



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

MÉMOIRE DE MASTER

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

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
HASSENI Majda

Le : 29/09/2020

Effet d'additif sur les propriétés d'un polymère semi_conducteur à base de polyaniline _Modélisation_

Jury :

Dr. SAKRI Adel	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. BOUREMEL Cherifa	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. RAHALI Hanane	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 – 2020

REMERCIEMENTS	i
DEDICACE	ii
LISTE DES TABLEAUX	iii
LISTE DES FIGURES	v
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

I.1. Introduction	3
I.2. Définition des polymères	3
I.3. Classification des polymères	4
I.3.1. Selon leurs nature chimique	4
I.3.2. Selon leur origine	4
I.3.3. selon leurs domaine d'application	4
I.3.4 Selon leur structure chimique	4
I.3.5. Selon leur architecture	7
I.3.6. Selon leur comportement thermique	9
I.4. Propriétés des polymères	9
I.4.1. Propriétés thermiques	9
I.4.2. Propriétés électriques	10
I.4.3. Propriétés mécaniques	10
I.4.4. Propriétés physiques	11
I.5. Utilisations des polymères	11

CHAPITRE II : Polymères conducteurs

II.1. Introduction	13
II.2. Définition	13
II.3. Les familles des polymères conducteurs	14
II.4. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs	14
II.5. Méthodes de dopage	16
II.6. Utilisations des polymères fonctionnels	17
II.7. Polyaniline	18
II.7.1 Définition	18
II.7.2 Formes de polyaniline	18
II.7.3 Synthèse de polyaniline	20
II.7.4 Les propriétés de polyaniline	21
II.7.5 Les applications de polyaniline	21

CHAPITRE III : Effet de dopage sur les propriétés électriques

III.1 Introduction	22
III.2 Définition de l'équation de « Lagrange »	22
III.3 Corrélations mathématiques	23
III.3.1 Détermination des équations mathématiques	23
III.3.1.1 Les équations Avant la polarisation	23
III.3.1.2 Les équations Après la polarisation	25
III.3.1.3 Les équations selon le temps de polarisation	28

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

IV.1. Etude des propriétés électriques 33

IV.1.1. Avant la polarisation 33

IV.1.2. Après la polarisation 34

Conclusion générale

Références bibliographiques

Résumé

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Mr. SAKRI Adel** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : **Mde. BOUREMEL Cherifa** et **Mde. RAHALI Hanane** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs et tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « **Fatima Hasseni.H** »*

*A mon père « **Abdelkader** » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

Que dieu les gardes et les protège.

*A ma sœur **Rima***

*A mes frères : **Seif El Islam, Mohamed Nacer Eddine et Djamel Eddine***

*A ma nièce « La petite princesse » : **Ourida Baràa***

*A mes cousines : **Ibtissem (SAMA), Wafa (FOUFA)***

*A mes chères amies : **Maroua, Nouha***

A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes

A toute promotion « Master 2 » Génie des procédés d'environnement 2020.

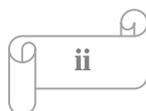
A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail...

Majda HASSENI



LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Les différentes formes de polyaniline rencontrées	19
Tableau III.1 : Résistance de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation	23
Tableau III.2 : Résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation	24
Tableau III.3 : Conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation	24
Tableau III.4 : Résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 7 heures	25
Tableau III.5 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 7 heures	26
Tableau III.6 : La résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 24 heures	26
Tableau III.7 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 24 heures	27
Tableau III.8 : La résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 48 heures	27
Tableau III.9 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 48 heures	28
Tableau III.10 : La résistivité de polyaniline dopée (1% de PZT) en fonction de temps de la polarisation	28
Tableau III.11 : La conductivité de polyaniline dopée (1% de PZT) en fonction de temps de la polarisation	29

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.12 : La résistivité de polyaniline dopée (3% de PZT) en fonction de temps de la polarisation	29
Tableau III.13 : La conductivité de polyaniline dopée (3% de PZT) en fonction de temps de la polarisation	29
Tableau III.14 : La résistivité de polyaniline dopée (5% de PZT) en fonction de temps de la polarisation	29
Tableau III.15 : La conductivité de polyaniline dopée (5% de PZT) selon le temps de la polarisation	30

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Modèle de la synthèse d'un polymère	3
Figure I.2: Homopolymère linéaire	5
Figure I.3: Homopolymère branché	5
Figure I.4: Homopolymère étoilé	5
Figure I.5: Copolymère statistique	6
Figure I.6: Copolymère alterné	6
Figure I.7: Copolymère sequence	6
Figure I.8: Copolymère greffé	6
Figure I.9: Polymère linéaire	7
Figure I.10: Polymères ramifiés	7
Figure I.11: Polymères reticules	8
Figure I.12: Polymère semi-cristallisé	8
Figure I.13: Principaux groupes des polymers	9
Figure I.14: Quelques exemples sur l'utilisation des polymères	12
Figure II.1: Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques	13
Figure II.2: Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	15
Figure II.3: Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de matériaux classiques	16
Figure II.4: Structure de polyaniline	18
Figure II.5: Les différentes formes de polyaniline	19

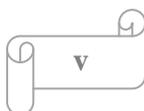
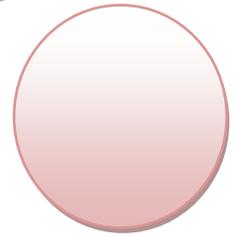
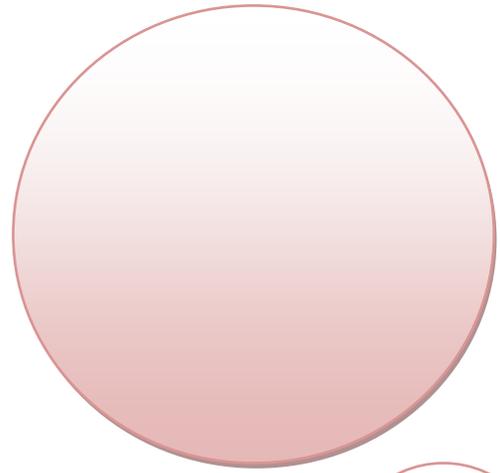
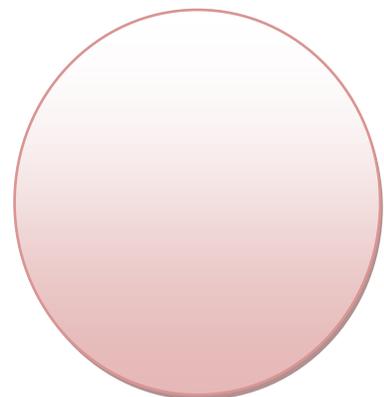


Figure IV.1 : Résistance et Résistivité des composites de polyaniline en fonction de dopage avant polarisation	33
Figure IV.2 : Conductivité des composites de polyaniline en fonction de dopage avant polarisation	34
Figure IV.3 : Résistivité en fonction de dopage pour différents temps de polarisation	34
Figure IV.4 : Conductivité en fonction de dopage pour différents temps de polarisation	35
Figure IV.5 : Résistivité en fonction du temps de polarisation pour différents pourcentages de dopage	36
Figure IV.6 : Conductivité en fonction du temps de polarisation pour différents pourcentage de dopage	36



INTRODUCTION GENERALE



Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1832 par Jöns Jacob Berzelius. Le premier polymère entièrement synthétisé au début de 20ème siècle ; il est réalisé par Hendrick 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.

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 [1]. En raison de cette découverte ils ont été recomposés du prix Nobel de Chimie en 2000.

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline occupe une place importante grâce à sa conductivité électrique élevée et sa facilité de synthèse. En 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline [2]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [3].

La PANI peut être obtenue par voie chimique ou par voie électrochimique. Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à l'échelle industrielle à cause qu'elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes [4], par contre la synthèse chimique est facile à appliquer.

Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme isolante (non-dopée) et elle s'appelle « émeraaldine base » ou sous sa forme conductrice (dopée) et elle s'appelle « émeraaldine sel ».

La forme conductrice de la polyaniline est obtenue par dopage ; par cette opération on peut augmenter leur valeur de conductivité d'une dizaine d'ordre de grandeur. La conductivité peut donc être comparable à celle des métaux.

Les travaux développés dans ce mémoire se sont focalisés à l'effet des additifs sur les propriétés d'un polymère semi-conducteur à base de polyaniline -synthèse et caractérisation-
Ce manuscrit se compose de quatre chapitres déclinés comme suit :

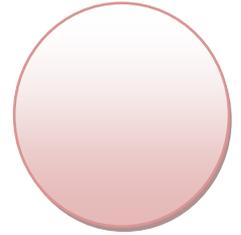
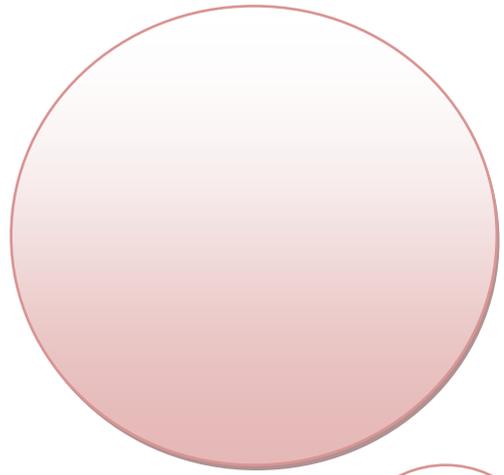
- Le premier chapitre dresse la définition des polymères, leur classification, leurs propriétés et quelques utilisations des polymères.

- Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : La première partie contient une définition des polymères conducteurs et leurs familles, le mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs, les méthodes de dopage et les utilisations des polymères conducteurs. Dans la deuxième partie nous avons introduit la Polyaniline, ses formes, sa synthèse, ses propriétés et ses applications.

- Le troisième chapitre est une étude mathématique pour voir les effets de dopage sur les propriétés électriques d'un polymère conducteur à base de polyaniline.

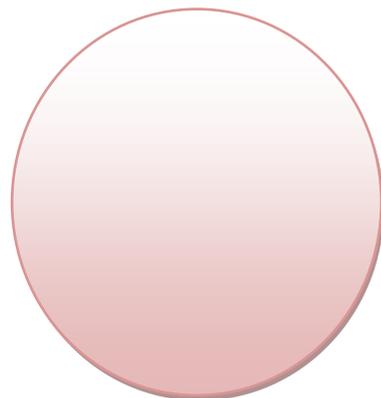
- Le quatrième chapitre est une discussion des résultats qu'on a obtenue.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale et on propose quelques perspectives à ce travail.



CHAPITRE I

Généralités sur les Polymères



I.1 Introduction :

Depuis longtemps, l'homme utilisait des polymères dans de nombreux domaines surtout dans l'industrie, qu'ils soient d'origine naturelle ou préparés synthétiquement, en raison de leurs propriétés mécaniques (comme le polyester) et isolantes (comme les polyamides).

I.2 Définition des polymères :

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [5]. Le terme polymère (du grec polys qui signifie « nombreux, plusieurs » et mères qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [6]).

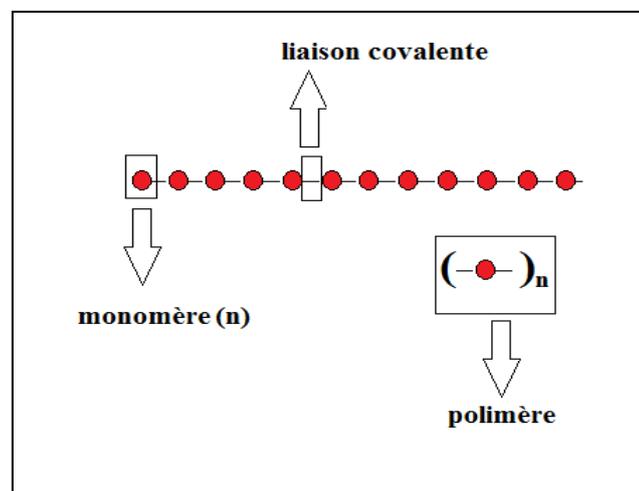


Figure I.1 : Modèle de la synthèse d'un polymère [18].

I.3 Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs modes qui sont :

I.3.1 Selon leurs nature chimique :

- Polymères minéraux: exemple: polysilane.
- Polymères organiques: exemple: polyéthylène.
- Polymères organo-minéraux (hybride): exemple: Polydiméthylsiloxane.

I.3.2 Selon leur origine :

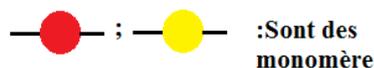
- Polymères naturels : exemple : caoutchouc naturel, cellulose, protéine.
- Polymères artificiels: obtenus par modification de polymères naturels, exemple : méthylcellulose.
- Polymères synthétiques : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature, exemple : les plastiques, les adhésifs.

I.3.3 Selon leurs domaine d'application:

- Polymères techniques : ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...)
- Polymères spéciaux : ces polymères possédant une propriété particulière (adhésion...) qui permet leur utilisation dans une application spécifique [6].

I.3.4 Selon leur structure chimique :

- Les homopolymères : Sont des longues chaînes formées par la répétition d'un seul type de monomère, Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve:



- ✚ Les homopolymères linéaires.

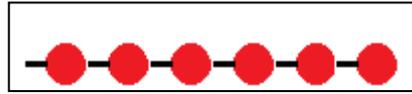


Figure I.2 : Homopolymère linéaire [7].

- ✚ Les homopolymères branchés.

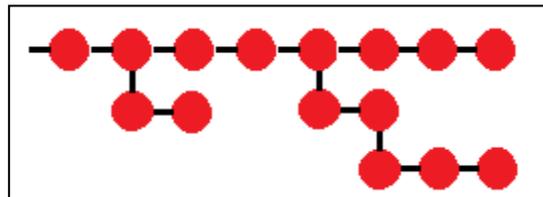


Figure I.3 : Homopolymère branché [7].

- ✚ Les homopolymères étoilés.

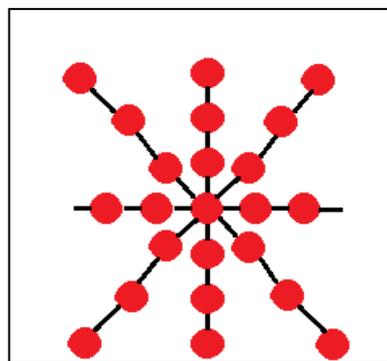


Figure I.4 : Homopolymère étoilé [7].

- Les copolymères : Sont des longues chaînes formées par la répétition de deux ou plus types de monomères, comme les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons:

- ✚ Le mode statistique : les motifs de répétition sont répétés de manière aléatoire dans la chaîne.



Figure I.5 : Copolymère statistique [7].

- + Alterné : les motifs de répétition sont toujours alternés.

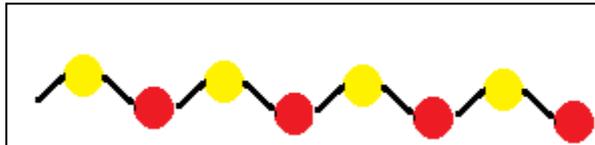


Figure I.6 : Copolymère alterné [7].

- + Séquence (à blocs) : les motifs différents sont regroupés en séquences. On a habituellement 2 ou 3 séquences de nature chimique différente.

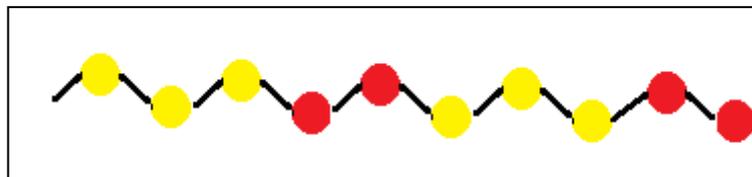


Figure I.7 : Copolymère séquence [7].

- + Greffé : fixation latérale de séquences (jaune) appelées « greffons » fixées sur une chaîne principale formée de chainons (rouge) ou l'inverse [7].

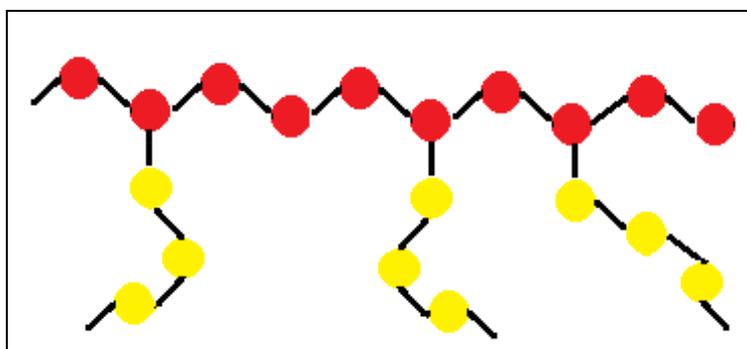


Figure I.8 : Copolymère greffé [7].

I.3.5 Selon leur architecture :

Selon Tomalia [8], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et les polymères amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

- Polymères linéaire : Sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes.

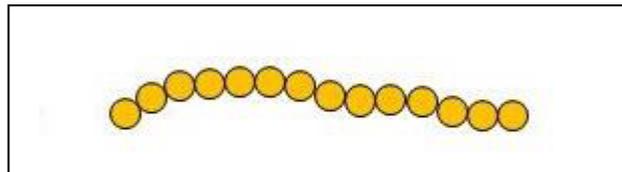


Figure I.9 : Polymère linéaire [12].

- Polymères ramifiés : Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation [9].

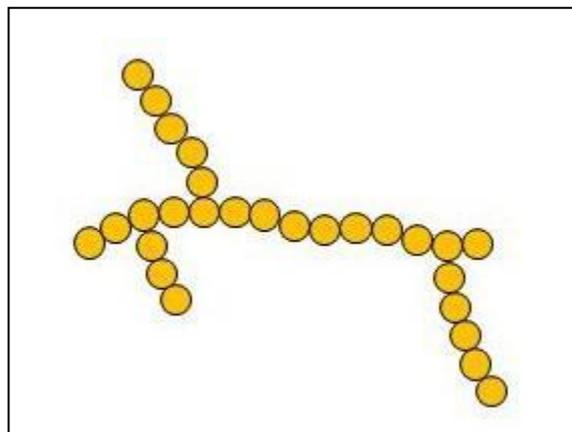


Figure I.10 : Polymères ramifiés [12].

- Polymères réticulés : La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [9].

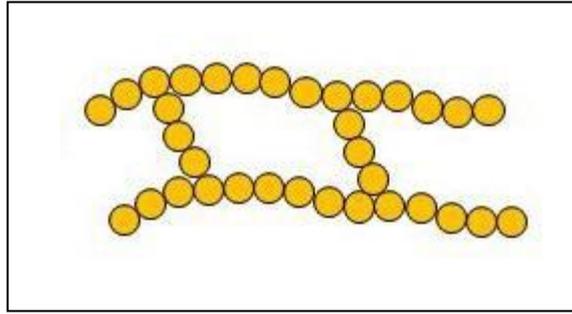


Figure I.11 : Polymères reticules [12].

- Polymères amorphes et polymères cristallisés : Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance (voir figure I.12) .Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [9].

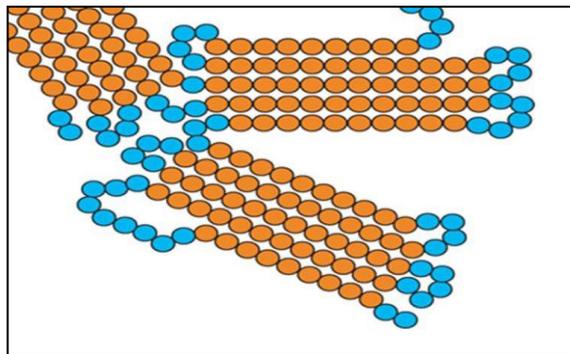


Figure I.12 : Polymère semi-cristallisé [12].

I.3.6 Selon leur comportement thermique :

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [10].

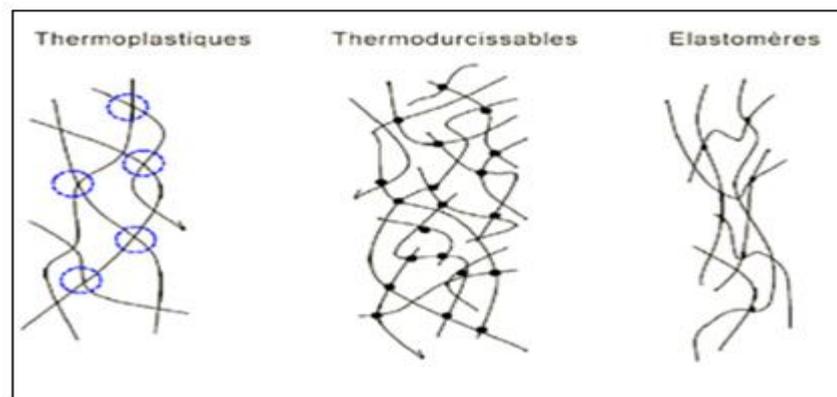


Figure I.13 : Principaux groupes des polymères [10].

I.4 Propriétés des polymères :

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

I.4.1. Propriétés thermiques:

La température de transition vitreuse "**T_g**" et la température de fusion "**T_f**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse "**T_g**" est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent que bien au delà de la température de transition vitreuse "**T_g**". Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante [11] :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

I.4.2. Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions).

Certain polymère comme les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituant par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [12]. On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques. Les polymères conducteurs, ou plus précisément polymères conducteurs intrinsèques (PCI), presque toujours organiques, possèdent des liens délocalisés (souvent dans un groupe aromatique) qui forment une structure similaire à celle du silicium. Quand on applique une tension entre les deux bandes, la conductivité électrique augmente : c'est un transistor. Presque tous les polymères conducteurs connus sont des semi-conducteurs grâce à leur structure en bandes, alors que les polymères comportent comme les métaux, en conducteurs.

La conductivité électrique (notée σ et s'exprime en $S.m^{-1}$) est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité (notée ρ et s'exprime en $\Omega .m$). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m^2 de section. Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière [13].

I.4.3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service.

Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [12].

I.4.4. Propriétés physiques :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- **La masse volumique :** La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [11].

I.5. Utilisations des polymères :

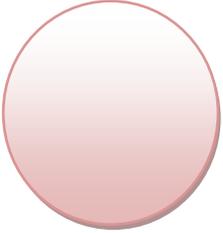
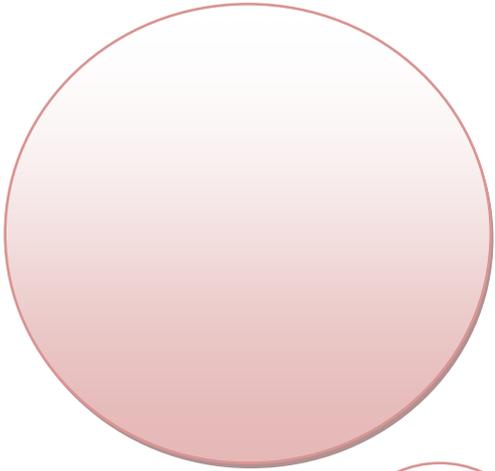
Les polymères ont rempli tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tels que :

- vêtements, fibres textiles naturelles et synthétiques, mousses isolantes, colles, vernis, seaux, vaisselle ...
- Moyen de transports et en particulier l'automobile : carrosserie, habillage intérieur, réservoirs d'essence ...
- Emballage alimentaire : bouteilles, pots de yaourt ...
- Emballage industriel : flacons de détergents, sachets et sacs,
- Industrie électrique et électronique : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs ...
- Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements ...
- Bâtiment et travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol ...
- Agriculture : arrosage, serres, bâches ...

- Médicale : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier ...

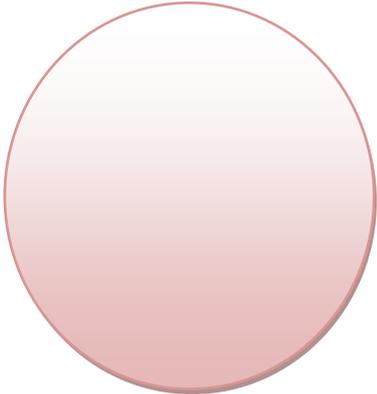


Figure I.14 : Quelques exemples sur l'utilisation des polymères.



CHAPITRE II

Polymères Conducteurs



II.1 Introduction :

La première utilisation des polymères est l'isolation et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable.

En 1977, A.Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa, ont découvert le premier polymère conducteur "le polyacétylène (PA)"; grâce à cette découverte ils ont été récompensés du prix Nobel de chimie en l'an 2000 [14], ce qu'il permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

II.2 Définition :

Le terme « polymère conducteur » est 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 [15].

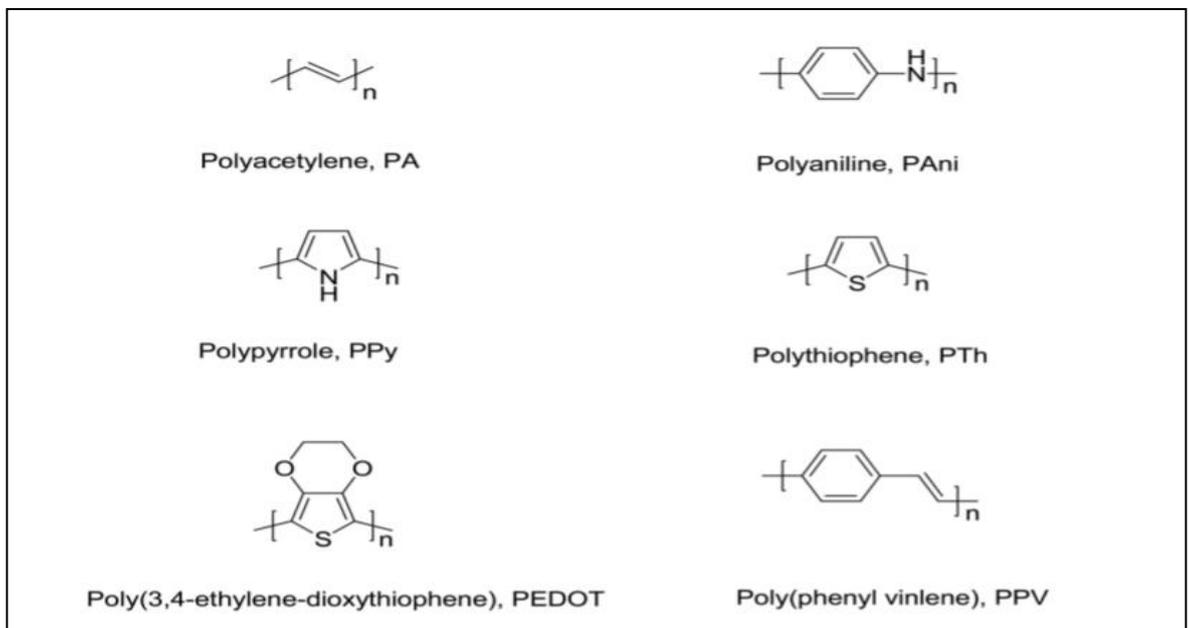


Figure II.1 : Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques [17].

II.3 Les familles des polymères conducteurs :

Selon la nature des charges circulantes dans le polymère, les polymères conducteurs distinguent en deux grandes familles :

- **Les polymères conducteurs ioniques :** La conductivité dans les 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 [16].
- **Les polymères conducteurs électroniques :** Sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI) :
 - Les PCE sont obtenus en ajoutant des charges conductrices comme le noir de carbone ou des métaux dans la matrice polymère isolante.
 - Les PCI sont des polymères isolants peuvent devenir conducteurs d'électricité par simple introduction de dopants, pour cela, les PCI doivent être conjugués, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter des liaisons simples et multiples [17].

II.4 Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs :

Une structure de bande peut être décrite à partir de la structure électronique des polymères π -conjugués (Figure II.2). A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC). La bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite appelée couramment gap, dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants. L'amplitude du gap varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal). Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe [3].

Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction. Le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est dans ce cas supérieur à 5 eV. Par exemple : les polythiophènes possèdent des gaps entre 1.7 et 2.3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons circulent dans le matériau en passant de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc....) [3].

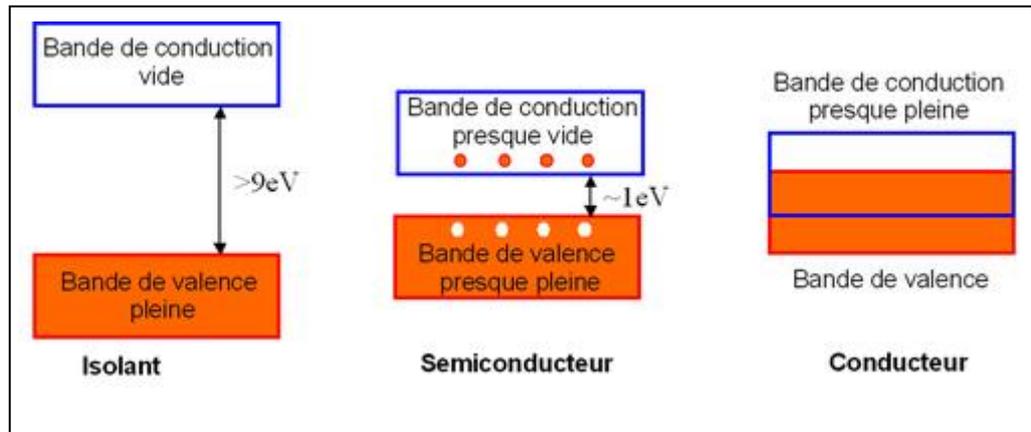


Figure II.2 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [20].

L'apparition des charges électriques sur les chaînes participe à l'augmentation de la conductivité qui peut atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure II.3) L'augmentation du taux de dopage conduit à une transition métal-isolant.

L'introduction des espèces dopants ou contre ions qui demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères lors du dopage, influe sur les propriétés de transport électrique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans l'organisation structurale dans la mise en solution et dans la stabilisation d'un état de type métallique. La conductivité de polymère conducteur intrinsèque dopé dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux de dopage. La conductivité de certains polymères conducteurs intrinsèques (PCI) peut donc être comparable à celle des métaux (Figure II.3). La conductivité maximale rapportée à ce jour de tous les polymères conducteurs intrinsèques est de l'ordre de (10^7 S.m^{-1}), qui est comparable à celle du cuivre ($5.7 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) [3].

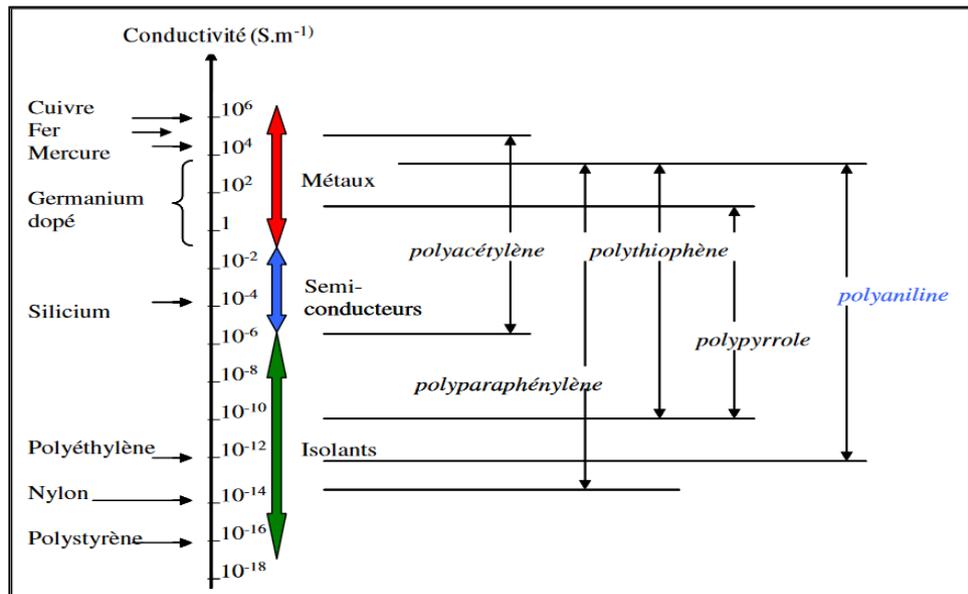


Figure II.3 : Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de matériaux classiques [3].

II.5 Méthodes de dopage :

Le principe du dopage d'un polymère conducteur consiste à créer des défauts appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables, ils se couplent pour donner des ions radicaux appelés polarons. Ces derniers génèrent des états d'énergie au niveau de la bande interdite (gap). La conduction est créée par le déplacement des polarons sur la chaîne macromoléculaire [3].

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- **Dans le processus de dopage gazeux**, exposition des polymères aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le contrôle du degré de concentration en agent dopant dans les polymères se fait à partir de la température, le vide et le temps d'exposition.
- **Le dopage en solution**, utilisation d'un solvant dans lequel les produits du dopage sont solubles. Les solvants généralement utilisés sont des solvants polaires comme le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane. Le polymère est traité avec la solution dopante.
- **Dans la technique de dopage électrochimique**, le dopage et la polymérisation se font souvent simultanément. Les charges positives du polymère sont compensées par des anions provenant de l'électrolyte qui joue le rôle de dopant.

- **L'auto-dopage dans la chaîne polymère**, l'agent dopant pour le polymère est le groupe ionisable présent dans la structure du polymère. L'auto-dopage ne nécessite pas d'agent de dopage externe.

- **Dopage par échange d'ions**, dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [3].

Les trois premières méthodes de dopage sont les plus utilisées en raison de la facilité de leur mise en œuvre et leur faible coût de réalisation.

La conductivité électrique des polymères est influencée par plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer : la structure chimique du polymère, son degré de cristallinité et le taux de dopage.

La réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère est un facteur important conditionnant en partie la conductivité électrique d'un polymère. L'efficacité d'un même agent dopant n'est pas identique selon le polymère considéré (L'iode améliore la conductivité du polyacétylène de 10 à 12 fois sa valeur, par contre il n'arrive pas à doper le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation) [3].

II.6 Utilisations des polymères conducteurs :

Les applications des polymères conducteurs sont nombreuses, y compris :

- Des transistors à effet de champs.
- Des batteries rechargeables.
- Des diodes électroluminescentes organiques (OLED).
- Des cellules photovoltaïques.
- Des matériaux de protection des métaux contre la corrosion.
- Des capteurs des gaz.

II.7 Polyaniline :

Parmi la famille des polymères conducteurs intrinsèques, la Polyaniline est le plus disponible et stable dans l'environnement. Dès 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline. Il se formait une poudre vert foncée [2].

II.7.1 Définition :

La polyaniline (PANI) est une poudre vert foncée, produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La polyaniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [14]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrivit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [3].

II.7.2 Formes de polyaniline :

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée dans la Figure II.4. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, du monomère d'aniline [3].

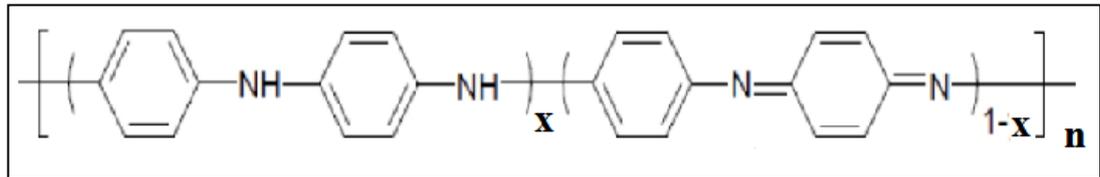


Figure II.4 : Structure de polyaniline [3].

La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère. A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. Les formes dites base de polyaniline, elles sont :

- **La leucoéméraldine base:** forme totalement réduite (solide blanc), il est composé d'enchaînement à 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde facilement à l'air.

- **L'éméraldine base:** forme semi-oxydée (solide bleu), il 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 pernigraniline base:** forme totalement oxydée (solide rouge), il est composé d'enchaînements à 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolyse en milieu acide.

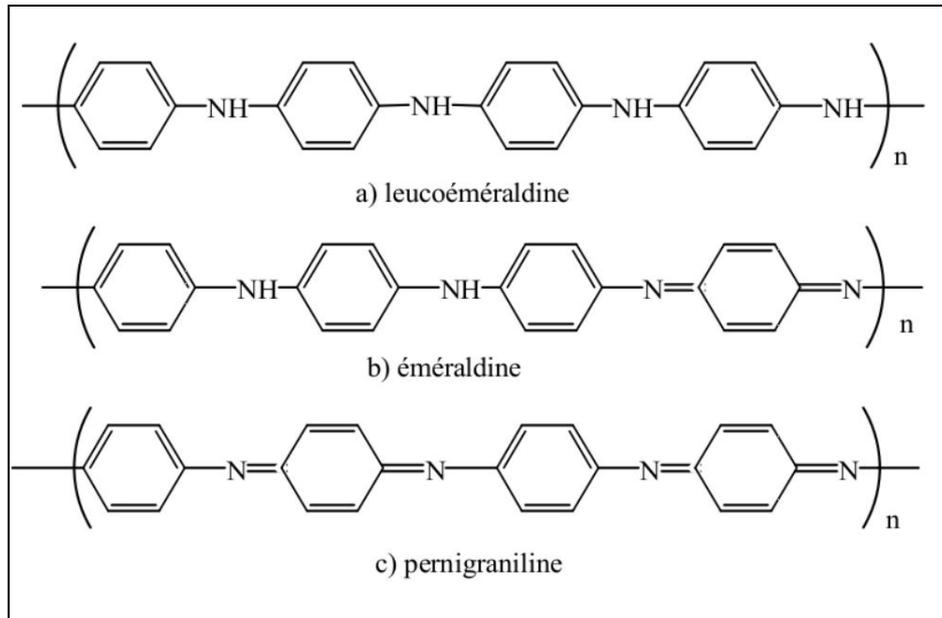


Figure II.5 : Les différentes formes de polyaniline [3].

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 imines [16].

Le tableau II.1 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Tableau II.1 : Les différentes formes de polyaniline rencontrées [3].

Valeur de x	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	leucoéméraldine base	Blanc	$<10^{-5}$
0.5	éméraldine base	Bleu	$<10^{-5}$
0	pernigraniline base	Rouge	$<10^{-5}$
	éméraldine sel	verte	~ 15

II.7.3 Synthèse de polyaniline :

La polyaniline est généralement synthétisée par deux voies : chimique ou électrochimique.

a) Synthèse par voie chimique :

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques, tels que le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), l'iodate de potassium (KIO_3), le permanganate de potassium (KMnO_4), le trichlorure de fer (FeCl_3), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bromate de potassium (KBrO_3), trioxochlorate de potassium (KClO_3).

La température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement sur son poids moléculaire. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant. Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15. La concentration en monomère varie entre 10^{-2} à 1 mol/L. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise inférieure à 5 °C. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures.

La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes:

- après la préparation des solutions, la solution aqueuse de persulfate d'ammonium est ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline/ H_2SO_4 , le mélange est agité pendant 1 heure.
- la solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.
- la poudre est lavée à plusieurs reprises par H_2SO_4 ou par l'eau distillée et ensuite séchée sous vide pendant 48 heures [4].

b) Synthèse électrochimique :

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées. L'avantage de cette méthode est

l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle [4].

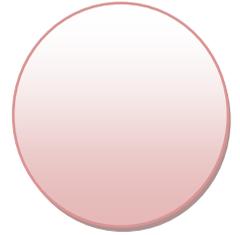
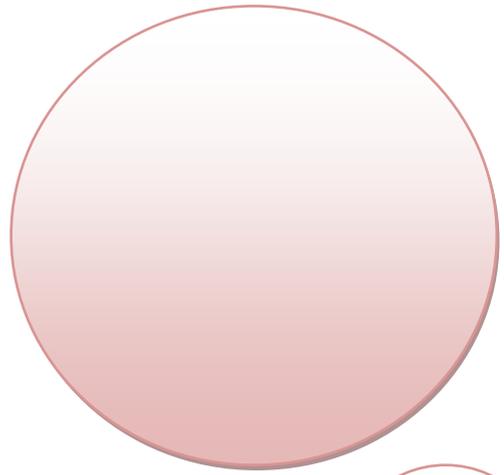
II.7.4 Les propriétés de polyaniline :

- Faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère.
- La facilité de synthèse du polymère.
- Le poids léger.
- La bonne stabilité environnementale.
- La conductivité électrique élevée [3].

II .7.5 Les applications de polyaniline :

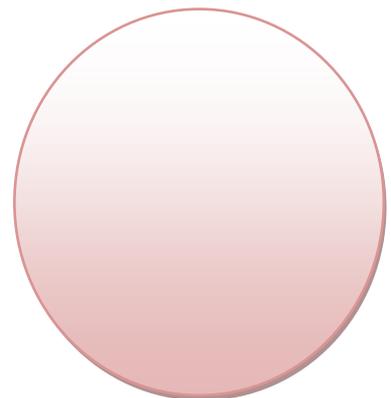
Tels que les polymères conducteurs, la polyaniline a un potentiel pour des applications en raison de leur poids léger, la conductivité, la flexibilité mécanique et à faible coût. La polyaniline est particulièrement intéressant car il est relativement peu coûteux, a trois états d'oxydation distincts avec des couleurs différentes et a une réponse de dopage / base acide. Cette dernière propriété rend polyaniline un attractif pour les capteurs de vapeur chimique acide / base, super condensateurs. On peut citer les applications principales de la polyaniline par:

- Capteur de gaz : NH_3 , CO_2 , NO_2 .
- Indicateur acide-base.
- Inhibiteur de corrosion.
- Peintures, adhésifs conducteurs [4].
- Blindage électromagnétique : Cette fonction, ordinairement assurée par des métaux tels que le cuivre, se voit remplacer dû à la miniaturisation des dispositifs qui nécessitent des matériaux moins denses et plus flexibles.
- l'isolation des câbles à haute tension.
- Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits ou électrodes [16].



CHAPITRE III

Effet de dopage sur les propriétés électriques



III.1 Introduction :

Le dopage des polymères peut être réalisé par plusieurs méthodes. Le principe du dopage d'un polymère conducteur consiste à créer des défauts appelés solitons, qu'ils se couplent pour donner des ions radicaux appelés polarons. Ces défauts peuvent influencer sur quelques propriétés électriques [3].

Dans ce chapitre on fait des études et nous aspirons à atteindre les objectifs suivants :

- Effets des quantités de dopant sur quelques propriétés électriques (avant/après la polarisation).
- Effets de temps de polarisation sur quelques propriétés électriques.
- Effets de temps de polarisation avec changement des quantités de dopant sur quelques propriétés électriques.

En raison de cette pandémie de « Covid-19 » et l'interdiction d'accès au site pratique (laboratoire), ce travail a été orienté vers une étude théorique, dont la pratique s'agit d'une modélisation basée sur des données expérimentales [18]. La résolution et la simulation des différentes équations et corrélations obtenus permet d'avoir l'effet de l'évolution des différents paramètres tels que le temps de polarisation et le taux de charge (dopage) sur les propriétés électrique du matériau.

III.2 Définition de l'équation de « Lagrange » :

Pour tout choix de nœuds x_0, x_1, \dots, x_n dans $[a, b]$, il existe un unique polynôme P_n de degré, inférieur ou égal à n qui coïncide avec f aux points x_0, x_1, \dots, x_n (i. e. $P(x_j) = f(x_j)$ pour tout $j = 0, \dots, n$). Ce polynôme s'écrit :

$$P_n(x) = \sum_{j=0}^n f(x_j) L_j(x)$$

$$\text{Où : } L_j(x) = \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^n \frac{(x-x_k)}{(x_j-x_k)}$$

Pour tout $j = 0, \dots, n$ [19].

III.3 Corrélations mathématiques :

III. 3.1 Détermination des équations mathématiques:

* L'équation de Lagrange :

$$P_n(X) = \sum_{i=0}^n Y_i * l_i(X)$$

$$L_i(X) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{(X - X_j)}{(X_i - X_j)} \quad \text{avec : } \{ l_i(X_j) = 1 ; i=j$$

$$\text{Et : } \{ l_i(X_j) = 0 ; i \neq j$$

D'après le travail expérimental [18], on a :

$$X(\%) = 1\% ; 3\% ; 5\%$$

Pour : n=2 si X : Le pourcentage de PZT (Titano-Zirconates de Plomb).

Y : La propriété qui correspond au pourcentage.

$$\implies P_2(X) = Y_0 * l_0(X) + Y_1 * l_1(X) + Y_2 * l_2(X)$$

$$P_2(X) = Y_0 * \frac{(X - X_1) * (X - X_2)}{(X_0 - X_1) * (X_0 - X_2)} + Y_1 * \frac{(X - X_0) * (X - X_2)}{(X_1 - X_0) * (X_1 - X_2)} + Y_2 * \frac{(X - X_0) * (X - X_1)}{(X_2 - X_0) * (X_2 - X_1)}$$

III.3.1.1 Les équations Avant la polarisation :

* L'équation de la Résistance :

Tableau III.1 : Résistance de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation.

X (%)	X₀=0	X₁=1	X₂=3	X₃=5
Y	Y₀=78.125	Y₁=72	Y₂=50	Y₃=15

$$P_2(X) = 78,125 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 72 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 50 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 78,125 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 72 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 50 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{78,125}{3} - \frac{72}{2} + \frac{50}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-312,5}{3} + \frac{216}{2} - \frac{50}{6} \right] * X + 78,125$$

$P_2(X) = -1.625 * X^2 - 4.5 * X + 78.125$

 =====> eq1

* L'équation de la Résistivité :

Tableau III.2 : Résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =396.655	Y ₁ =335.6	Y ₂ =207.34	Y ₃ =70.88

$$P_2(X) = 396.655 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 335.6 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 207.34 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 396.655 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 335.6 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 207.34 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{396.655}{3} - \frac{335.6}{2} + \frac{207.34}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-1586.62}{3} + \frac{1006.8}{2} - \frac{207.34}{6} \right] * X + 396.655$$

$P_2(X) = -1.025 * X^2 - 60.03 * X + 396.655$

 =====> eq2

* L'équation de la Conductivité :

Tableau III.3 : Conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT avant la polarisation.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =0.00483	Y ₁ =0.00297	Y ₂ =0.00482	Y ₃ =0.0141

$$P_2(X) = 0.00483 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 0.00297 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 0.00482 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 0.00483 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 0.00297 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 0.00482 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{0.00483}{3} - \frac{0.00297}{2} + \frac{0.00482}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-0.01932}{3} + \frac{0.00891}{2} - \frac{0.00482}{6} \right] * X + 0.00483$$

$$P_2(X) = 9.287 * 10^{-4} * X^2 - 0.0028 * X + 0.00483 \implies \text{eq3}$$

III.3.1.2 Les équations Après la polarisation:

- ◆ Pour : X : Le pourcentage de PZT (Titano-Zirconates de Plomb).
- Y : La propriété qui correspond au pourcentage.

a) Polariser pendant 7 heures :

* L'équation de la Résistivité :

Tableau III.4 : Résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 7 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =203.826	Y ₁ =214	Y ₂ =174.58	Y ₃ =55.47

$$P_2(X) = 203.826 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 214 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 174.58 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 203.826 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 214 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 174.58 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{203.826}{3} - \frac{214}{2} + \frac{174.58}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-815.304}{3} + \frac{642}{2} - \frac{174.58}{6} \right] * X + 203.826$$

$$P_2(X) = -9.96125 * X^2 + 20.135 * X + 203.826 \implies \text{eq4}$$

* L'équation de la Conductivité :

Tableau III.5 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 7 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =0.01487	Y ₁ =0.00467	Y ₂ =0.00572	Y ₃ =0.01802

$$P_2(X) = 0.01487 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 0.00467 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 0.00572 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 0.01487 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 0.00467 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 0.00572 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{0.01487}{3} - \frac{0.00467}{2} + \frac{0.00572}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-0.05948}{3} + \frac{0.01401}{2} - \frac{0.00572}{6} \right] * X + 0.01487$$

P₂(X) = 0.00562*X² - 0.0158*X + 0.01487	=====> eq5
--	------------

b) Polariser pendant 24 heures:

* L'équation de la Résistivité :

Tableau III.6 : La résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 24 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =85.265	Y ₁ =71.05	Y ₂ =49.76	Y ₃ =37.99

$$P_2(X) = 85.265 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 71.05 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 49.76 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 85.265 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 71.05 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 49.76 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{85.265}{3} - \frac{71.05}{2} + \frac{49.76}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-341.06}{3} + \frac{213.15}{2} - \frac{49.76}{6} \right] * X + 85.265$$

P₂(X) = 1.19*X² - 15.405*X + 85.265	=====> eq6
--	------------

* L'équation de la Conductivité :

Tableau III.7 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 24 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =0.0111	Y ₁ =0.014	Y ₂ =0.02	Y ₃ =0.0263

$$P_2(X) = 0.0111 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 0.014 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 0.02 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 0.0111 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 0.014 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 0.02 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{0.0111}{3} - \frac{0.014}{2} + \frac{0.02}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-0.0444}{3} + \frac{0.042}{2} - \frac{0.02}{6} \right] * X + 0.0111$$

$P_2(X) = 3.75 * 10^{-5} * X^2 + 0.00285 * X + 0.0111$

=====> eq7

c) Polariser pendant 48 heures:

* L'équation de la Résistivité :

Tableau III.8 : La résistivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 48 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =68	Y ₁ =55.93	Y ₂ =38.85	Y ₃ =31.18

$$P_2(X) = 68 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 55.93 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 38.85 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 68 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 55.93 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 38.85 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{68}{3} - \frac{55.93}{2} + \frac{38.85}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-272}{3} + \frac{167.79}{2} - \frac{38.85}{6} \right] * X + 68$$

$P_2(X) = 1.177 * X^2 - 13.246 * X + 68$

=====> eq8

* L'équation de la Conductivité :

Tableau III.9 : La conductivité de polyaniline en fonction de la quantité de PZT polarisé pendant 48 heures.

X (%)	X ₀ =0	X ₁ =1	X ₂ =3	X ₃ =5
Y	Y ₀ =0.01325	Y ₁ =0,0178	Y ₂ =0.0257	Y ₃ =0.032

$$P_2(X) = 0.01325 * \frac{(X-1)*(X-3)}{(0-1)*(0-3)} + 0.0178 * \frac{(X-0)*(X-3)}{(1-0)*(1-3)} + 0.0257 * \frac{(X-0)*(X-1)}{(3-0)*(3-1)}$$

$$P_2(X) = 0.01325 * \frac{(X^2-4X+3)}{3} + 0.0178 * \frac{(X^2-3X)}{-2} + 0.0257 * \frac{(X^2-X)}{6}$$

$$P_2(X) = \left[\frac{0.01325}{3} - \frac{0.0178}{2} + \frac{0.0257}{6} \right] * X^2 + \left[\frac{-0.053}{3} + \frac{0.0534}{2} - \frac{0.0257}{6} \right] * X + 0.01325$$

$P_2(X) = -0.0002 * X^2 + 0.00475 * X + 0.01325$

=====> eq9

III.3.1.3 Les équations selon le temps de polarisation:

D'après le travail expérimental [18], on a :

X(h)= 7 h ; 24 h ; 48 h.

Pour : n=2 si X : Le temps de polarisation (en heures).

Y : La propriété qui correspond au temps.

* Pour 1% de PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :

a) L'équation de la Résistivité :

Tableau III.10 : La résistivité de polyaniline dopée (1% de PZT) en fonction de temps de la polarisation.

X (h)	X ₀ =0	X ₁ =7	X ₂ =24	X ₃ =48
Y	Y ₀ =335,6	Y ₁ =214	Y ₂ =71,05	Y ₃ =55,93

b) L'équation de la Conductivité:

Tableau III.11 : La conductivité de polyaniline dopée (1% de PZT) en fonction de temps de la polarisation.

X (h)	X₀=0	X₁=7	X₂=24	X₃=48
Y	Y₀=0,00297	Y₁=0,00467	Y₂=0,014	Y₃=0,0178

*** Pour 3% PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :**

a) L'équation de la Résistivité :

Tableau III.12 : La résistivité de polyaniline dopée (3% de PZT) en fonction de temps de la polarisation.

X (h)	X₀=0	X₁=7	X₂=24	X₃=48
Y	Y₀=207,34	Y₁=174,58	Y₂=49,76	Y₃=38,85

b) L'équation de la Conductivité:

Tableau III.13 : La conductivité de polyaniline dopée (3% de PZT) en fonction de temps de la polarisation.

X (h)	X₀=0	X₁=7	X₂=24	X₃=48
Y	Y₀=0,00482	Y₁=0,00572	Y₂=0,02	Y₃=0,0257

*** Pour 5% PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :**

a) L'équation de la Résistivité :

Tableau III.14 : La résistivité de polyaniline dopée (5% de PZT) en fonction de temps de la polarisation.

X (h)	X₀=0	X₁=7	X₂=24	X₃=48
Y	Y₀=70,88	Y₁=55,47	Y₂=37,99	Y₃=31,18

b) L'équation de la Conductivité:

Tableau III.15 : La conductivité de polyaniline dopée (5% de PZT) selon le temps de la polarisation.

X (h)	X ₀ =0	X ₁ =7	X ₂ =24	X ₃ =48
Y	Y ₀ =0,0141	Y ₁ =0,01802	Y ₂ =0,0263	Y ₃ =0,032

L'évolution des valeurs de Y en fonction de X ont une tendance exponentielle, après traitement d'approximation pour une forme de $Y(x) = a + y_0 \cdot \exp(-x/b)$ du premier ordre, les équations trouvées sont comme suit :

*** Pour 1% de PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :**

a) L'équation de la Résistivité :

$$P_2(X) = 44.554 + 293.966 \cdot \exp(-X / 11.71) \quad \text{=====> eq10}$$

b) L'équation de la Conductivité:

$$P_2(X) = 0.023 - 0.0208 \cdot \exp(-X / 33.08) \quad \text{=====> eq11}$$

*** Pour 3% PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :**

a) L'équation de la Résistivité :

$$P_2(X) = 15.272 + 201.780 \cdot \exp(-X / 18.414) \quad \text{=====> eq12}$$

b) L'équation de la Conductivité:

$$P_2(X) = 0.0363 - 0.033 \cdot \exp(-X / 40.322) \quad \text{=====> eq13}$$

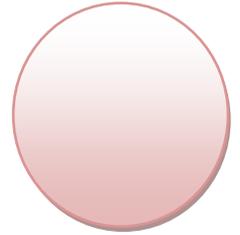
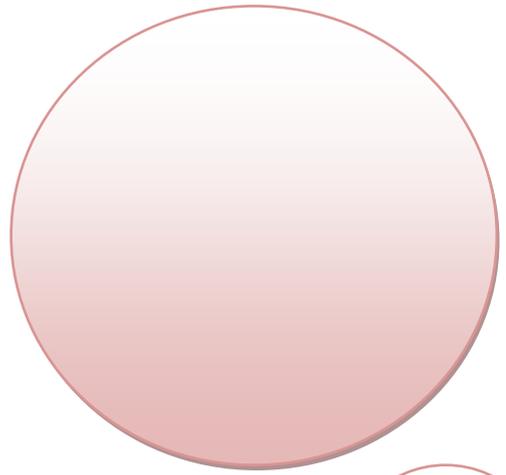
* Pour 5% PZT (Titano-Zirconates de Plomb) :

a) L'équation de la Résistivité :

$$P_2(X) = 29.48 + 41.3802 * \exp(-X / 15.11) \quad \text{=====> eq14}$$

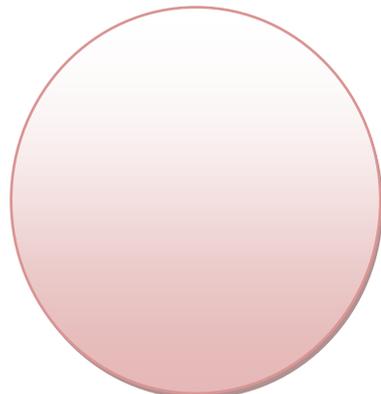
b) L'équation de la Conductivité:

$$P_2(X) = 0.0380 - 0.024 * \exp(-X / 34.253) \quad \text{=====> eq 15}$$



CHAPITRE IV

Résultats et discussion



IV.1. Etude des propriétés électriques :

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

IV.1.1. Avant la polarisation:

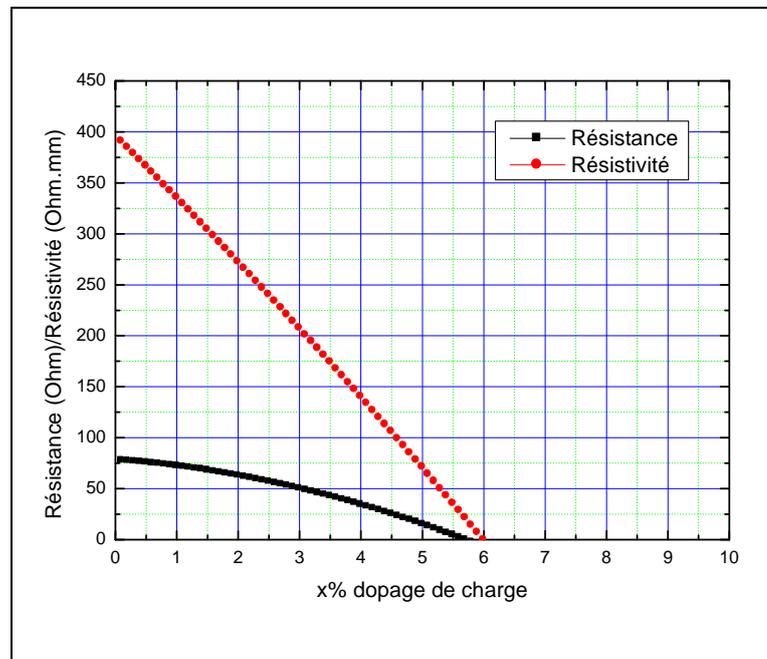


Figure IV.1 : Résistance et Résistivité des composites de polyaniline en fonction de dopage avant polarisation.

La figure IV.1 représente la variation de la résistance et la résistivité des composites à base de polyaniline en fonction de pourcentage de dopage. On observe que plus la charge de dopage s'élevée, plus que la résistance et la résistivité décroissent.

La figure IV.2 représente l'évolution de la conductivité des composites à base de polyaniline en fonction de différents pourcentages de charge. On constate clairement la croissance de la conductivité électrique avec l'augmentation du pourcentage.

Donc, on peut conclure que l'ajout progressive du dopant comme charge améliore la conductivité électrique ceci confère à la polyaniline de nouvelles propriétés.

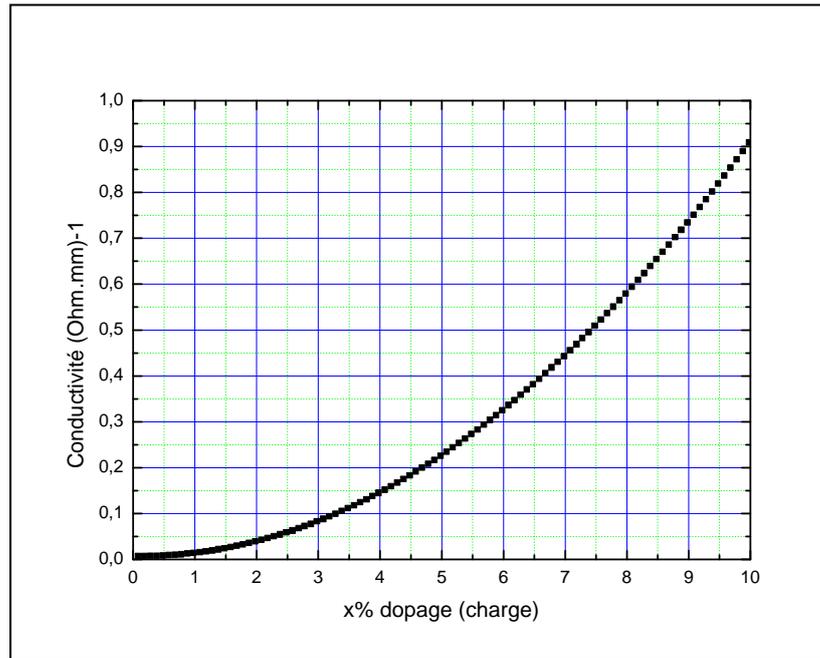


Figure IV.2 : Conductivité des composites de polyaniline en fonction de dopage avant polarisation.

IV.1.2. Après la polarisation:

a) Different temps de polarisation

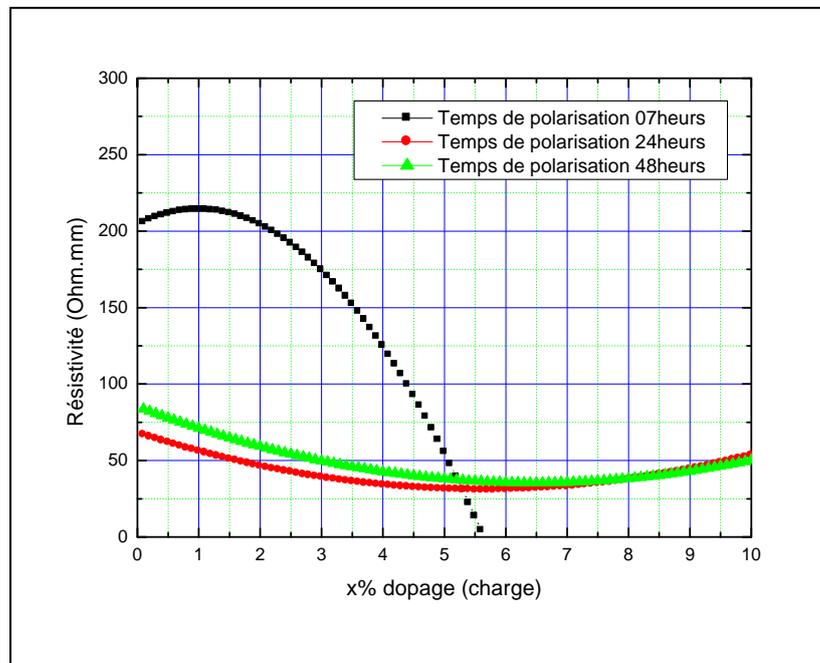


Figure IV.3 : Résistivité en fonction de dopage pour différents temps de polarisation.

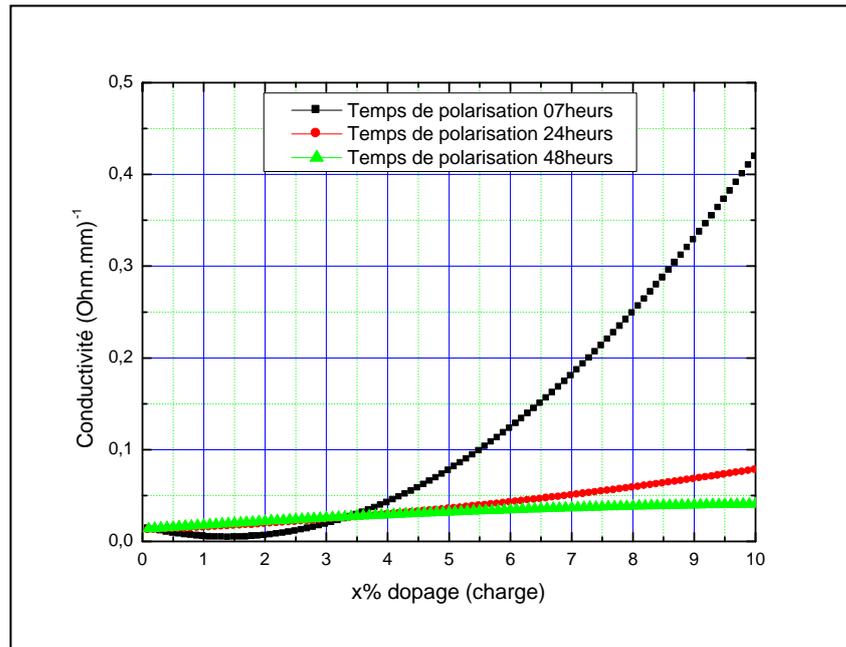


Figure IV.4 : Conductivité en fonction de dopage pour différents temps de polarisation.

Les figures IV.3 et IV.4 représentent l'évolution de la résistivité et la conductivité respectivement en fonction des différents pourcentages de charge et pour différents temps de polarisation 07hr, 24hrs et 48hrs.

D'après les figures IV.3 et IV.4 on constate :

- La croissance du pourcentage de dopage provoque une diminution de la résistivité par contre et d'autre part la conductivité augmente, cela nous a permis de dire que l'ajout progressif du dopant améliore le comportement électrique du composite. On remarque aussi qu'à partir d'un pourcentage juste $> 6\%$ la résistivité augmente légèrement pour une polarisation de 24h et 48h par contre la conductivité est la même pour les trois temps de polarisation à $3,4\%$.
- On constate aussi que la conductivité augmente progressivement et rapidement avec la croissance de quantité du dopant pour le cas du temps de polarisation égal à 07hrs.

b) Pour différents charges de PZT (Titano-Zirconates de Plomb):

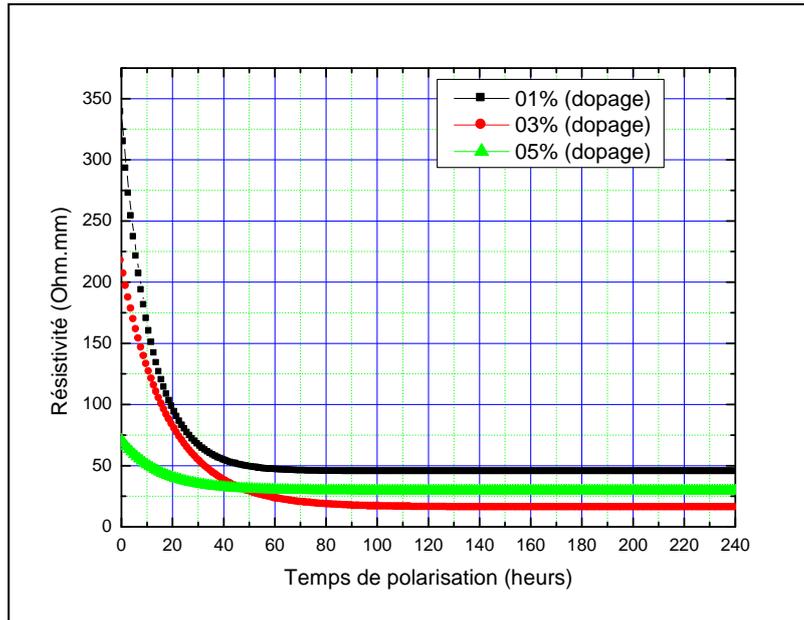


Figure IV.5 : Résistivité en fonction du temps de polarisation pour différents pourcentages de dopage.

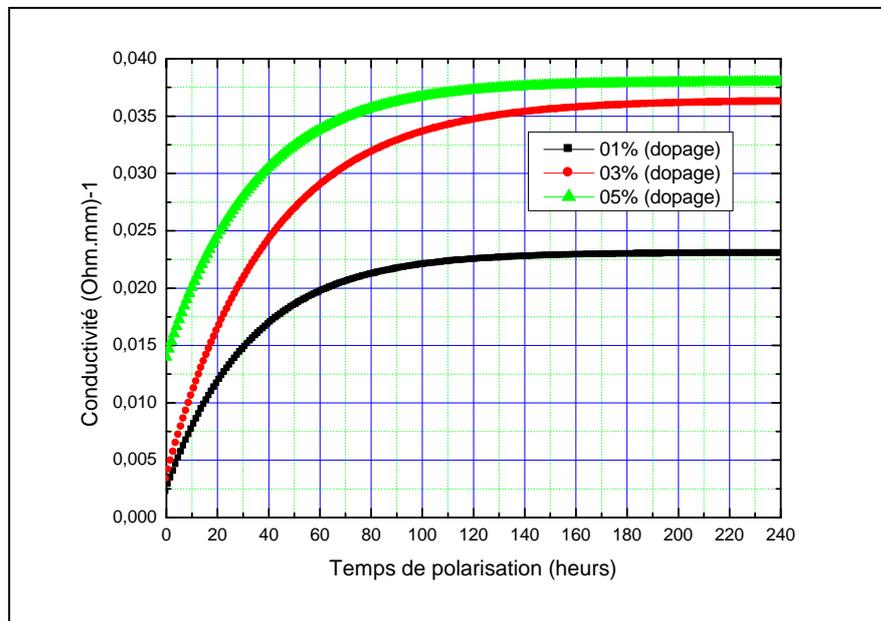
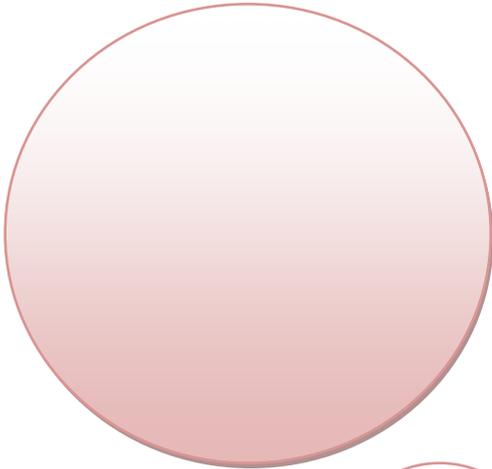


Figure IV.6 : Conductivité en fonction du temps de polarisation pour différents pourcentage de dopage

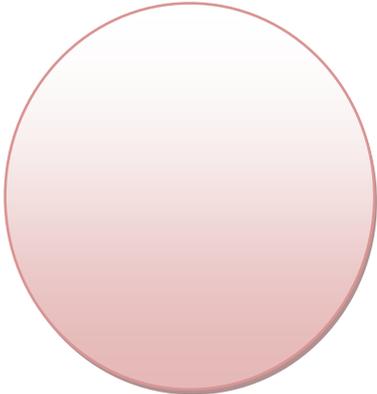
Les figures IV.5 et IV.6 illustre l'évolution de la résistivité et la conductivité respectivement en fonction de temps de polarisation pour différents pourcentages de charge 01%,03% et 05%.

D'après les figures IV.5 et IV.6, on observe :

- Plus que le temps de polarisation est élevé, plus que la résistivité diminuée alors que la conductivité augmente.
- Les valeurs de la résistivité et conductivité se stabilisent à 160 hrs de polarisation pour 05%, 180 hrs pour 03% et 120 hrs pour 01%.



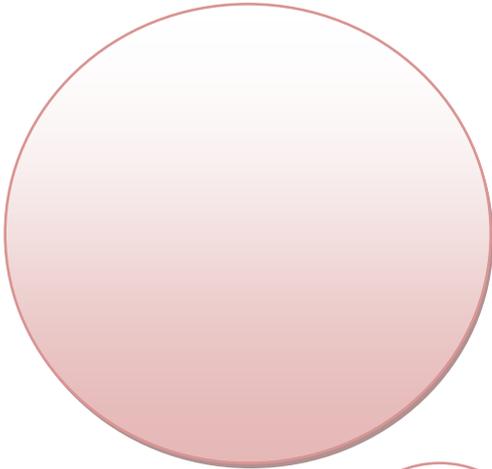
**CONCLUSION
GENERALE**



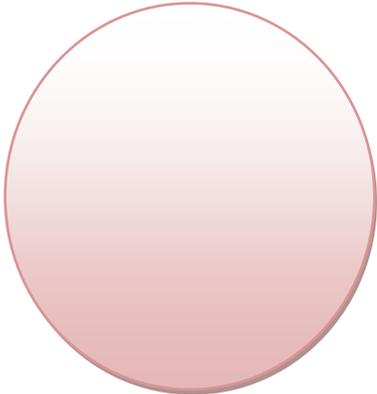
Ce travail est une tentative de calcul numérique basé sur des résultats expérimentaux. Dont le but est de trouver des corrélations empiriques entre les différents paramètres opératoires et les propriétés électriques d'un composite à base de polyaniline dopé par une charge PZT (Titano-Zirconates de Plomb). L'analyse et le traitement numérique de ces équations (modélisation et simulation) permis d'étudier l'effet de différents paramètres comme le temps de polarisation et le taux du dopant utilisé (pourcentage) sur les propriétés électriques de ce matériau.

D'après la discussion des résultats obtenus on conclure :

- 1- l'ajout progressive du dopant comme charge améliore la conductivité électrique ceci confère à la polyaniline de nouvelles propriétés.
- 2- A partir d'un pourcentage juste $> 6\%$ la résistivité augmente légèrement pour une polarisation de 24h et 48h par contre la conductivité est la même pour les trois temps de polarisation à 3.4%.
- 3- On constate aussi que la conductivité augmente progressivement et rapidement avec la croissance de quantité du dopant pour le cas du temps de polarisation égal à 07hrs.
- 4- Plus que le temps de polarisation est élevé, plus que la résistivité diminuée alors que la conductivité augmente.
- 5- Les valeurs de la résistivité et conductivité se stabilisent à 160 hrs de polarisation pour 05%, 180 hrs pour 03% et 120 hrs pour 01%.



**LISTE DES
REFERENCES**



- [1] J. Nkongo « Les polymères dans l'industrie », mémoire de master, Université de Douala, Cameroun (2005).
- [2] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, « Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. », Article, Journal. Am. Chem. Soc., vol 121, P 71–78, (1999)
- [3] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [4] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017).
- [5] O. Belaidi « Etude d'un réseau de polymères à base d'Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et de Tri Propylene Glycol Diacrylate (TPGDA) : Cinétique de gonflement dans des solvants isotropes – Diagrammes de phases expérimentaux », mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2007).
- [6] I. Zoubire « élaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère ZnO », mémoire de master, université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2017).
- [7] N. Nemiche « Synthèse et caractérisation de copolymères séquencés à séquences hydrophiles de poly(1,3-dioxolane), de poly(éthylène glycol) et de poly(N-vinylpyrrolidone) », mémoire de magister, Université Ahmed Ben Bella - Oran, Algérie (2013).
- [8] D. A. Tomalia, H. Bake, J. Dewald, J. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, P. Smith « A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules », Article, Polymer Journal, P 17-117 (1985).
- [9] S. Adkins, M. Burmeister, "Analytical Biochemistry", Article, vol 240, P 17-234, (1996).
- [10] Gower MD, Shanks RA, The effect of varied monomer composition on adhesive Performance and peeling master curves for acrylic pressure sensitive adhesives, J Appl Polym Sci, Vol 93, P 2909-2917, (2004).
- [11] L. Djoudi « notion fondamentale sur les polymères », Article, Université Mohamed Khider - Biskra, Algérie (2007).
- [12] S. Hamel « Elaboration et caractérisation de pastilles de polymères acryliques réticulés obtenus par photo-polymérisation UV-Application à la rétention de molécules de faible poids moléculaire », mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2016).
- [13] M. Bouziane « Élaboration d'un composite polyaniline/polystyrène destiné à l'emballage antistatique », mémoire de master, Université Moulay Tahar – Saida, Algérie (2015).
- [14] S. Palaniappan, A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». Prog. Polym. Sci, Vol 33, P 732–758 (2008).
- [15] 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 Farhat Abbas - Sétif, Algérie (2011).

Liste des références

- [16] A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », mémoire de magister, université Laval – Québec, Canada (2011).
- [17] S. Carquigny « conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement », thèse de doctorat, université Lille-1, France (2011).
- [18] O.H. Annad, « Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel (semi-conducteur) », mémoire de master, Université Mohamed khider - Biskra, Algérie (2019).
- [19] L. Pujo-Menjouet, « Introduction à l'analyse numérique. », cours Deuxième année de licence, Université Claude Bernard – Lyon, France P 6.
- [20] Z. Ogbi, « Mesure automatisée du spectre d'absorption optique des cellules solaires », mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie (2014).

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à estimer l'effet des différents paramètres opératoires inclus le taux de dopage et le temps de polarisation sur les propriétés électriques d'un composite à base de polyaniline. Cette étude s'agit d'un développement mathématique des corrélations empiriques basées sur des données expérimentales utilisées comme référence. Cet étude a montré que l'ajout progressive (augmentation du pourcentage) du dopant comme charge améliore la conductivité électrique, ainsi que Plus le temps de polarisation est élevé, plus que la conductivité augmente, ceci confère à la polyaniline de nouvelles propriétés.

Mots Clés: polyaniline, polarisation, conductivité électrique, semi-conducteur.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تقدير تأثير المعايير العملية المختلفة بما في ذلك معدل التنشيط ووقت الإستقطاب على الخواص الكهربائية لمركب يعتمد على متعدد الأنيلين. هذه الدراسة عبارة عن تطوير رياضي للإرتباطات التجريبية بناءً على البيانات التجريبية المستخدمة كمرجع. أوضحت هذه الدراسة أن الإضافة التدريجية (الزيادة في النسبة المئوية) للشوائب كشحنة يحسن الناقلية الكهربائية، وكذلك كلما زاد وقت الإستقطاب، زادت الناقلية، مما يعطي خصائص جديدة لمتعدد الأنيلين.

الكلمات المفتاحية: متعدد الأنيلين، الإستقطاب، الناقلية الكهربائية، شبه ناقل.