚ Le premier paramètre est le taux de dopage par le PZT où on remarque que la conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité de PZT dans la matrice de polyaniline.
- ✚ Le deuxième paramètre est la durée de polarisation. On constate qu'il y'a une croissance remarquable de la conductivité électrique avec l'augmentation du temps de polarisation.

Tableau V. 2 : Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 7 heures.

Le dopage	1%	3%	5%
La résistance	45.9 Ω	42.1 Ω	11.74 Ω
La résistivité	214.00 Ω.mm	174.58 Ω.mm	55.47 Ω.mm
La conductivité	0.00467 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹	0.00572 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹	0.01802 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹

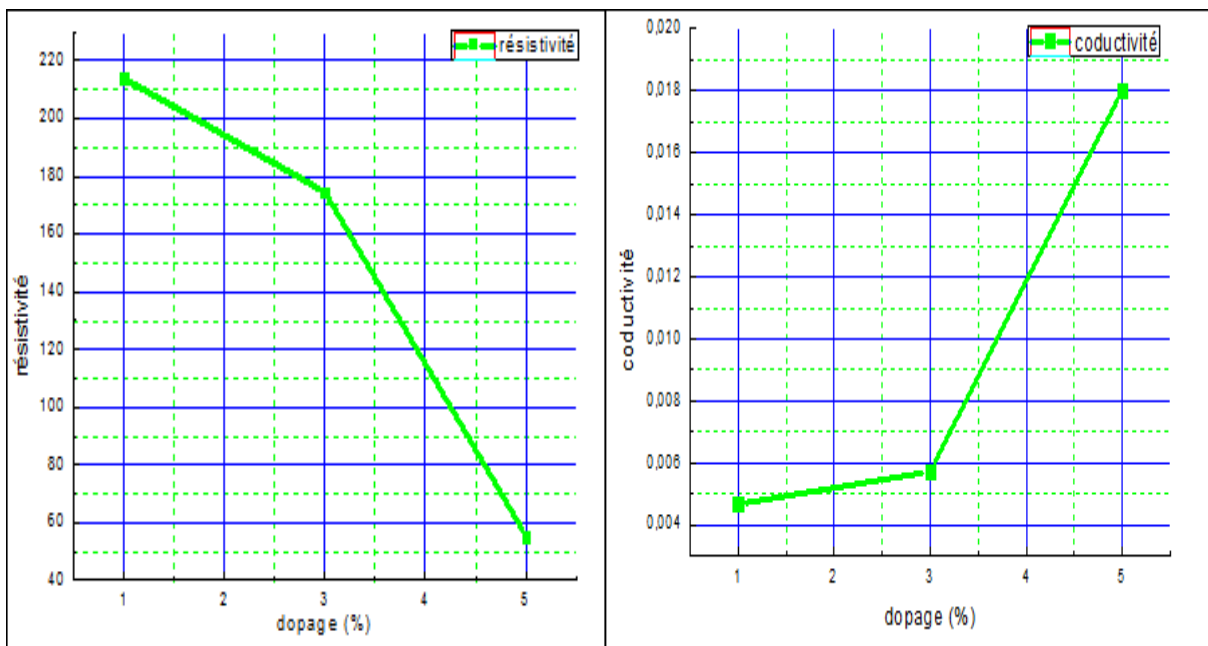


Figure V. 6 : Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 7 heures.

Tableau V. 3 : Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 24 heures.

Le dopage	1%	3%	5%
La résistance	15.24 Ω	12 Ω	8.04 Ω
La résistivité	71.05 Ω .mm	49.76 Ω .mm	37.99 Ω .mm
La conductivité	0.0140 Ω^{-1} .mm ⁻¹	0.0200 Ω^{-1} .mm ⁻¹	0.0263 Ω^{-1} .mm ⁻¹

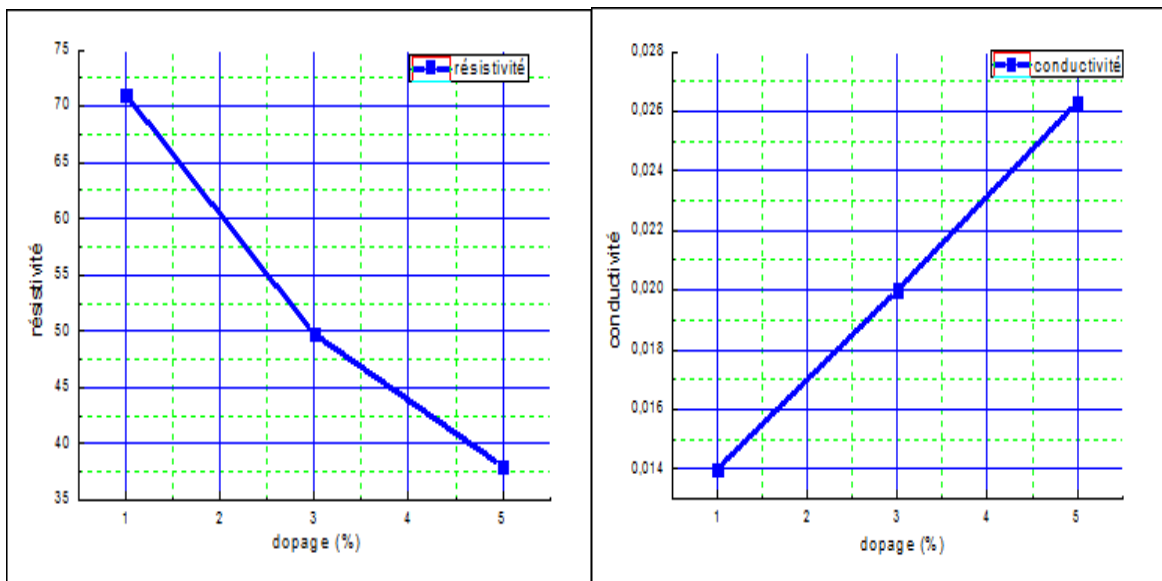


Figure V. 7 : Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 24 heures.

Tableau V. 4 : Variation des mesures électriques de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 48 heures.

Dopage	1%	3%	5%
La résistance	12 Ω	9.37 Ω	6.6 Ω
La résistivité	55.93 Ω.mm	38.85 Ω.mm	31.18 Ω.mm
La conductivité	0.0178 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹	0.0257 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹	0.0320 Ω ⁻¹ .mm ⁻¹

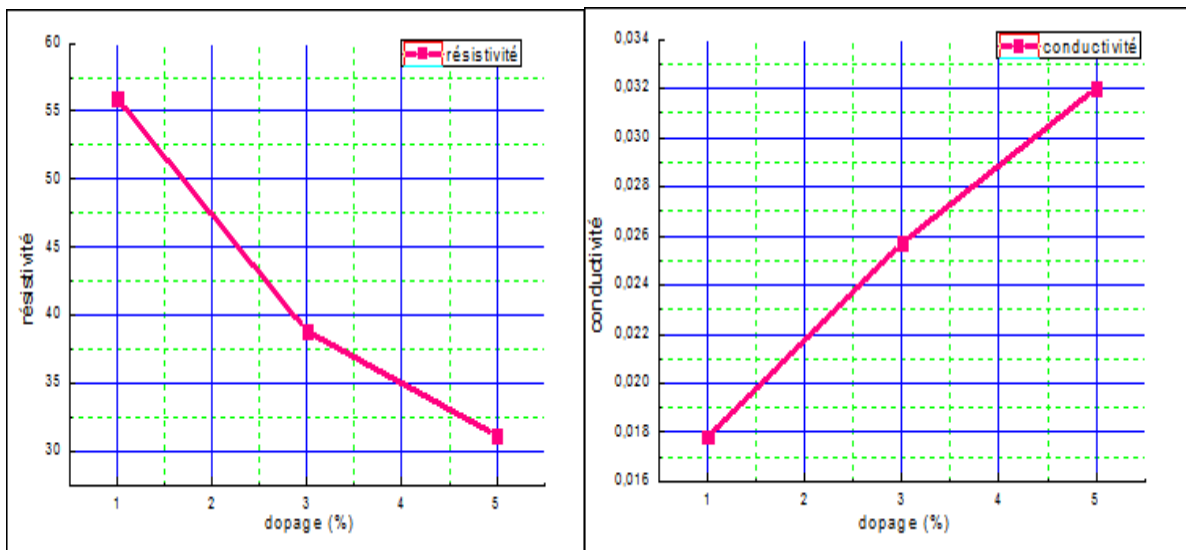


Figure V. 8 : Variation de la résistivité et la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT polarisé pendant 48 heures.

La figure V.9 illustre la variation de comportement électrique des composites à base de polyaniline avec l’incorporation d’une quantité de PZT (1, 3, et 5%). On observe que la conductivité électrique de polyaniline augmente d’une façon remarquable avec l’augmentation de taux de la charge et aussi lorsque on augmente la durée de polarisation. Donc on peut expliquer cette observation comme suit :

- ✚ Le PZT polarisé peut réagir avec le polyaniline et donne un composite (conducteur) compatible.

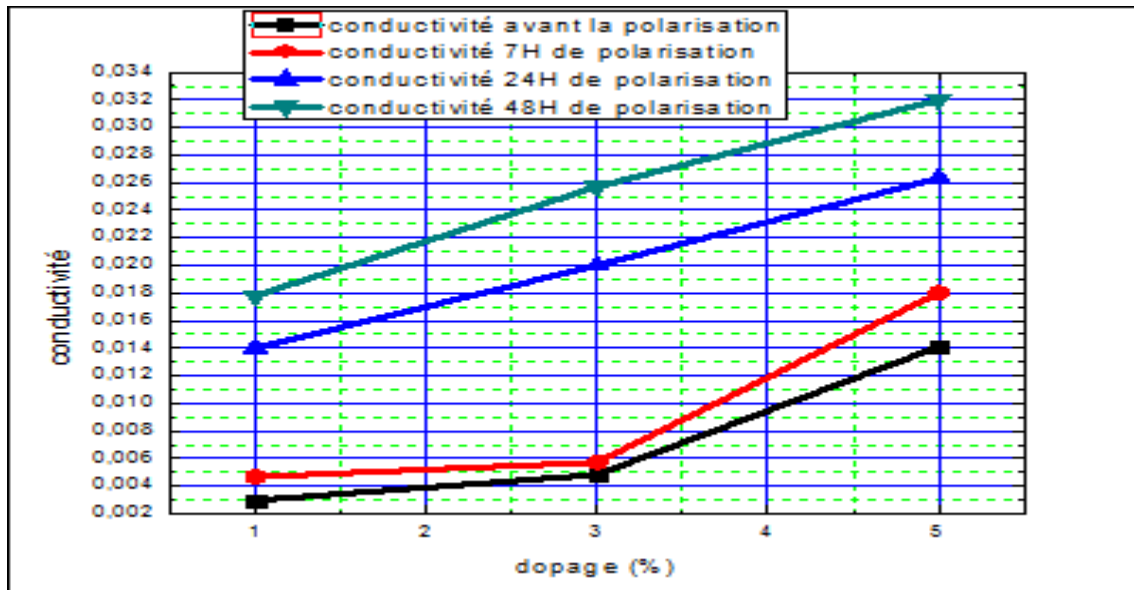


Figure V. 9 : Variation de la conductivité des composites de polyaniline dopé par le PZT et polarisé.

V. 3. Calcul de rendement de polyaniline dopé et non dopé :

On a mesuré la masse de polyaniline obtenu (après la synthèse et le séchage des échantillon). Le tableau V.5 et l'histogramme V.10 montrent le rendement de polyaniline obtenu en fonction de taux de dopage par le PZT. Les résultats obtenus montrent clairement que la quantité de polyaniline synthétisé augmente avec l'augmentation de la quantité de PZT ajouté durant la réaction de polymérisation de polyaniline. Donc on peut dire que la présence de PZT favorise la réaction de polymérisation où le PZT joue un rôle de catalyseur pour cette réaction.

Tableau V. 5 : Masse de polyaniline obtenu avec et sans dopage (après la synthèse et le séchage des échantillons).

Pourcentage de dopage (%)	0	1	3	5
Masse (g)	10.191	25.536	27.428	30.265

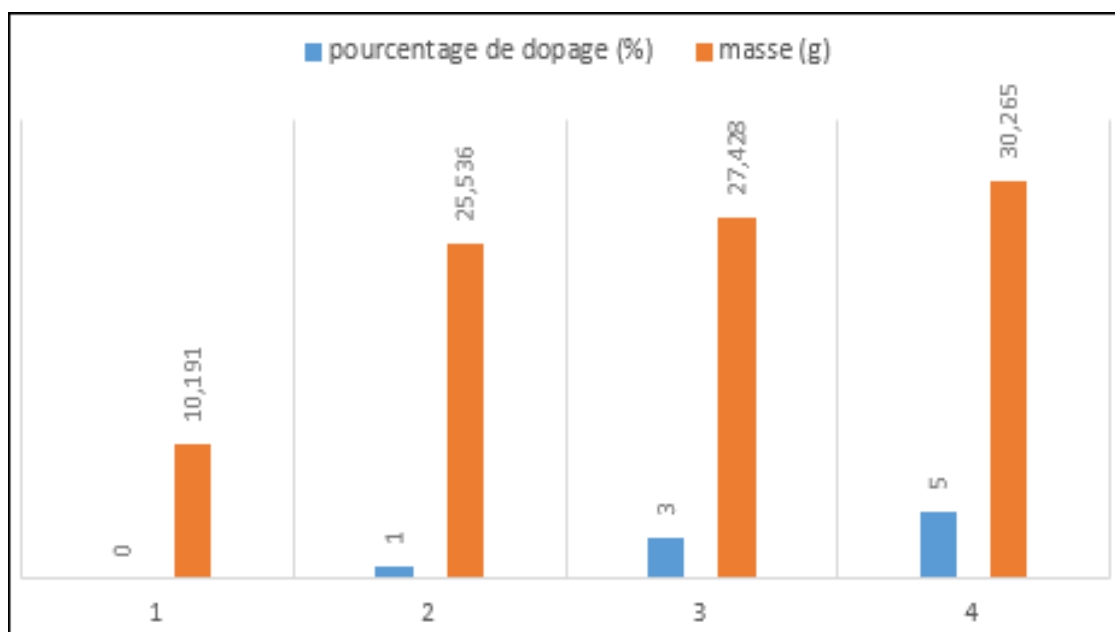


Figure V. 10 : Histogramme de la variation de la masse de polyaniline en fonction de dopage par le PZT.

Rendement :

$$R\% = [(m_d - m_0) / m_d] * 100$$

Avec :

m_d :masse de polyaniline avec dopage.

m_0 :masse de polyaniline sans dopage.

Tableau V. 6 : Rendement de polyaniline obtenu avec et sans dopage (après la synthèse et le séchage des échantillons).

Pourcentage de dopage (%)	0	1	3	5
Masse (g)	10.191	25.536	27.428	30.265
Rendement (%)		60.09	62.84	66.32

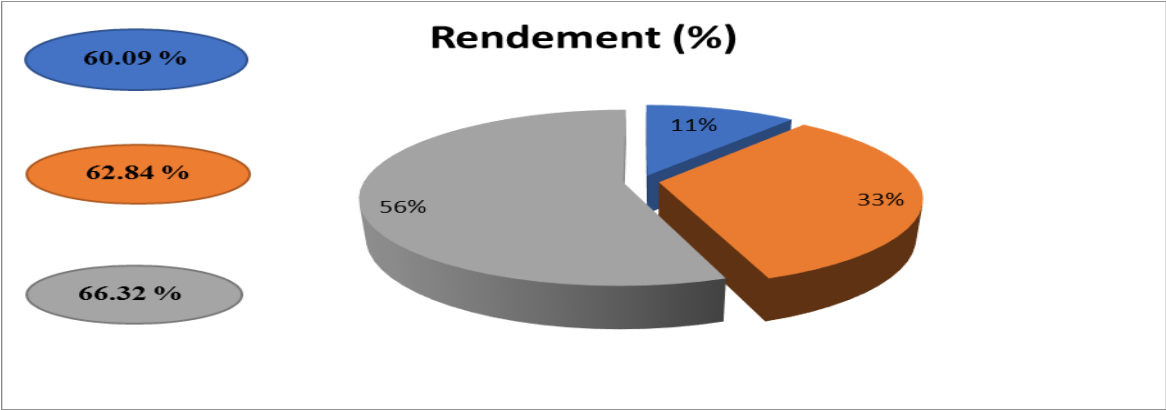


Figure V.11 : Pourcentage de rendement.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications pouvant être très variées. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme.

Cette étude apporte une contribution à la synthèse des composites à base de polyaniline /PZT par voie chimique.

Les résultats obtenus permettent de tirer la conclusion suivante :

- ✚ La caractérisation par FTIR nous a permis de mettre en évidence la présence des groupes caractéristiques de polyaniline.
- ✚ Etude structurale des composites obtenus montre que les interactions entre le dopage (PZT) et le polyaniline augmente avec l'augmentation de la quantité de PZT.
- ✚ La conductivité électrique des composites obtenus augmente d'une façon remarquable
- ✚ La polarisation de PZT influe positivement sur le comportement électrique d'avec le taux de PZT.polyaniline.
- ✚ Le rendement de la réaction de polymérisation de polyaniline croissant avec l'augmentation de la quantité de dopage par le PZT où on peut considérer le PZT comme catalyseur dans cette réaction.

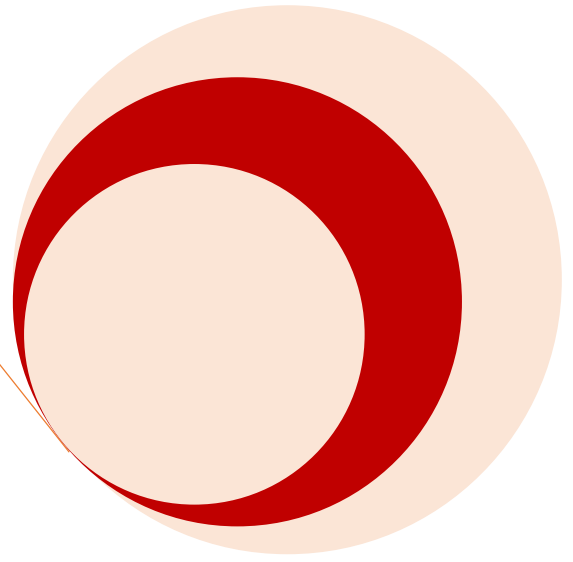


*Référence
bibliographique*

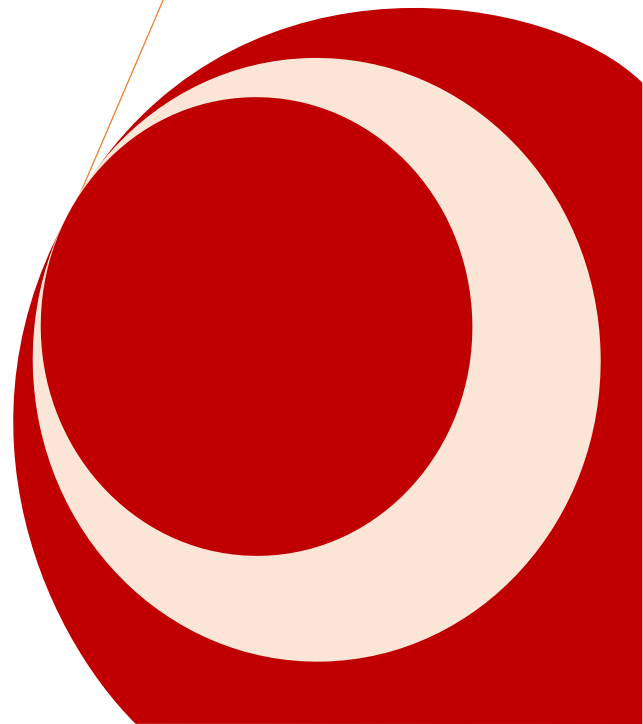
Référence bibliographique

- [1]: S. Mouzali « Synthèse de polymère semi-conducteur, sa Caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage » mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif, Alger, (2017).
- [2]: J.C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, Traité d'électronique, E1860,1 (1993).
- [3]: H. Shirakawa, Yu-Xi-Zhang, T. Okuda, Synthetic Metals 65,93 (1994).
- [4]: p. J. Flory, principle of polymer chemistry, Cornell University press: n y (1953).
- [5]: L. Lamiri « analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) » mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie (2011).
- [6]: G. Champetier, « synthèse des macromolécules », Encyclopédie Universalisa, corpus 11, 428 (1970).
- [7]: I. Zoubire « élaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère ZnO » mémoire de master, université de Tlemcen, Algérie (2017).
- [8]: : A. Becam, j. Lalande, j. Lehir, chimie organique cours et exercices corrigés, Dunod,204 (1999).
- [9]: D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, J. Hall, J. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder J. Smith, Polym. J. 17.117 (1985).
- [10]: A. Methia, M. A. Rezzoug «étude de la diffusion de l'inganox 1076 dans un polymère recyclé à base de Pehd » mémoire de master, université de Bejaia, Algérie (2017).
- [11]: A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline » mémoire de magister, université Laval, Québec (2011).
- [12]: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed M. Debber,29 (1998).
- [13]: A. Charba « Synthèse de Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques » thèse de doctorat université bordeaux-1 école doctorale des sciences chimiques (2011).
- [14]: A. I. Belloul, K. Aougbi « élaboration et caractérisation de polyaniline (pani) dopé sur des couches minces de carbure de silicium amorphe » Mémoire de master, université Mohamed bougera-Boumerdès, Algérie (2016).

- [15]: C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, IBM Journal of Research and Development, 45 (2001).
- [16]: F. Guan, «Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry » Applied Surface Science, 230 (2004).
- [17]: J. L.Halary , F. Lauprêtre « De la macromolécule au matériau polymère, synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin (2007).
- [18]: N. Guemaz « préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes » mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif, Algérie (2012).
- [19]: E. Marechal, « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'Ingénieur, Paris, 3041 (1989).
- [20]: J. P.Mercier , E.Marechal, « Chimie des polymères 13-chimie des polymères Synthèse réaction de dégradation »1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [21]: G. Alan. M. Diarmid, « Synthetic Metals »A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, 40 (2001).



Résumé



Résumé

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par voie chimique d'un polymère semi-conducteur (polyaniline) et préparé des composites à base de polyaniline dopé par le PZT. Etude structurale des différents composites réalisés a été faite par Infrarouge (FTIR) et l'étude de l'effet de charge (dopant) sur les propriétés électriques a été étudié par les mesures de la conductivité électrique à l'aide d'un LCR mètre. L'étude de la complexation des cations métalliques PZT par la polyaniline a montré que les polymères dopés peuvent avoir une conductivité électrique avantageuse et qui peut être améliorée après complexation des ions métalliques du PZT. Le rendement de réaction de polymérisation de polyaniline augmente avec le taux de PZT.

Mots clés : polyaniline, synthèse, conductivité électrique, complexation, Polymérisation.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير بطريقة كيميائية لبوليمر شبه ناقل (متعدد الانيلين) و اعداد مركبات متعدد الانيلين المنشط ب PZT تم اجراء دراسة هيكلية للمركبات المختلفة التي تم تحقيقها بواسطة الاشعة تحت الحمراء و دراسة تأثير الشحنة (اشابة) على الخواص الكهربائية بواسطة قياس الناقلية باستخدام مقياس LCR متر. تبينت دراسة تركيب الكاتيونات المعدنية PZT بواسطة متعدد الانيلين ان البوليمرات الناشطة يمكن ان يكون لها ناقلية مفيدة و يمكن تحسينها بعد تركيب ايونات PZT المعدني. و يزيد مردود البلمرة لمتعدد الانيلين مع نسبة PZT.

الكلمات المفتاحية: متعدد الانيلين, تحضير, الناقلية الكهربائية, مركبات, بلمرة.