

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention Du
diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique

Thème :

*Synthèse, Caractérisation Et Application D'un Nouveau Matériau
Electro-Actif*

Présenté par :
Tababouchet Mohamed Yacine

Soutenue publiquement le 23/09/2024

Devant le jury composé de :

Bendjaouahdou Chawki	Professeur	Président	Université de Biskra
Sakri Adel	Maitre de Conférence	Rapporteur	Université de Biskra
Bouremel Cherifa	Maitre de Conférence	Co-rapporteur	Université de Biskra
Makhloufi Abdesselem	Professeur	Examineur	Université de Khenchela
Khalef Abdelhamid	Professeur	Examineur	Université d'Eloued
Nouar Yacine	Maitre de Conférence	Examineur	Université de Setif-1-

Remerciements

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur **Sakri Adel**, Docteur à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour son encadrement dévoué de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes sincères gratitude pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard, son écoute, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse. Bien qu'ayant de lourdes responsabilités, il a su répondre à toutes mes sollicitations, et l'aide et la confiance qu'il a pu m'apporter ont grandement contribué à l'avancement de mon travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon co-directeur de thèse, madame **Bouremal Cherifa**, Docteur à l'université Mohamed Khider de Biskra, pour son suivi scientifique, et d'avoir consacré du temps à la relecture de ce manuscrit de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du jury pour leur contribution essentielle à l'évaluation de ma thèse. En premier lieu, Monsieur **Bendjaouahdou Chawki**, Docteur à l'université Mohamed Khider de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Mes sincères remerciements à Monsieur **Makhloufi Abdesslam**, Professeur à l'université de Khenchela, pour avoir accepté de de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **Khalef Abdelhamid**, Professeur à l'université d'Elouad, pour avoir accepté faire partie du jury d'examiner mon travail

Mes vifs remerciements à Monsieur **Nouar Yacine**, Docteur à l'université de setif, pour avoir accepté de participer au Jury d'examen de mon travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance aux docteurs **Hamma Amel**, **Bezza Abdeslam**, **Reda khelladi**, et **Antar Bouhank** pour leur expertise et leur soutien indispensable dans la réalisation des analyses de caractérisation. Leur aide était très utile à la réussite de cette recherche.

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Résumé

Introduction Générale..... 1

Chapitre I : Etat de l'art Sur Les Matériaux Electroactifs : Polymères Electroactifs

I.1. Les Matériaux Electroactifs 6

I.2. Les Polymères Electroactifs : (EAPs) 9

I.2.1. Historique 9

I.2.2. Classification des Polymères électroactifs : 10

I.2.2.1 Polymères Ioniques Electroactifs 11

I.2.2.1.1 Les Polymères conducteurs (CP) 11

I.2.2.1.2 Gel ionique : (IPG) 13

I.2.2.1.3 Composites polymères-métal ioniques (IPMC) 14

I.2.2.2 Polymères électroactifs Electronique 15

I.2.2.2.1 Les Polymères piézoélectriques 15

I.2.2.2.2 Élastomères diélectriques (ED) 17

I.2.3 Les avantages et les inconvénients des EAPs 19

Références

Chapitre II : Application Des Polymères Electroactif A La Détection De L'humidité

II.1. Introduction	24
II.2. Capteurs d'humidité à base des polymères électroactifs	25
II.3. Mécanisme de la détection et phénomène d'absorption	26
II.3.1. Mécanisme de la détection	26
II.3.2. Phénomène d'adsorption	27
II.3.2.1 Adsorption physique (la physisorption)	27
II.3.2.2. Adsorption chimique (la chimisorption)	28
II.4. Techniques d'élaboration.....	28
II.4.1 La technique d'enduction centrifuge (Spin coating).....	28
II.4.2. L'électrofilage (electrospinig)	29
II.4.3. Drop casting	29
II.4.4. Sérigraphie	30
II.5. Types de capteurs d'humidité à base des Polymères électroactifs	31
II.5.1. Capteurs d'humidité résistifs	31
II.5.2. Capteurs d'humidité capacitifs	32
II.6. Polymères électroactifs utilisés pour la détection d'humidité	33
II.6.1. Les Polymères Conducteurs	33
II.6.2. Les polymères électrolytiques	35
II.6.3. Les polymères diélectriques	36
II.7. Modification Chimique des Polymères Pour une détection optimale d'humidité.....	37
II.7.1. Réticulation des polymères	38
II.7.2. Copolymérisation des polymères	39
II.7.3. Greffage des groupements fonctionnel	39
II.7.4. Mélange et combinaison des polymères hydrophobes et hydrophiles	40
II.8. Optimisation des conditions de synthèse pour une Meilleure Détection d'Humidité	41
II.8.1. Choix de la matrice polymère	41
II.8.2. Choix de nanocharges (nanoparticules)	42
II.9. Polyvinyle alcool PVA et Polyaniline PANi : Une synergie efficace pour la détection de l'humidité.....	43
Références	

Chapitre III : Etude Expérimentale.

III. Elaboration et caractérisation des films électroactifs	55
III.1. Elaboration des Films électroactifs	56
III.1.1. Préparation des nanocomposites conducteurs à base de Polyaniline.....	56
III.1.1.1. Synthèse de la Polyaniline (PANi)	56
III.1.1.2. Synthèse des Nanocomposites (PANi-OxM).....	57
III.1.2. Préparation de la Matrice à base de PVA	59
III.1.2.1. Préparation de la solution du PVA	59
III.1.2.2. copolymérisation du PVA avec de la gélatine (PVA-Gelatine) .	60
III.1.3. Elaboration des films composites.	60
III.2. Application à la détection de l'humidité	63
III.2.1. Préparation des solution salines saturés	63
III.2.2. Mode Opérateur	63
III.3. Techniques de caractérisation.....	65
III.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR).....	65
III.3.2. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	66
III.3.3. Diffractions des rayons x (DRX)	67
III.3.4. La photométrie Ultraviolet-visible (Uv-Vis).....	68
III.3.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	68
III.3.6. caractérisation électrique	69
➤ Mesure de la conductivité électrique	
III.3.7. caractérisation mécanique.....	70
a. Essai de traction	
b. Essai de dureté	

Références

Chapitre IV : Résultats Et Discussion.

IV.1. Etudes des nanostructures de la Polyaniline et ses dérivées	74
IV.1.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	74
IV.1.2. Analyse Par La Diffraction Des Rayons X (DRX)	77
IV.1.3 Analyse Par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	79

IV.1.4 Etude de propriétés électriques des nanocomposites	82
➤ Etude de résistivité électrique	
➤ Etude de la conductivité électrique	
IV.2. Etude de la matrice Polyvinyle alcool-Gélatine PVA-G	84
IV.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	84
IV.2.2. Etude des propriétés mécanique	86
a. Essai de traction	
a.1. Variation du module de Young E.....	89
a.2 Effet de la gélatine sur l'allongement à la rupture du PVA.....	90
b. Essai de dureté.....	91
IV.3. Etude de films composites PVA-G@PANi-OxM pour la détection de l'humidité.....	92
IV.3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	93
IV.3.2 Analyse Par La Diffraction Des Rayons X (DRX)	95
IV.3.3 Analyse Par Spectrophotométrie UV-Visible	96
IV.3.4 Etude de propriétés mécanique.....	99
a. Essai de traction	
a.1 : Etude de l'allongement à la rupture du PVA-G@PANiOxM.....	102
b. Essai de dureté.....	104
IV.3.5. Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	105
IV.3.6. Etude du comportement des films composites sous l'effet de l'humidité.....	110
IV.3.6.1. Les films composites PVA-G@PANi-ZnO	110
♠ Variation de la résistivité des films en fonction de l'humidité	110
IV.3.6.2. Les films composites PVA-G@PANi-Fe ₂ O ₃	112
♠ Variation de la résistivité des films en fonction de l'humidité	112
IV.3.6.3. Les films composites PVA-G@PANi-TiO ₂	114
♠ Variation de la résistivité des films en fonction de l'humidité	114
Références	
Conclusion Générale.....	119

Liste des Figures :

Figure I.1. Schéma illustratif présente les fonction nécessaire d'un matériau intelligent.....	7
Figure I.2. Présentation des différents catégories d'un matériau électroactif.....	9
Figure I.3. Classification de différents types de Polymères électroactifs.....	11
Figure I.4. Processus de la réaction Oxydo-réduction dans la polyaniline.....	12
Figure I.5. Changement de volume pendant le cycle oxydoréduction dans un polymère conducteur.....	13
Figure I.6. La structure sandwich d'un IPMC.....	15
Figure I.7. Illustration photographique d'un capteur de pression piézoélectrique à base d'un polymère.....	16
Figure I.8. Le moment dipolaire dans la structure atomique du PVDF.....	17
Figure I.9. Phénomène de polarisation dans un élastomère diélectrique.....	18
Figure I.10. Principe de fonctionnement d'un actionneur à base d'élastomère diélectrique.....	19
Figure I.11. Capteurs DE appliqués directement sur la main permettant de mesurer le mouvement et le comportement.....	19
Figure II.1. Mécanisme schématisé pour la détection d'humidité.....	28
Figure II.2. Formation de films minces par la technique Spin-coating.....	29
Figure II.3. Schéma illustrative de la technique électrospining appliquer sur la solution du PVA.....	30
Figure II.4. Schéma présente la technique drop casting.....	31
Figure II.5. Technique de sérigraphie utilisé dans la fabrication d'un capteur d'humidité.....	31
Figure II.6 capteur d'humidité de type résistif	32
Figure II.7 schéma d'un capteur d'humidité de type capacitif.....	33
Figure II.8. Structure moléculaire d'un polymère diélectrique.....	37
Figure II.9 Réaction de réticulation du polychlorométhylstyrène par diaminoalcane.....	39
Figure II.10. Diagramme schématisé de la copolymérisation.....	40
Figure II.11. Diagramme schématisé d'une chaine polymérique greffée.....	41
Figure II.12. Structure chimique du Poly vinyle alcool (PVA).....	44
Figure II.13 : Structure chimique de la gélatine.....	45
Figure III.1 : Montage Expérimentale de la réaction de polymérisation de la Polyaniline.....	58

Figure III.2 : Schématisation des étapes de préparation des nanocomposites dérivées de la polyaniline(PANiOxM).....	59
Figure III.3 : Préparation de la solution du PVA.....	61
Figure III.4 : Schématisation des étapes de préparation des films nanocomposites PVA-G@PANi-OxM.....	63
Figure III.5 : présentation des solutions salines saturées.....	64
Figure III.6 : Schématisation de la mesure de la résistivité électrique des films nanocomposites PVA-G@PANi-OxM dans un milieu humide.....	65
Figure III.7 : Description du mécanisme d'analyse par spectromètre d'absorption IR.....	66
Figure III.8 : image réel de dispositife MEB de type JEOL-JSM 7001 F.....	67
Figure III.9 : principe de diffraction des rayons X.....	68
Figure III.10 : Image d'un Spectrophotomètre UV-Visible (UV-1900i)	69
Figure III.11 : image d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la marque NETZSCH 200F3.....	70
Figure III.12 : schéma illustré le principe de mesure par la méthode 4 points.....	70
Figure III.13 : image de la machine de traction model ZwickRoell 2.5 KN.....	72
Figure IV.1. Spectres infrarouges des nanocomposites PANI et PANi-ZnO.....	77
Figure IV.2. Spectres infrarouges des nanocomposites PANI et PANi-Fe ₂ O ₃	77
Figure IV.3. Spectres infrarouges des nanocomposites PANI et PANi-TiO ₂	77
Figure IV.4. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANI et PANi-ZnO....	79
Figure IV.5. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANI et PANi-Fe ₂ O ₃ ...	79
Figure IV.6. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANi-TiO ₂	80
Figure IV.7. Image MEB des nanoparticules PANi-ZnO (1%, 3%, 5%).....	80
Figure IV.8. Image MEB des nanoparticules PANi-Fe ₂ O ₃ (1%, 3%, 5%).....	81
Figure IV.9. Image MEB des nanoparticules PANi-TiO ₂ (1%, 3%, 5%).....	82
Figure IV.10 la conductivité de PANi-ZnO avec différents taux de ZnO.....	83
Figure IV.11 la résistivité de PANi-ZnO avec différents taux de ZnO.....	83
Figure IV.12 la conductivité de PANi- Fe ₂ O ₃ avec différents taux de Fe ₂ O ₃	84
Figure IV.13 la résistivité de PANi- Fe ₂ O ₃ avec différents taux de Fe ₂ O ₃	84
Figure IV.14 la conductivité de PANi- TiO ₂ avec différents taux de TiO ₂	84
Figure IV.15 la résistivité de PANi- TiO ₂ avec différents taux de TiO ₂	84
Figure IV.16. Spectres infrarouges des films du PVA à différents teneurs en gélatine (%)....	86
Figure IV.17. Courbes de traction des films PVA modifier par la gélatine à différents pourcentages (10%, 20%, 30%, 40% et 50%).	89

Figure IV.18. Variation du Module de Young avec la teneur en gélatine dans la matrice du PVA.....	90
Figure IV.19. Variation de l’allongement à la rupture avec la teneur en gélatine dans la matrice du PVA.....	91
Figure VI.20. Évolution de la dureté Shore A du PVA-G en fonction de % de la gélatine..	92
Figure IV.21. Représentation des spectres infrarouges des films du PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM	94
Figure. IV.22. Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de PVA, PVA-G et PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%)....	96
Figure IV.23. (a-f) Représentation des spectres d’absorption Uv-Visibles des films PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM (%)	99
Figure IV.24. (a-f) Courbes de traction des films PVA-G avec différent teneurs en PANi-OxM (%).....	102
Figure IV.25. Variation de l’allongement à la rupture avec la teneur en gélatine dans la matrice du PVA.....	104
Figure VI.26. Évolution de la dureté Shore D du PVA-G en fonction de % de PANi-OxM.....	105
Figure IV.27 (a-g). Thermogrammes DSC des films PVA-G à différents pourcentages de PANi-OxM.....	110
Figure IV.28. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-ZnO en fonction RH %.....	112
Figure IV.29. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-Fe ₂ O ₃ en fonction RH %.....	114
Figure IV.30. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-TiO ₂ en fonction RH %.....	116

Liste des Tableaux :

Tableau I.1 : Principaux matériaux intelligents, stimuli et réponses associés et principaux domaines d'application

Tableau I.2 : Changement typique des propriétés observées lors de la stimulation électrique pour faire passer les PCE de l'état oxydé à l'état réduit.

Tableau I.3 : avantages et inconvénients des polymères électroactifs EAPs

Tableau III.1 : Produits utilisés dans la préparation des nanocomposites PANi-OxM

Tableau III.2 : Produits utilisés dans la préparation de la matrice composite PVA-Gélatine

Tableau III.3 : Produits utilisés dans la préparation des films composites PVA-G@PANi-OxM

Tableau IV.1 : Nombre d'ondes et pics d'absorption des échantillons obtenus.

Liste d'abréviations :

EAPs : Polymères Electroactifs.

CP : Polymères conducteurs.

IPG : Gel ionique.

ED : Élastomères diélectriques.

PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle).

PVA : Poly (vinyle alcool).

PANi : Polyaniline.

ZnO : oxyde de Zinc.

TiO₂ : dioxyde de Titane.

Fe₂O₃ : oxyde ferrique.

PVA-G : Polyvinyle alcool-Gélatine.

O_xM : Oxyde métallique.

PVDF : Poly (fluorure de vinylidène).

IPMC : Composites métal-polymère ioniques.

PPy: Poly pyrrole.

PEDOT: poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

PU : Polyuréthanes.

PET : poly (téréphtalate d'éthylène)

PVA-Ac: poly (vinyl alcool-co-vinyl acétal)

RH : humidité relative.

CAB : Butyrate d'acétate de cellulose.

APS : Persulfate d'ammonium.

HCl : acide chlorhydrique.

FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV : Ultraviolet-visible.

XRD : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ISO : Organisation Internationale de normalisation

T_f : Température de fusion.

T_g : Température de transition vitreuse.

ملخص:

جذبت الدراسات التي أجريت على المواد النشطة كهربياً، وخاصة البوليمرات النشطة كهربياً، الاهتمام في السنوات الأخيرة نظراً لقدرتها على التكيف مع مختلف أشكال الأجهزة والأشكال الهندسية المختلفة. الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير مادة نشطة كهربياً لتطوير أغشية ناعمة ومرنة تستخدم كمستشعرات للرطوبة. ولهذا الغرض، تم تحضير الطبقة الحساسة اعتماداً على متعدد فينيل الكحول PVA الذي يتمتع بخصائص مثيرة للاهتمام، وتم تعديله بمحتويات جيلاتينية مختلفة لتحسين قدرته على امتصاص جزيئات الماء. باستخدام تقنية البلمرة التأكسدية في الموقع، تم تحضير المسحوق الموصل على أساس متعدد الانيلين PANi المنشط بثلاثة أنواع من أكسيد المعدن: أكسيد الزنك (ZnO) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) وأكسيد الحديد (Fe₂O₃) بنسب مختلفة، وذلك لتحسين خواصه الكهربائية. يتم خلط المركبين باستخدام تقنية خلط المحاليل. اين يتم الحصول على الأغشية الحساسة على شكل طبقات رقيقة بطريقة الصب المتساقط.

قمنا بإجراء عدة تحليلات، منها التركيبية، المورفولوجية، الميكانيكية والحرارية باستخدام FT-IR، UV-Visible، DSC، MEB، XRD. تم إجراء دراسة الخواص الميكانيكية باستخدام اختبارات قوة الشد واختبارات الصلابة. ينتهي هذا العمل بدراسة تقييم استجابة الأغشية المركبة التي تم تطويرها كدالة للرطوبة الناتجة عن المحاليل الملحية. تم تسجيل استجابة الأفلام المعتمدة على PVA-G@PANi-OxM في نطاق يتراوح بين 10% و95% من الرطوبة النسبية. أظهرت النتائج تكوين المجموعات المرغوبة في كل مستحضر، وأظهر التوصيف الميكانيكي أن وجود 20% من الجيلاتين يحسن الاستطالة عند الكسر حتى 200% من مركبات PVA-G. أظهرت الناقلية الكهربائية للمركبات النانوية التي تم تقييمها بطريقة النقاط الأربع زيادة كبيرة في التوصيلية، حيث وصلت القيم القصوى إلى 1.59 S.cm⁻¹ في PANi-ZnO، و 1.34 S.cm⁻¹ في PANi-TiO₂، و 1.23 S.cm⁻¹ في PANi-Fe₂O₃. تعرض الأفلام المركبة لمستويات رطوبة مختلفة يؤدي إلى انخفاض المقاومة الكهربائية للأفلام. هذه النتائج تجعل هذه الأفلام المركبة حساسة للرطوبة، مما قد يجعلها مفيدة لتطبيقات استشعار الرطوبة.

الكلمات المفتاحية: متعدد الانيلين، متعدد فينيل الكحول، المواد النشطة كهربياً، الرطوبة النسبية، كشف الرطوبة

Résumé :

Les études sur les matériaux électroactif, en particulier les polymères électroactifs ont attiré l'attention au cours des dernières années en raison de leur capacité à s'adapter à diverses formes et géométries de dispositifs. La présente thèse a pour objectif de synthétiser un matériau électroactif, pour développer des films souples et flexibles utilisés comme capteurs d'humidité. A cet effet, la couche sensible a été préparé a base du polyvinyle alcool PVA qui possède des propriétés intéressantes, modifier par différent teneurs en gélatine pour améliorer son pouvoir d'adsorption des molécules d'eau. Par la technique de polymérisation oxydative in-situ, la poudre conductrice a été préparé à base de la polyaniline PANi dopée par trois types d'oxyde métallique oxyde de zinc (ZnO), dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃) à différents pourcentages, afin d'améliorer ces propriétés électriques. Les deux composites sont mélangés par la technique des mélanges en solution. Les films sensibles obtenus sous forme de couches par la méthode d'drop casting. Nous avons procédé à des analyses structurales, morphologiques, mécaniques et thermiques en utilisant la FT-IR, l'UV-Visible, la DRX, le MEB et la DSC, L'étude des propriétés mécaniques a été effectuée à l'aide d'essais de résistance à la traction et le teste de dureté. Ce travail s'achève par l'étude de l'évaluation de la réponse des films composites développés en fonction de l'humidité générée par les solutions salines. La réponse des films à base de PVA-G@PANi-OxM a été enregistrée dans une plage comprise entre 10% et 95% d'humidité relative. Les résultats montrent la formation des groupements désirés dans chaque préparation, la caractérisation mécanique montre que la présence de 20% de la gélatine améliore l'allongement à la rupture jusqu'à 200% des composites PVA-G. La conductivité électrique des composites PANi-OxM évaluée par la méthode des quatre points a montré une augmentation significative de la conductivité, atteignant des valeurs maximales jusqu'à 1.59 S.cm⁻¹ dans le PANi-ZnO, 1.34S.cm⁻¹ dans le PANi-TiO₂ et 1.23 S.cm⁻¹ dans le PANi- Fe₂O₃. L'exposition des films composites aux différents taux d'humidité à entrainer une diminution dans la résistivité électrique des films.

Ces résultats rendent ces films composites sensibles à l'humidité, ce qui pourrait les rendre utiles pour des applications de détection de l'humidité.

Mots clés : Polyaniline, PVA, matériau électroactif, humidité relative, détection de l'humidité

Abstract:

Studies on electroactive materials, in particular electroactive polymers, have attracted attention over the last years due to their ability to adapt to various device shapes and geometries. The aim of this thesis is to synthesize an electroactive material in order to develop flexible films used as humidity sensors. To this end, the sensitive layer was prepared using polyvinyl alcohol (PVA), which offers interesting properties, modified by different amounts of gelatin to improve its ability to absorb water molecules. Using the in-situ oxidative polymerization technique, the conductive powder was prepared from PANi polyaniline doped with three types of metal oxide: Zinc oxide (ZnO), titanium dioxide (TiO₂) and ferric oxide (Fe₂O₃) at different percentages, in order to improve its electrical properties. The two composites are mixed using the solution mixing technique. The sensitive films were obtained in the form of layers using the drop casting method. Structural, morphological, mechanical and thermal analyses were carried out using FT-IR, UV-Visible, XRD, SEM and DSC. Mechanical properties were studied using tensile strength and hardness tests. The study concluded with an evaluation of the response of the composite films developed as a function of the humidity generated by the saline solutions. The response of the PVA-G@PANi-OxM-based films was recorded in a range between 10% and 95% relative humidity. The results show the formation of the desired groups in each preparation, and the mechanical characterization shows that the presence of 20% gelatin improves the elongation at break by up to 200%. The electrical conductivity of the nanocomposites evaluated by the four-point method showed a significant increase in conductivity, reaching maximum values of up to 1.59 S.cm⁻¹ in PANi-ZnO, 1.34 S.cm⁻¹ in PANi-TiO₂ and 1.23 S.cm⁻¹ in PANi-Fe₂O₃. Exposure of the composite films to different humidity levels resulted in a decrease in the electrical resistivity of the films.

These results make these composite films sensitive to humidity, which could make them useful for humidity sensing applications.

Key words: Polyaniline, PVA, electroactive material, relative humidity, humidity detection.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

À l'heure actuelle, les matériaux électroactifs constituent une catégorie de matériaux intelligents ayant la capacité de répondre à des stimuli électriques en modifiant leur taille, leur forme ou leurs propriétés. Ils ont suscité un intérêt particulier vu leur potentiel d'applications innovantes dans différents domaines tels que l'actionnement, l'énergie et la détection. En particulier, on trouve les polymères électroactifs (EAP) qui se distinguent par leurs caractéristiques uniques et leur polyvalence, permettant d'envisager de nombreuses applications technologiques de pointe. L'électroactivité dans les polymères est un phénomène qui permet d'obtenir des changements significatifs réversibles dans les différentes propriétés physiques ou chimiques du matériau sous l'effet d'une stimulation électrique, ou bien l'inverse si une sollicitation (mécanique, thermique...) induit une réponse électrique au sein du matériau. Ces matériaux sont devenus l'objet d'une grande attention en raison de leurs nombreuses propriétés bénéfiques, telles que la flexibilité, la légèreté, la résistance mécanique élevée, la facilité de transformation en films de grande surface et la capacité d'être moulés dans diverses configurations [1].

Au nombre des diverses applications des polymères électroactifs EAP, leur utilisation en tant que films détecteurs d'humidité se révèle particulièrement prometteuse. Ces films, dotés d'une grande sensibilité à la variation de l'humidité, exploitent les propriétés électroactives des EAP pour mesurer les variations de conductivité ou de capacité électrique en fonction de l'humidité [2]. Deux types de capteurs d'humidité à base de polymères électroactifs sont couramment distingués : les capteurs capacitifs et les capteurs résistifs. Dans les capteurs d'humidité capacitifs, les polymères se caractérisent généralement par une résistivité élevée et une faible permittivité, avec des constantes diélectriques variant entre 3 et 7. L'adsorption de molécules d'eau à la surface du polymère, facilitée par la présence des groupes hydroxyles hydrophiles et de groupes carbonyles, entraîne une augmentation de la capacité mesurée en raison de la permittivité relative élevée de l'eau. La majorité de ces polymères sont des dérivés de la cellulose (acétate), du polyimide, et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [3]. Bien que les capteurs d'humidité capacitifs à base de polymère aient démontré des performances de détection remarquables, ils présentent également certaines limites, notamment un coût de production relativement élevé et des configurations électriques complexes.

Dans le cas des capteurs d'humidité à polymères électroactifs résistifs, la mesure de l'humidité est effectuée grâce aux variations de la résistivité ou de la conductivité du film sensible provoqué par le contact avec la vapeur d'eau selon le phénomène d'adsorption, de réactions chimiques, de diffusion et de gonflement qui se produisent à la surface ou au sein de la couche sensible. Les matériaux utilisés comprennent des polymères polyélectrolytes dotés de groupe ionique hydrophile ou polaire chargé [4], ainsi que des polymères conducteurs ou conjugués. En raison de leur facilité de synthèse et de leur stabilité environnementale ont attiré une attention considérable. Parmi les polymères conducteurs les plus prometteurs, le polypyrrole et la polyaniline sont les plus remarquables.

L'objectif principal de cette recherche est d'exploiter un polymère électroactif à base de polyvinyle alcool (PVA) en tant que matrice pour la préparation d'un film capteur d'humidité. Ce choix repose sur les propriétés intrinsèques du PVA, notamment sa flexibilité, sa biocompatibilité et sa capacité à absorber l'humidité, qui en font un élément idéal pour cette application. En intégrant des matériaux conducteurs à base de la polyaniline PANi modifiée par différents oxydes métalliques. Pour ce faire, différentes techniques de synthèse ont été employées. La polymérisation oxydative in-situ a permis de synthétiser des nanocomposites associant la polyaniline à trois types d'oxydes métalliques distincts : l'oxyde de Zinc (ZnO), le dioxyde de Titane (TiO₂) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃), dans le but d'améliorer les propriétés électriques du matériau. La méthode des mélanges en solution a été utilisée pour élaborer la matrice composite PVA-Gélatine et préparer le matériau composite PVA-G@PANi-OxM. Finalement, nous avons utilisé la méthode de coulée (Drop casting) pour obtenir des films composites qui seront ensuite caractérisés et dont les performances en matière de détection de l'humidité seront étudiées. Les objectifs présentés ci-dessus sont exposés dans cette thèse en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art des matériaux électroactifs, en mettant l'accent sur les polymères électroactifs, leur classification et en montrant les différents types de ces matériaux.

Le deuxième chapitre donne une vue d'ensemble de l'application des polymères électroactifs à la détection de l'humidité, en citant les différents types de polymères utilisés dans ce domaine de détection et en expliquant les différentes techniques de préparation de ce type de polymère, et en concluant par un aperçu général sur les capteurs, en détaillant leurs types et présentant leur principe de fonctionnement.

Le troisième chapitre comporte deux parties. La première partie présente les différents matériaux utilisés, les produits chimiques employés au cours des expériences et présente les

techniques utilisées pour synthétiser les différents nanocomposites à base de PANi et élaboré les films biocomposites. Nous nous intéressant dans la deuxième partie à présenter les différents techniques d'analyse utilisées durant cette étude.

Le quatrième chapitre contient deux parties. La première partie expose les résultats de la caractérisation des films préparés, commençant par les nanocomposites comprenant le PANi et les oxydes métallique, suivie de la matrice biocomposite dont le PVA et la gélatine, lesquels seront utilisés pour la préparation des films en tant que détecteur de l'humidité. Nous présentons dans la deuxième partie les résultats de mesures de résistivité de différents films développés en fonction de l'humidité relative que les solutions salines génèrent avec une étude comparative entre les différents films composites : PVA-G@PANi-ZnO, PVA-G@PANi-TiO₂ et PVA-G@PANi-Fe₂O₃. Pour finir, nous achevons ce travail par une conclusion générale.

Références :

- [1] CARPI, Federico et SMELA, Elisabeth (ed.). Biomedical applications of electroactive polymer actuators. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] LI, Ning, CHEN, Xiangdong, CHEN, Xinpeng, et al. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide combined with Ag nanoparticles. RSC advances, 2017, vol. 7, no 73, p. 45988-45996.
- [3] HARREY, P. M., RAMSEY, B. J., EVANS, P. S. A., et al. Capacitive-type humidity sensors fabricated using the offset lithographic printing process. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 87, no 2, p. 226-232.
- [4] PARK, Pilyeon. Application of nano-structured conducting polymers to humidity sensing. The Pennsylvania State University, 2008.

Etat De L'art Sur Les Matériaux Electroactifs :

Polymères Electroactifs

I.1 Matériaux Electroactif

Les matériaux électroactifs appartiennent à la famille des matériaux intelligents qui connaissent un développement très important au cours de ces dernières années. Ils font de plus en plus le sujet de recherches dans de nombreux domaines scientifiques ; ils sont innovants et permettent le développement de technologies dans des domaines très divers tels que l'informatique, la robotique et le médical.

Le terme matériau intelligent est défini par la capacité du matériau à modifier spontanément de manière drastique ses différentes propriétés (notamment sa forme et géométrie, sa couleur, sa viscosité ou tout autre aspect physique). Ce changement de propriété s'effectue sous l'influence de facteurs physiques ou chimiques, tels que des stimuli électriques ou magnétiques, de pression, de température, d'humidité, de pH ou de radiations nucléaires venir de l'extérieure ou de l'intérieure du matériau [1]. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer et stocker des informations).

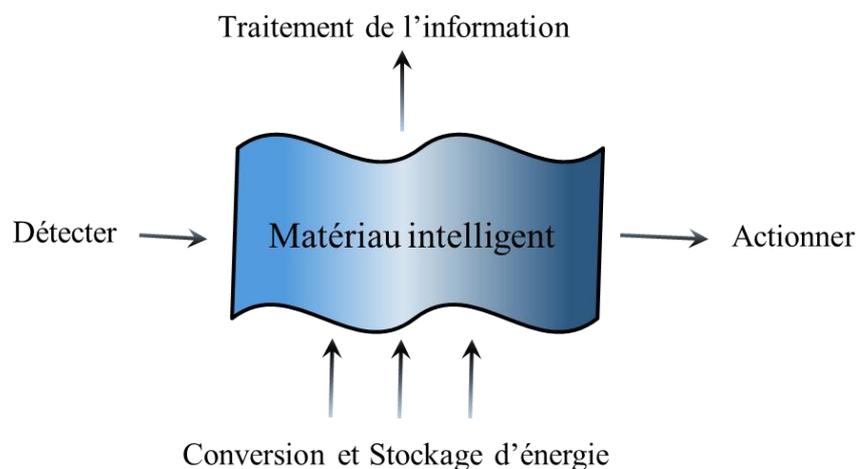


Figure I.1. Schéma illustratif présente les fonction nécessaire d'un matériau intelligent.

Fairweather a défini les matériaux intelligents actifs comme des matériaux qui possèdent la capacité de modifier leurs propriétés géométriques ou matérielles sous l'application de champs électriques, thermiques ou magnétiques, acquérant ainsi une capacité inhérente à transduire de l'énergie [2].

Généralement l'électro-activité dans un matériau est définie par une réponse réversible d'une ou plusieurs propriétés physico-chimiques (déformation, variation de température...) lors de l'application d'un champ électrique, ou bien l'inverse si une sollicitation (mécanique, thermique...) induit une réponse électrique au sein du matériau. Ces matériaux sont au cœur d'un

grand nombre d'applications, allant des actionneurs et des capteurs aux dispositifs de stockage et de production d'énergie. Les propriétés uniques des matériaux électroactifs permettent de les utiliser dans des systèmes et des dispositifs intelligents qui peuvent interagir avec leur environnement ou s'adapter à des changements de conditions.

Le tableau ci-dessous résume certains types de matériaux intelligents et leurs applications :

Matériau intelligent	Stimulus	Réponse	Applications
Piézoélectrique	a) contraintes b) champs électrique	a) charges électrique b) champ de déformation	a) Capteurs b) actionneurs
Alliage a mémoire de forme	Changement de température	Récupération de la forme mémorisée	Système de protection contre les incendies, Bio-ingénierie (ouverture des artères bloqués)
Fibres optique	Température, pression, torsion	Changement dans des signaux optoélectronique	Capteurs
Fluide électrorhéologique	Champ électrique	Changement de viscosité	Valves hydrauliques, absorption de choc et vibration
Magnétostrictif	a) Champ magnétique b) Contrainte	a) Déformation b) Changement de magnétisation	a) Actionneurs b) Capteurs
Polymères sensible au pH	pH	Changement de volume	Système de libération des médicaments Biomimétique
Photochimique	Exposition à la lumière	Changement de forme	Bioréacteurs
Thermoélectrique	Changement de température	Champ électrique	Capteurs thermiques
Photochromique	Exposition à la lumière	Changement de couleur	Lunettes de soleil
Halochromique	pH	Changement de couleur	Peintures, détection de corrosion.

Tableau I.1 : Principaux matériaux intelligents, stimuli et réponses associés et principaux domaines d'application [3]

Les matériaux électroactifs sont généralement classés en plusieurs catégories, notamment les céramiques, les composites, les alliages et les polymères, dont chacun possède des caractéristiques uniques et des domaines d'application spécifiques.

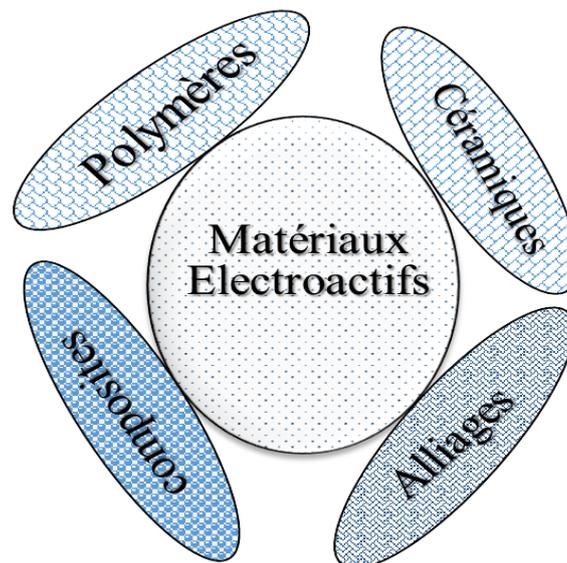


Figure I.2. Présentation des différents catégories d'un matériau électroactif

De toutes ces catégories, les polymères électroactifs attirent particulièrement l'attention en raison de leur souplesse, de leur légèreté et de leur capacité à prendre des formes complexes grâce à des procédés relativement simples et rentables. Ils sont donc idéaux pour une multitude d'applications nécessitant une déformation importante ou une flexibilité intrinsèque. Dans ce contexte, les polymères électroactifs se caractérisent par leur comportement actif vis-à-vis de la stimulation provenant d'un champ électrique, ce qui les rend capables de se déformer, de changer de volume ou d'ajuster leur conductivité électrique [4]. Ces propriétés uniques servent à concevoir des dispositifs innovants tels que des écrans tactiles flexibles, des muscles artificiels, des capteurs très sensibles et des systèmes de stockage d'énergie avancés. Certains polymères électroactifs présentent des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques remarquables, comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène) et ses copolymères, ainsi que des polymères conducteurs tels que le polypyrrole et le polyaniline, qui changent leur conductivité en réponse à des stimuli externes [5]. La polyvalence exceptionnelle de ces matériaux électroactifs et leur capacité d'adaptation ont permis de les positionner comme des éléments clés dans le secteur du développement de nouvelles technologies.

I.2 Les Polymères Electroactifs : (EAPs)

De nombreux travaux de recherches sur ces matériaux sont attribués aux matériaux céramiques piézoélectriques classiques, mais plus récemment, un nouveau type de matériau prometteur est représenté par les polymères électroactifs ; Au cours des 20 dernières années, les polymères électroactifs (EAP) ont fait l'objet d'une grande attention, car ils présentent d'énormes propriétés de réponse lorsqu'ils sont soumis à des stimuli externes. Même si les céramiques piézoélectriques restent plus performantes en termes de conversion d'énergie, leur rigidité et leur fragilité limitent leurs utilisations. De plus, les procédés de synthèse et de mise en forme des matériaux polymériques sont souvent plus simples et moins coûteux car ils ne nécessitent pas de températures élevées ce qui réduit la consommation énergétique. Les polymères électroactifs se distinguent par leur flexibilité et leur légèreté, ce qui les rend particulièrement intéressants pour toute une série d'applications. Ces matériaux se caractérisent par leur faible densité, leur capacité à se déformer sous faible contrainte, leur grande conformabilité, leur facilité de traitement, leurs performances modulables et leur faible consommation d'énergie. De plus, ils sont dotés de propriétés intrinsèques intéressantes, telles qu'une déformation importante en réponse à des stimuli électriques [6,7].

I.2.1 Historique :

Un aperçu chronologique des moments clés présente brièvement l'histoire de la découverte des polymères électroactifs :

- En 1880 la première expérience été réalisée par Wilhem Rottinguer qui montre la déformation d'un élastomère sous l'effet d'un champ électrique, la première apparition du domaine des polymères électroactifs.
- En 1899, Sacerdote a poursuivi l'expérience de Roentgen en formulant une théorie sur la réponse de la déformation à un champ électrique appliqué.
- En 1925, Eguchi a découvert le premier polymère piézoélectrique (électrets).
- En 1969, Kawai a pu démontrer que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) présentait un effet piézoélectrique important. Les films de PVDF sont utilisés comme capteurs, actionneurs miniatures et haut-parleurs.
- En 1977, la découverte du polymère conducteur polyacétylène par Hideki Shirakawa et al.
- En 1980, un certain nombre d'autres polymères se sont avérés présenter un effet piézoélectrique ou ont fait l'objet d'une démonstration.
- En 1990, l'attention s'est portée sur les véritables EAP, qui réagissent directement à un stimulus électrique. Pelrine et al. De SRI International ont mis au point des actionneurs en

élastomère diélectrique qui donnent à certains combinés un pourcentage de niveau de déformation.

- En 1992, Oguro (Osaka, Japon) et Shahinpoor ont montré que les composites métal-polymère ioniques (IPMC) avaient des propriétés d'actionneur.
- En 1999, Baughman et al. Ont développé deux nouvelles classes importantes de matériaux dotés de propriétés d'actionnement : les actionneurs remplis de nanotubes de carbone [8-10].

I.2.2 Classification des Polymères électroactifs :

Selon l'état physique et le mécanisme de réponse au stimulé électrique. En 2001, Bar-Cohen a classé les polymères électroactifs (EAPs), en deux grandes familles distinctes la plupart d'entre eux appartiennent à des catégories ioniques (contenant la mobilité ou la propagation d'ions au sein du matériau) tandis que la famille électronique sont activées par un champ électrique extérieur ou des forces coulomb) [11].

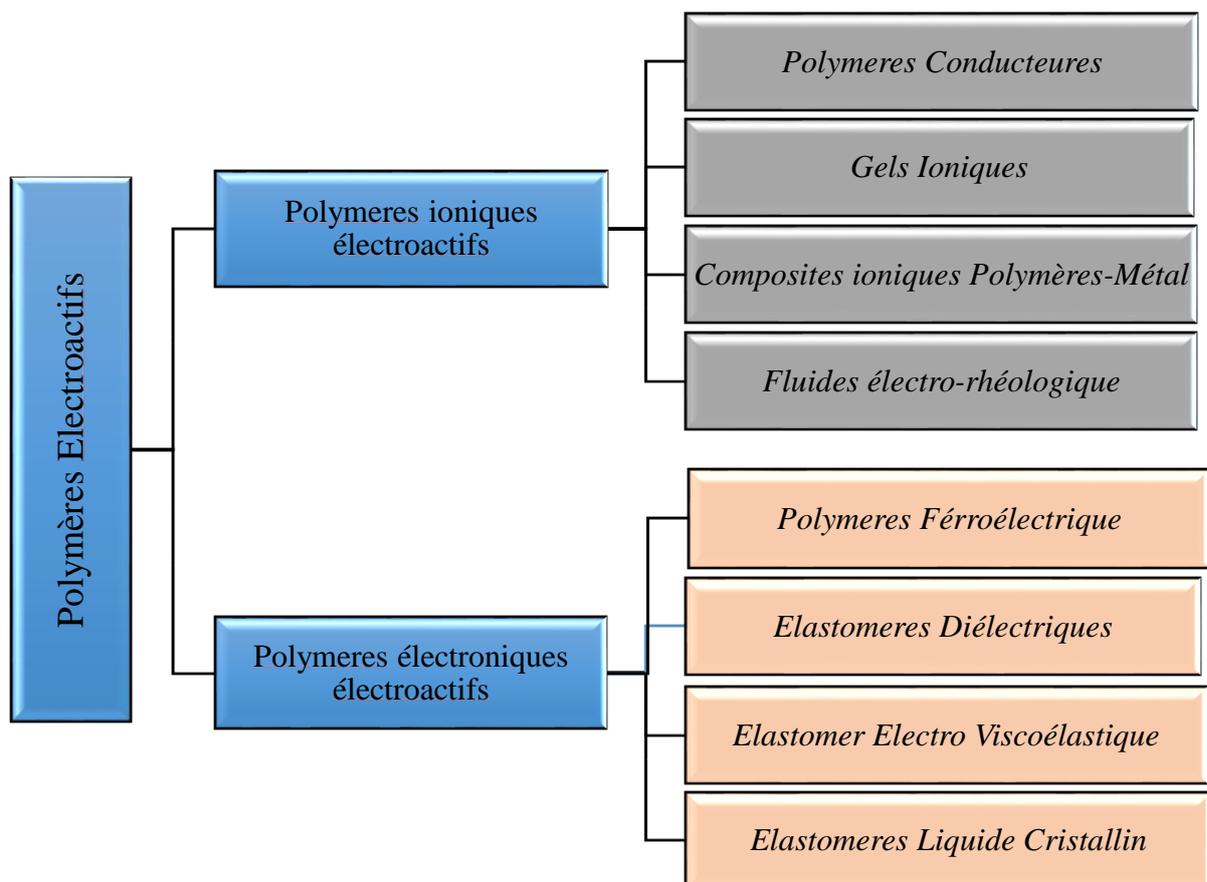


Figure I.3. Classification de différents types de Polymères électroactifs.

I.2.2.1 Polymères Ioniques Electroactifs :

L'électroactivité des polymères ioniques est assurée par deux mécanismes principaux. D'une part, elle est due à la présence de la structures π -conjuguées, caractérisées par l'alternance de liaisons simples et doubles le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique facilite la délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π) comme c'est le cas dans la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). D'autres part, l'électroactivité basé sur la diffusion d'ions ou de molécules au sein du matériau, ce qui le fait classer en polymères conducteurs (CP), gel ionique (IPG) et composite polymère ionique-métal (IPMC) [12].

I.2.2.1.1 Les Polymères conducteurs (CP)

Les polymères conducteurs (CP) sont des matériaux organiques susceptibles de transporter d'électron le long de la chaîne polymérique grâce à la présence de la double liaison (liaison π) alternée qui favorise la migration d'électrons. Cette conjugaison ne suffit cependant pas à rendre le polymère conducteur, mais nécessite la présence d'un dopant pour introduire des espèces accepteurs ou donneurs d'électrons qui favorise le mouvement ou le déplacement des électrons le

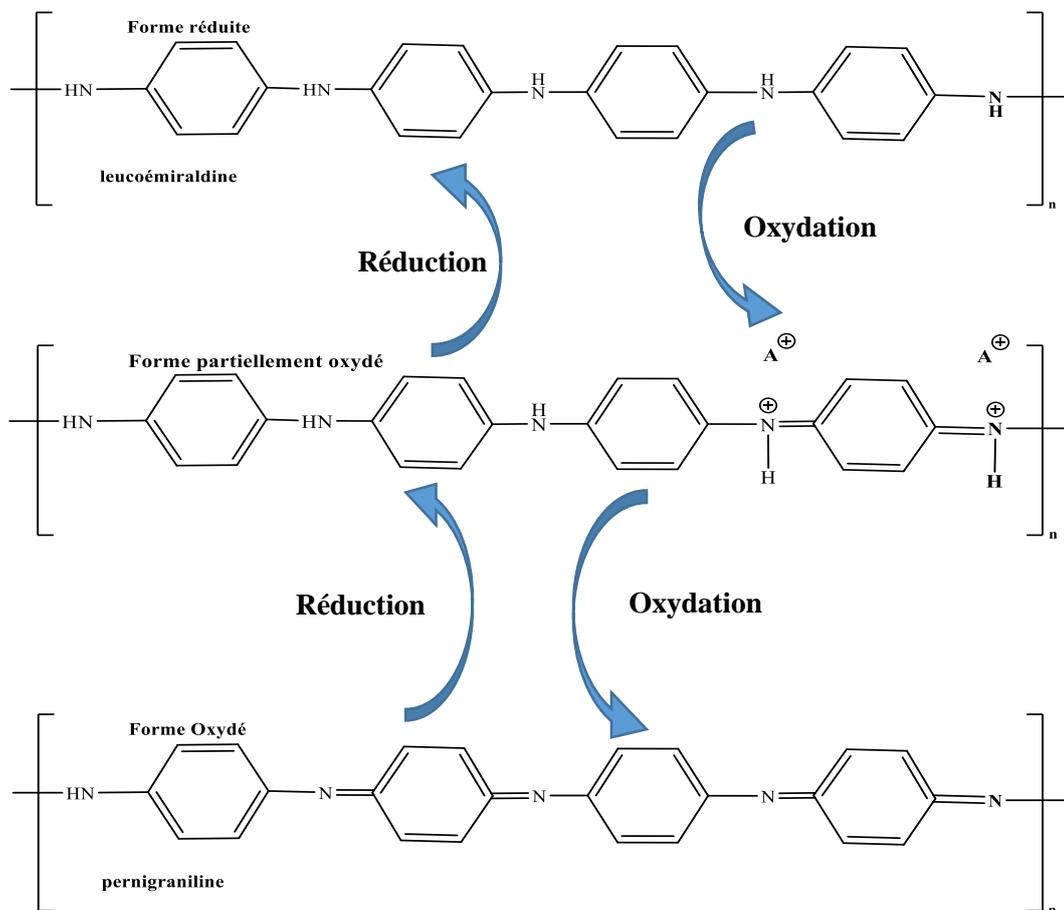


Figure I.4. Processus de la réaction Oxydo-réduction dans la polyaniline.

long de la chaîne (délocalisation dans la liaison (π)). Il s'agit d'un mécanisme d'oxydoréduction, dans lequel le matériau est oxydé ou réduit et le passage réversiblement de l'état dopé à un état dédopé.

Le mécanisme d'actionnement dans les polymères conducteurs est basé sur des séparations physiques simples des chaînes de polymères causées par l'insertion et l'expulsion de contre-ions pendant le cycle d'oxydoréduction électrochimique ou chimique.

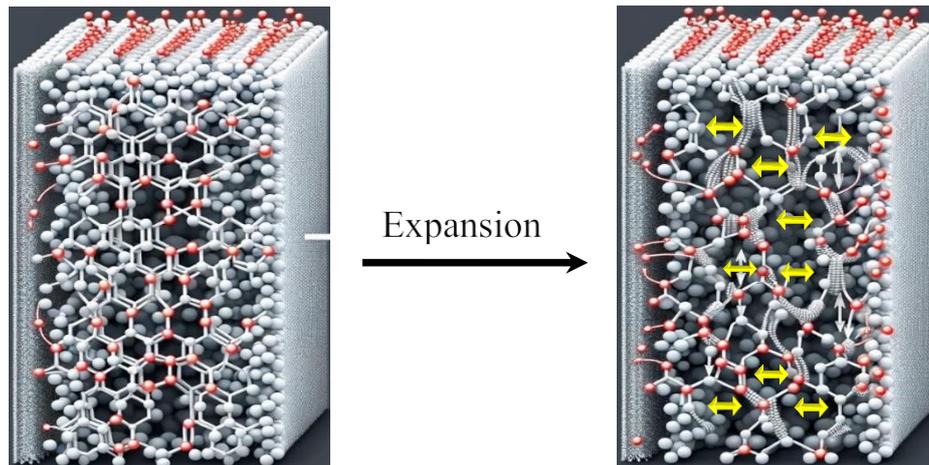


Figure I.5. Changement de volume pendant le cycle oxydoréduction dans un polymère conducteur

La figure I.5 montre le phénomène qui se produit lorsque l'état d'oxydation des polymères conducteurs change. Le flux de charge est stimulé le long du squelette du polymère conjugué et les contre-ions migrent de l'électrolyte pour équilibrer la charge. En raison de l'incorporation de contre-ions entre les chaînes de polymère, l'expansion principale semble être perpendiculaire à la direction de ces chaînes, tandis que le changement de volume est dominé par l'insertion et l'expulsion d'ions. Dans ce contexte, Madden [14] a également étudié la génération de charges causée par la déformation mécanique de polymères conducteurs ; et il a trouvé que les contre-ions jouent un rôle très important dans la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, et vice-versa, il a également mentionné la relation entre la polarité de la tension ($\pm V$) et le type de contre-ion.

De plus, ces polymères électroactifs conducteurs possèdent des propriétés uniques qui leur permettent de détecter diverses substances ou des changements dans l'environnement. Le caractère électroactif de ces matériaux, associé à leur sensibilité élevée, permet de modifier leurs propriétés électriques en réponse à des stimuli externes, les rendant idéaux pour des applications telles que les couches sensibles pour la détection.

Les capteurs représentent une application importante pour ces polymères électroactifs conducteurs. Ils peuvent interagir avec une large gamme de substances chimiques et de phénomènes physiques. Ces interactions provoquent une modification mesurable au niveau de leur conductivité électrique, offrant ainsi la possibilité de détecter et de quantifier des différents types de gaz tel que (H_2S , CO , NO_2 , NH_3 , SO_2), des changements d'humidité, variation de température, des composés organiques et même des éléments biologiques tels que l'ADN et les protéines [15]. Dans ce contexte, Anisimov et al [16] font le point sur le développement et les applications des composites polyaniline PANi-biomatériaux en tant que matériaux pour les capteurs d'humidité au cours de la dernière décennie. Leurs recherches visent à déterminer comment les propriétés de ces composites, notamment leur capacité d'absorption de l'eau, leur porosité et la conductivité électrique, peuvent affecter leur réactivité à l'humidité. Il traite également de divers matériaux sensibles à l'humidité, en particulier le PANI combiné à des biopolymères tels que la cellulose et le chitosane, et examine le rôle des additifs et les mécanismes liés à la fonction de ces matériaux. Afin d'orienter les futures recherches sur les capteurs d'humidité à base de PANi.

Propriétés	Changement Typique	Application Potentiel
Conductivité	De 10^{-7} à 10^3 S/cm	Composants électroniques, Capteurs
Volume	3%	Actionneurs électromécaniques
Couleur	Déplacement de 300 nm au niveau de la bande d'absorbance	Fenêtres intelligents, écrans
Perméabilité aux ions	De zéro à 10^{-8} mol.cm ⁻² .s ⁻¹ en solution	Membranes

Tableau I.2 : Changement typique des propriétés observées lors de la stimulation électrique pour faire passer les PCE de l'état oxydé à l'état réduit.

I.2.2.1.2 Gel ionique : (IPG)

Comme les polymères conducteurs, les capteurs et les actionneurs gels ioniques (GI) fonctionnent également sur la base du mouvement des ions, mais avec des mécanismes et des structures différentes. Les gels ioniques constitués d'un réseau de chaînes polymérique et de solutions électrolytiques ou liquides ionique, ils possèdent la forme solide conductrice, mais avec une grande extensibilité et transparence. Selon le type de solvants incorporés dans les réseaux de polymères, les gels ioniques peuvent être classés en gels ioniques aqueux et gels ioniques non

aqueux [17]. Les gels ioniques sont l'un des conducteurs souples les plus prometteurs pour les peaux électroniques, les biocapteurs implantables et portables dans la santé humaine, en raison de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité et de leur conformité mécanique avec la peau [18]. L'hybridation avec des substrats solides et la sensibilité des hydrogels à certains paramètres physiques tels que la température, le pH, la tension électrique, en font des matériaux intéressants à encore élargi l'application des gels ioniques à utiliser dans les applications de capteurs chimiques et de biocapteurs tels que la détection de l'ADN et des protéines, en bioélectronique extensible, en robotique douce et en dispositifs biomédicaux. [19]

I.2.2.1.3 Composites polymères-métal ioniques (IPMC)

Les composites polymères-métal ioniques (IPMC) sont un type de polymère électroactif qui sont très prometteurs dans le développement de muscles artificiels, de capteurs et dans le système de récupération d'énergie. Ces matériaux présentent une grande déformation en présence d'une faible tension appliquée et génèrent néanmoins un signal de tension s'ils sont soumis à des déformations mécaniques [20]. Les IPMC présentent une structure en sandwich, comme le montre sur la figure I.6, ils sont principalement composés d'une membrane échangeuse d'ions dans la couche interne, recouverte par une couche mince d'électrodes déposées par des méthodes chimiques ou physiques pour assurer l'activité électrique (libère ou capte un courant électrique). La membrane échangeuse d'ions utilisée dans la préparation des IPMCs doit présenter une stabilité chimique et une conductivité protonique excellentes ; généralement il s'agit d'une membrane échangeuse d'ions perfluorée [21]. Les membranes les plus couramment utilisées sont le Nafion, le Flemion et l'Alciple. Parmi les membranes Flemion et Alciple, la membrane Nafion présente les meilleures caractéristiques en termes de conductivité ionique élevée, de résistance aux températures élevées et de résistance à la dégradation chimique [22].

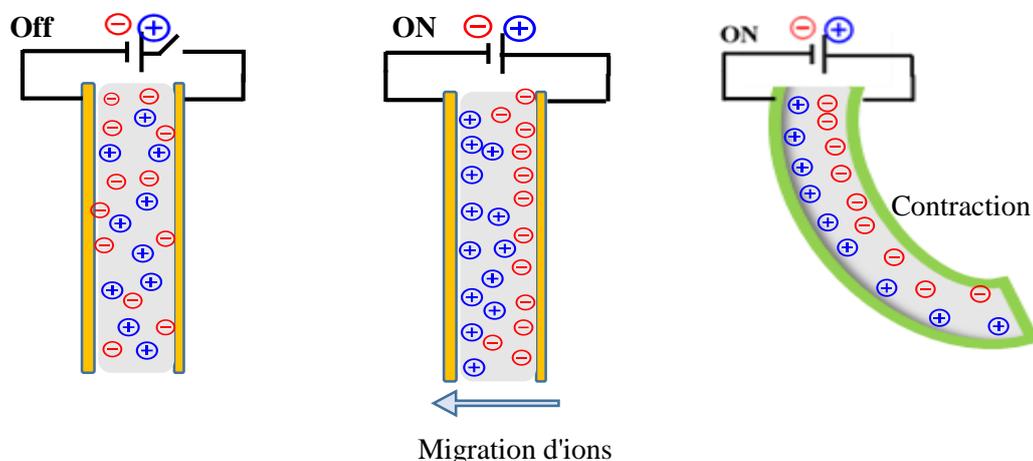


Figure I.6. La structure sandwich d'un IPMC

Dans ce domaine, Nam et al [23] ont proposé des membranes d'échange d'ions basées sur des mélanges Nafion-polyimide, susceptibles de présenter des propriétés thermiques et mécaniques supérieures à celles des actionneurs électromécaniques IPMC traditionnels en Nafion.

I.2.2.2 Polymères électroactifs Electronique :

À la différence des EAP ioniques, les EAP électroniques ne possèdent pas de milieu électrolytique. Par conséquent, aucune migration ionique n'est nécessaire pour le couplage électromécanique. Ces polymères sont activés par un champs électrique externe. La polarisation est induite par l'orientation des dipôles électrique et/ou la mobilité de la charge en fonction d'un champ appliqué de l'extérieur [24]. Ce type de polymères peuvent également fonctionner à des fréquences plus élevées que les EAP ioniques

Dans cette section, nous nous intéresserons aux élastomères diélectriques et aux polymères piézoélectriques car ils sont plus étudiés dans les applications sensorielles.

I.2.2.2.1 Les Polymères piézoélectriques :

Ces matériaux génèrent des charges électriques à leur surface en réponse à une pression appliquée. Inversement, lorsqu'un potentiel électrique est appliqué, il en résulte une déformation mécanique. En général, la plupart des matériaux piézoélectriques connus sont inorganiques en raison de leur constante de déformation piézoélectrique élevée (d) [25,26]. Cependant, ces céramiques piézoélectriques nécessitent des températures de traitement élevées, et possèdent un comportement mécanique fragile. Pour remédier à ces inconvénients, des matériaux piézoélectriques polymères ont été proposés comme matériaux de substitution. Les matériaux polymères piézoélectriques présentent l'avantage considérable d'être naturellement souples et légers et d'être peu coûteux en termes de matériaux et d'équipements de traitement. [27]. Ces matériaux peuvent être utilisés comme capteurs flexibles et comme générateurs d'énergie [28-29], ce qui donne une forte motivation dans le développement de la technologie intelligente.

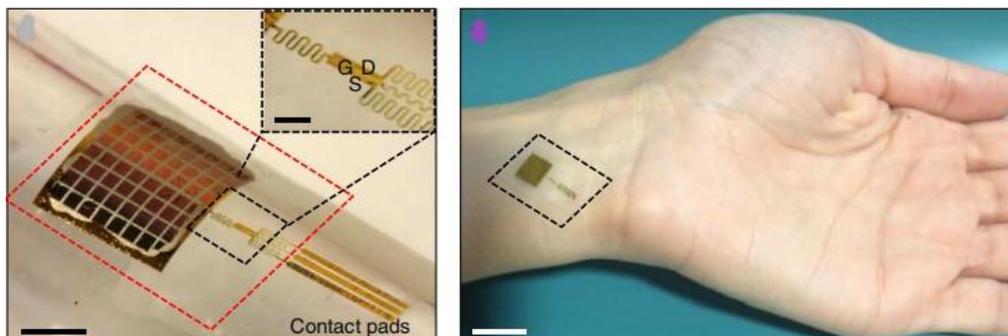


Figure I.7. Illustration photographique d'un capteur de pression piézoélectrique à base d'un polymère [30].

La structure atomique des matériaux polymériques piézoélectriques est le facteur le plus important pour comprendre le mécanisme de réponse dans les polymères piézoélectriques ; Certaines conditions doivent être rassemblées pour que ces polymères solides soient piézoélectriques. La forme cristalline ou semi-cristalline et la conformation des atomes le long de chaîne polymérique jouent un rôle très important dans l'amélioration des propriétés piézoélectrique [31]. En outre la structure moléculaire doit nécessairement contenir des dipôles moléculaires, ces dipôles peuvent être réorientés pour assurer une orientation préférée. Cette réorientation est obtenue au moyen d'une polarisation électrique externe. En tant qu'exemple de ces matériaux on trouve le fluorure de polyvinylidène (PVDF), le polyamide, et le parylene. Le plus souvent connu et le plus utilisé est le Fluorure Polyvinylidene (PVDF) dans sa phase beta et son copolymère P(VDF-TrFE). Le PVDF est un polymère semi-cristallin (50 à 60 % de phase cristalline) composé de $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ [32,33].

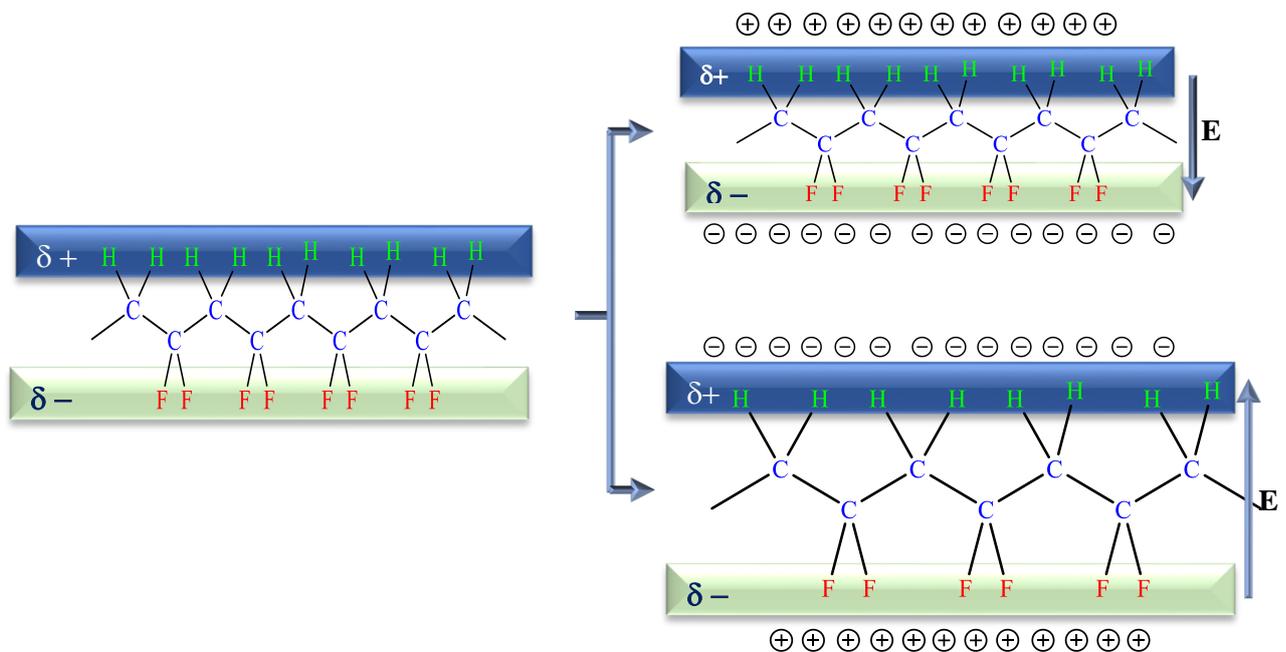


Figure I.8. Le moment dipolaire dans la structure atomique du PVDF

La figure I.8 montre la structure atomique et le moment dipolaire (P) du fluorure de polyvinylidène (PVDF) qui présente une disposition spatialement symétrique des atomes d'hydrogène et de fluor le long de la chaîne polymérique. Dans cette disposition spatiale, la différence d'électronégativité des atomes génère une polarisation dans les molécules. La majorité des atomes d'hydrogène (H) se trouve sur l'un des côtés de la feuille tandis que les atomes de fluor se trouvent de l'autre côté. Ce qui crée des dipôles. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, il y a une augmentation ou une diminution de l'épaisseur de la feuille en fonction de son orientation [34].

I.2.2.2 Élastomères diélectriques (ED)

Les élastomères diélectriques se présentent comme une sous-famille des polymères électroactifs électroniques, souvent sont isolants, constitués des caoutchoucs très flexibles susceptibles de changer de forme lorsqu'une excitation électrique est exercée. L'origine de ces matériaux remonte aux travaux de Roentgen en 1880. Dans son expérience, il a observé la déformation d'un morceau de caoutchouc naturel lorsqu'un champ électrique élevé lui était appliqué, il s'agit du premier cas rapporté d'actionnement par (ED) [35]. La structure de ce matériau est constituée d'un matériau diélectrique pris en sandwich entre deux électrodes, ce qui permet d'obtenir une réponse de déformation importante et une efficacité électromécanique élevée à partir d'un champ électrique [36]. Les élastomères diélectriques peuvent fournir une gamme plus large de détection de déformation et peuvent atteindre des déformations jusqu'à 300 % avec des temps de réponse très rapides [37], ce qui permet de les utiliser dans une variété d'applications en tant qu'actionneurs, capteurs ou générateurs flexibles. Les matériaux les plus couramment utilisés sont les acrylates, les silicones, les polyuréthanes (PU), et les caoutchoucs [38].

À l'échelle moléculaire les charges électriques ne circulent pas à travers le matériau, à la façon d'un conducteur, mais se déplacent seulement légèrement de leur position d'équilibre moyenne, ce qui provoque une polarisation diélectrique, les charges positives sont déplacées le long du champ et les charges négatives se déplacent dans la direction opposée. Cela crée un champ électrique interne qui, en partie compense le champ externe à l'intérieur du diélectrique [39].

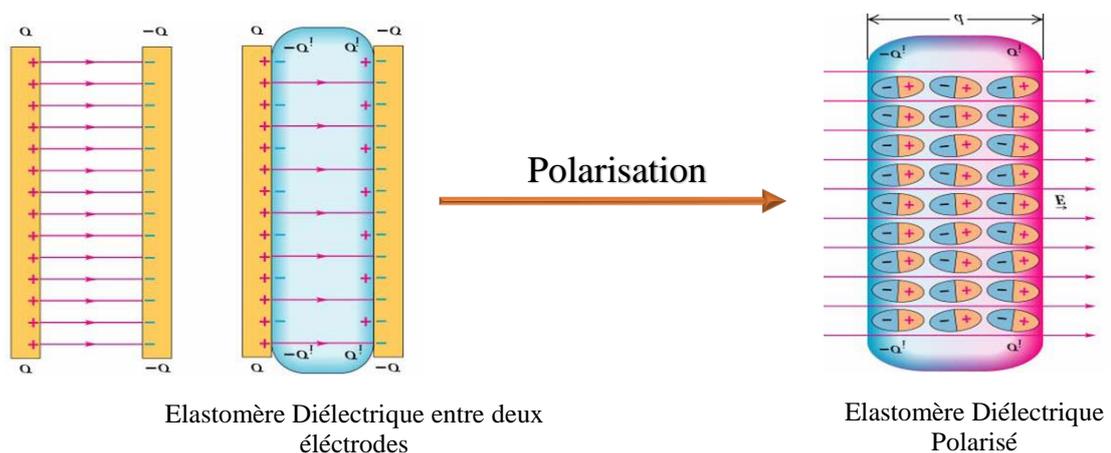


Figure I.9. Phénomène de polarisation dans un élastomère diélectrique

Lorsqu'une différence de tension est appliquée aux deux électrodes souples (feuilles noires) représentées sur la figure I.10 situées en haut et en bas de l'élastomère, ces deux électrodes s'attirent mutuellement et ont tendance à se rapprocher l'une de l'autre, comprimant ainsi l'élastomère par la

force de pression électrostatique (également connue sous le nom de contrainte de Maxwell) ce qui provoque alors une compression dans le sens de son épaisseur. Comme les élastomères diélectriques sont essentiellement incompressibles, la compression provoque une expansion dans le plan [40].

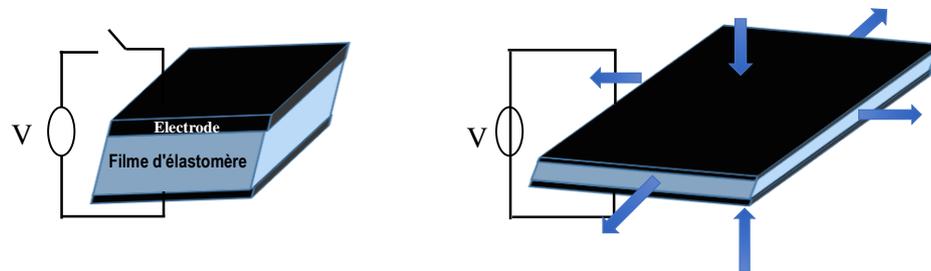


Figure I.10. Principe de fonctionnement d'un actionneur à base d'élastomère diélectrique

L'application des élastomères diélectrique dans le domaine des capteurs peuvent avoir une technologie de base similaire à celle des transducteurs pour détecter les changements dans la déformation par la mesure de la capacité à travers l'élastomère après une déformation par étirement, relaxation ou compression. Lorsque le système subit une déformation suite à une force appliquée, la capacité créée par les électrodes change avec la surface plane et l'épaisseur du système, comme décrit dans l'équation suivante

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$$

C : la capacité, ϵ_0 : permittivité de l'air, ϵ_r : permittivité relative du matériau, A : la surface recouverte par les deux électrodes, d : la distance entre les deux électrodes.



Figure I.11. Capteurs DE appliqués directement sur la main permettant de mesurer le mouvement et le comportement. (Image courtesy of StretchSense Ltd www.stretchsense.com).

I.2.3 Les avantages et les inconvénients des Polymères électroactifs EAPs :

Matériau		Avantages	Inconvénients
Polymères Ioniques	Composites polymères-métal ioniques (IPMC)	<ul style="list-style-type: none"> • Grande déformation • Une réponse rapide • Fonctionnent sous faible tension. • Haute conductivité ionique de l'électrolyte. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible à l'humidité et à la température en cours de fonctionnement. • Fonctionnement limité à basse température de l'électrolyte liquide. • réponse lente.
	Gel ionique	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite une faible tension. • Il peut simuler à la force et à la densité d'énergie des muscles biologiques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible propriétés mécanique. • Une réponse faible et lente. • Leur humidité doit être maintenue. • faible coefficient de couplage électromécanique
	Polymères conducteurs	<ul style="list-style-type: none"> • Une bonne conductivité électrique. • Nécessitent des faibles tensions. • Bonne compatibilité biologique. • Bonne réponse aux stimulations mécaniques, électriques, chimiques et thermiques. • Structure hiérarchique interconnectée. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adhésion insuffisante sur le substrat. • Fragile sous l'effet charge mécanique et thermique. • dégradation sous un actionnement cyclique.
Polymères électroniques	Polymères piézoélectriques	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne densité d'énergie mécanique. • Module d'élasticité modéré. • Réponse rapide. 	<ul style="list-style-type: none"> • Processus de préparation compliqué, surtout pour les films minces. • Nécessitent une tension relativement élevée. • Faible déformation
	Elastomères diélectriques	<ul style="list-style-type: none"> • Présente un grand allongement à la déformation. • Une densité d'énergie très élevée. • Une réponse rapide. • Pas chère. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fonctionnent sous haute tension (kV).

Tableau I.3 : avantages et inconvénients des polymères électroactifs EAPs

Références :

- [1] Qader, I. N., Mediha, K. Ö. K., Dagdelen, F., & AYDOĞDU, Y. A review of smart materials: researches and applications. *El-Cezeri*, (2019). 6(3), 755-788.
- [2] Susmita Kamila. Introduction, Classification and Applications of Smart Materials: An Overview. *American Journal of Applied Sciences*, (2013). 10 (8): 876-880, 2013 doi:10.3844/ajassp.2013.876.880.
- [3] Mekhzoum, Mohamed El Mehdi, and Rachid Bouhfid. "Introduction: different types of smart materials and their practical applications." *Polymer nanocomposite-based smart materials*. Woodhead Publishing, 2020. 1-19.
- [4] Acharya, Rumi, DUTTA, Sayan Deb, PATIL, Tejal V., et al. A Review on Electroactive Polymer–Metal Composites: Development and Applications for Tissue Regeneration. *Journal of Functional Biomaterials*, (2023), vol. 14, no 10, p. 523.
- [5] PEI, Qibing, PELRINE, Ron, STANFORD, Scott, et al. Electroelastomer rolls and their application for biomimetic walking robots. *Synthetic Metals*, 2003, vol. 135, p. 129-131.
- [6] Bar-Cohen, Yoseph. Electroactive polymers as artificial muscles: capabilities, potentials and challenges. In : *Robotics 2000*. (2000). p. 188-196.
- [7] RAHMAN, Md Hafizur, WERTH, Harmony, GOLDMAN, Alexander, et al. Recent progress on electroactive polymers: Synthesis, properties and applications. *Ceramics*, 2021, vol. 4, no 3, p. 516-541.
- [8] BAR-COHEN, Yoseph et ZHANG, Qiming. Electroactive polymer actuators and sensors. *MRS bulletin*, 2008, vol. 33, no 3, p. 173-181.
- [9] PELRINE, Ron, KORNBLUH, Roy, et KOFOD, Guggi. High-strain actuator materials based on dielectric elastomers. *Advanced materials*, 2000, vol. 12, no 16, p. 1223-1225.
- [10] BAUGHMAN, Ray H., CUI, Changxing, ZAKHIDOV, Anvar A., et al. Carbon nanotube actuators. *Science*, 1999, vol. 284, no 5418, p. 1340-1344.
- [11] Bar-Cohen, Yoseph. "Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality." Potential, and Challenges, 2nd edn, SPIE, Bellingham, WA, USA (2004).
- [12] Wang T, Farajollahi M, Choi YS, Lin I-T, Marshall JE, Thompson NM, Kar-Narayan S, Madden JDW, Smoukov SK. "Electroactive polymers for sensing » 2016 Electroactive polymers for sensing. *Interface Focus* 6: 20160026. , <http://dx.doi.org/10.1098/rsfs.2016.0026>
- [13] Zhang X, Li W, Wen W, Wu Y, Wallace G. 2009 Development of electrorheological chip and conducting polymer-based sensor. *Front. Mech. Eng. China* 4, 393– 396. (doi:10.1007/s11465-009-0043-8)
- [14] Madden, John David Wyndham. Conducting polymer actuators. Diss. Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [15] WANG, Yanmin, LIU, Aiping, HAN, Yongqin, et al. Sensors based on conductive polymers and their composites: a review. *Polymer International*, 2020, vol. 69, no 1, p. 7-17.
- [16] ANISIMOV, Yuriy A., EVITTS, Richard W., CREE, Duncan E., et al. Polyaniline/biopolymer composite systems for humidity sensor applications: A review. *Polymers*, 2021, vol. 13, no 16, p. 2722.

- [17] Haifei Wang, Ziya Wang, Jian Yang, Chen Xu, Qi Zhang, and Zhengchun Peng. Ionic Gels and Their Applications in Stretchable Electronics. *Macromolecule Rapide Communication*. 2018, 39, 1800246
- [18] YUK, Hyunwoo, ZHANG, Teng, LIN, Shaoting, et al. Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. *Nature materials*, 2016, vol. 15, no 2, p. 190-196.
- [19] ZHAO, Yu, LIU, Borui, PAN, Lijia, et al. 3D nanostructured conductive polymer hydrogels for high-performance electrochemical devices. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, no 10, p. 2856-2870. (doi:10.1039/c3ee40997j)
- [20] HE, Chendong, GU, Yunqing, ZHANG, Junjun, et al. Preparation and modification technology analysis of ionic polymer-metal composites (IPMCs). *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, vol. 23, no 7, p. 3522.
- [21] PARK, Jiyeon, PALMRE, Viljar, HWANG, Taeseon, et al. Electromechanical performance and other characteristics of IPMCs fabricated with various commercially available ion exchange membranes. *Smart materials and structures*, 2014, vol. 23, no 7, p. 074001.
- [22] JO, Choonghee, PUGAL, David, OH, Il-Kwon, et al. Recent advances in ionic polymer-metal composite actuators and their modeling and applications. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 38, no 7, p. 1037-1066.
- [23] NAM, Jungsoo, HWANG, Taeseon, KIM, Kwang Jin, et al. A new high-performance ionic polymer-metal composite based on Nafion/polyimide blends. *Smart Materials and Structures*, 2017, vol. 26, no 3, p. 035015.
- [24] JEAN-MISTRAL, C., BASROUR, Skandar, et CHAILLOUT, J. J. Comparison of electroactive polymers for energy scavenging applications. *Smart Materials and Structures*, 2010, vol. 19, no 8, p. 085012.
- [25] DINEVA, Petia, GROSS, Dietmar, MÜLLER, Ralf, et al. *Piezoelectric materials*. Springer International Publishing, 2014.
- [26] SAPPATI, Kiran Kumar et BHADRA, Sharmistha. Piezoelectric polymer and paper substrates: a review. *Sensors*, 2018, vol. 18, no 11, p. 3605.
- [27] HAMDI, Ouassim, MIGHRI, Frej, et RODRIGUE, Denis. Piezoelectric polymer films: synthesis, applications, and modeling. In: *Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials*. Woodhead Publishing, 2020. p. 79-101.
doi:10.1016/b978-0-08-103013-4.00005-4
- [28] LI, Huidong, TIAN, Chuan, et DENG, Z. Daniel. Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials. *Applied physics reviews*, 2014, vol. 1, no 4.
- [29] Chowdhury, Aminur Rashid, ABDULLAH, Abu Musa, HUSSAIN, Istiak, et al. Lithium doped zinc oxide based flexible piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator. *Nano Energy*, 2019, vol. 61, p. 327-336.
- [30] DAGDEVIREN, Canan, SU, Yewang, JOE, Pauline, et al. Conformable amplified lead zirconate titanate sensors with enhanced piezoelectric response for cutaneous pressure monitoring. *Nature communications*, 2014, vol. 5, no 1, p. 4496.
- [31] WU, Jima, FU, Yuheng, HU, Guo-Hua, et al. Effect of stretching on crystalline structure, ferroelectric and piezoelectric properties of solution-cast nylon-11 films. *Polymers*, 2021, vol. 13, no 13, p. 2037.

- [32] BOUHARRAS, Fatima Ezzahra, RAIHANE, Mustapha, et AMEDURI, Bruno. Recent advances in vinylidene fluoride copolymers and their applications as nanomaterials. *Engineered Polymer Nanocomposites for Energy Harvesting Applications*, 2022, p. 1-41.
- [33] LI, Yang, XU, Meng-han, XIA, Yu-shuang, et al. Multilayer assembly of electrospun/electrosprayed PVDF-based nanofibers and beads with enhanced piezoelectricity and high sensitivity. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 388, p. 124205.
- [34] SUKUMARAN, Sunija, CHATBOURI, Samir, ROUXEL, Didier, et al. Recent advances in flexible PVDF based piezoelectric polymer devices for energy harvesting applications. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2021, vol. 32, no 7, p. 746-780.
- [35] Bar-Cohen, Y. and Breazeal, C. Biologically inspired intelligent robotics. *Proceedings of the SPIE Smart Structures and Materials Symposium*, 2003, EAPAD Conference, Paper 5051-02 , 3-6 March, San Diego, CA, pp. 14-28
- [36] SHIMIZU, Keita, NAGAI, Toshiaki, et SHINTAKE, Jun. Dielectric elastomer fiber actuators with aqueous electrode. *Polymers*, 2021, vol. 13, no 24, p. 4310. <https://doi.org/10.3390/polym13244310>
- [37] CHEN, Tian, PAN, Lifeng, LIN, Minchao, et al. Dielectric, mechanical and electro-stimulus response properties studies of polyurethane dielectric elastomer modified by carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid fillers. *Polymer Testing*, 2015, vol. 47, p. 4-11.
- [38] Biggs J, Danielmeier K, Hitzbleck J, Krause J, Kridl T, Nowak S, Orselli E, Quan X, Schapeler D, Sutherland W, Wagner J. Electroactive polymers: Developments of and perspectives for dielectric elastomers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013;52(36):9409-9421. DOI: 10.1002/anie.201301918
- [39] SAMATHAM, R., KIM, K. J., DOGRUER, D., et al. Active polymers: an overview. *Electroactive polymers for robotic applications: Artificial muscles and sensors*, 2007, p.1-36.
- [40] Jung-Hwan Youn , Seung Mo Jeong, Geonwoo Hwang, Hyunwoo Kim, Kyujin Hyeon, Jihwan Park and Ki-Uk Kyung “Dielectric Elastomer Actuator for Soft Robotics Applications and Challenges” *Applied Science*. 2020, 10, 640; doi:10.3390/app10020640

*Application Des Polymères Electroactifs à
La Détection De L'humidité*

II.1 Introduction

La détection et la mesure de l'humidité jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications de différents secteurs. Les capteurs d'humidité sont des instruments utiles pour la détection de l'humidité relative (RH) dans divers environnements. Tant dans le domaine industriel, environnemental, médicale, ou même dans nos appareils électroniques quotidiens, tels que le contrôle de la cuisson pour les fours à micro-ondes, le contrôle intelligent de la blanchisserie. Dans l'industrie automobile, les capteurs d'humidité sont utilisés pour dégivrer les vitres arrière et sur les chaînes d'assemblage des moteurs. Les capteurs d'humidité dans le domaine médical utilisés dans les dispositifs respiratoires, les stérilisateurs, les incubateurs, les processus pharmaceutiques et les produits biologiques.

Cette étude vise à examiner la possibilité d'utiliser les polymères électroactifs en tant que capteur d'humidité. Ces matériaux intelligents peuvent modifier leurs propriétés électriques tel que la capacité électrique et la résistivité en réponse à un stimulus provenant de la vapeur d'eau [1]. Cette caractéristique les rend adaptés à une gamme étendue d'applications, notamment dans les secteurs de la robotique, des capteurs, des actionneurs et de la récupération d'énergie. Ils présentent plusieurs avantages par rapport aux capteurs traditionnels, en particulier leur flexibilité, leur légèreté, leur faible consommation d'énergie et leur biocompatibilité [2]. Le présent chapitre débutera en exposant les différents types d'EAPs utilisés dans la conception des capteurs d'humidité ainsi que leurs principes de fonctionnement en relation avec la détection d'humidité. Ensuite, nous discuterons les mécanismes et les techniques de modification chimique de ces polymères pour optimiser leurs performances dans la détection de l'humidité. Par la suite, Nous nous focaliserons sur la réalisation d'un film à base d'un polymères électroactifs sensible à l'humidité. Nous explorons les différentes approches de conception et les techniques d'élaboration, en mettant l'accent sur les considérations spécifiques à la détection de l'humidité. Enfin, une section spéciale sera consacrée aux différents facteurs déterminant le choix des matériaux pour la conception des capteurs d'humidité, afin de mettre en évidence les éléments clés qui affectent ce choix.

II.2 Capteurs d'humidité à base des polymères électroactifs

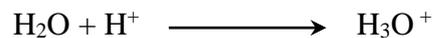
Les capteurs d'humidité à base des matériaux polymériques ont fait l'objet d'études dans le domaine de la recherche et ont été mis en œuvre dans l'industrie depuis plus de 20 ans. À cet égard, les polymères électroactifs occupent une place importante dans le développement de nouvelles méthodes permettant de détecter d'éventuelles variations du taux d'humidité. Grâce à leurs propriétés uniques et réactives au stimuli externe, ils peuvent réagir de manière sensible et précise aux changements d'humidité et convertir ces changements en signaux électriques mesurables. De plus, leur légèreté, flexibilité, leur facilité de fabrication et leur coût relativement faible en font des matériaux de choix pour ces applications. La détection repose sur le changement dans les propriétés physiques de ces matériaux lorsqu'ils sont exposés à des environnements humides. Cette modification est provoquée par la réaction entre le polymère électroactif hygroscopique et les molécules d'eau, entraînant ainsi une variation (augmentation ou diminution) de la résistivité, de la conductivité électrique, ou de la capacité électrique [3,4].

De nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des polymères électroactifs dans la fabrication des capteurs d'humidité. Fratoddi et al. [5] ont étudié différents capteurs d'humidité à base de polymères nanostructurés et cherchent à explorer comment les propriétés spécifiques de ces polymères peuvent influencer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité de ces capteurs lorsqu'ils sont exposés à différentes taux d'humidité. Kulkarni et al. [6] utilisent la polyaniline pour développer un capteur d'humidité flexible avec une technologie d'impression à jet d'encre, ce qui implique la synthèse d'une encre aqueuse à base de polyaniline. Liu et al. [7] de leur côté, ont mis au point un capteur d'humidité à l'aide de nanofibres de polyaniline. Machappa et al. [8] ont élaboré un capteur d'humidité à base de polyaniline en incorporant du disulfure de tungstène, facilitant ainsi l'absorption des molécules d'eau et augmentant la structure poreuse du matériau. Chani et al. [9] ont également rapporté un capteur d'humidité fabriqué avec des films minces de polyaniline déposés sur un substrat en verre, présentant une meilleure corrélation entre l'humidité et l'impédance. Choi et al. [10] sont parvenus à étudier des films minces composites à base de PEDOT : PSS-PVA, déposés sur un substrat piézoélectrique (LiNbO_3) Ils ont observé la réponse du capteur en termes de variation d'impédance et de capacité en fonction des variations du taux d'humidité relative de $\text{RH} = 0\%$ à $\text{RH}=80\%$, ils ont constaté que l'ajout de PEDOT:PSS à une quantité fixe de PVA réduit la sensibilité du capteur dans la plage de faible d'humidité relative.

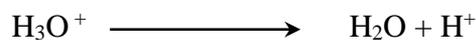
II.3 Mécanisme de la détection et phénomène d'adsorption**II.3.1 Mécanisme de la détection**

L'adsorption des molécules d'eau sur la surface de la couche sensible fait intervenir deux processus simultanés au cours de la détection de l'humidité : la Chimisorption et la Physisorption [11]. D'abord, la couche sensible est exposée aux molécules d'eau, qui sont ensuite adsorbées sur la surface de cette couche. En général, le mécanisme de détection de l'humidité est lié à la diffusion et à la mobilité des ions hydrogène H^+ ou hydroxyde OH^- (également connu sous le nom de mécanisme de Grotthuss) [12].

La molécule d'eau est une molécule amphotère qui peut se dissocier en ions H^+ et OH^- , notamment à la surface des matériaux sensibles à l'humidité. L'interaction entre ces derniers et les molécules d'eau permet de les transformer en ions hydronium (H_3O^+).



Il se produit alors une libération de proton (H^+) qui pénètre dans la couche humide située à la surface de la couche d'adsorption, qui peuvent se déplacer librement à la surface du film détecteur ce qui améliore la conductivité ionique du film et accroît sa sensibilité à des niveaux d'humidité relative plus élevés [13]. Puis le cycle se répète de manière régulière :

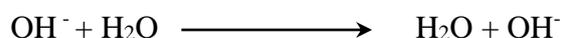


Dans ce cas, il est évident que les ions hydrogène sont les principaux porteurs de la charge électrique sur les couches aqueuses superficielles [14].

Un autre mécanisme possible du processus de déplacement de la charge électrique est également basé sur la diffusion d'ions hydroxyde [15]. Lorsqu'une molécule d'eau élimine un proton (H^+), elle contribue à la protonation d'une molécule H_2O adjacente, ce qui entraîne la formation de OH^- , comme suit



Ensuite, l'ion (OH^-) entre en interaction avec la molécule d'eau voisine, ce qui déclenche l'enchaînement du processus de transmission des ions OH^- .



Ces mécanismes mettent en évidence le fait que la conductivité électrique est une caractéristique majeure pour les matériaux qui détectent la présence d'humidité. Pour pouvoir capter ou absorber les molécules d'eau, le matériau doit être hydrophile et peut être préparé sous la forme d'un film mince dans le cadre de la conception d'un capteur d'humidité [16].

II.3.2 Phénomène d'adsorption

Le processus d'adsorption se caractérise par l'interaction d'une molécule ou d'un atome de gaz (adsorbat) avec la surface d'un matériau solide (adsorbant). Ce phénomène est également réversible, on parle alors de désorption. Le degré d'adsorption est influencé par certaines propriétés chimiques (telles que l'affinité pour les composés polaires) et physiques (telles que la porosité) de la surface solide, ainsi que par la nature spécifique de la molécule adsorbée [17]. Selon la nature des liaisons formées on distingue deux type d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

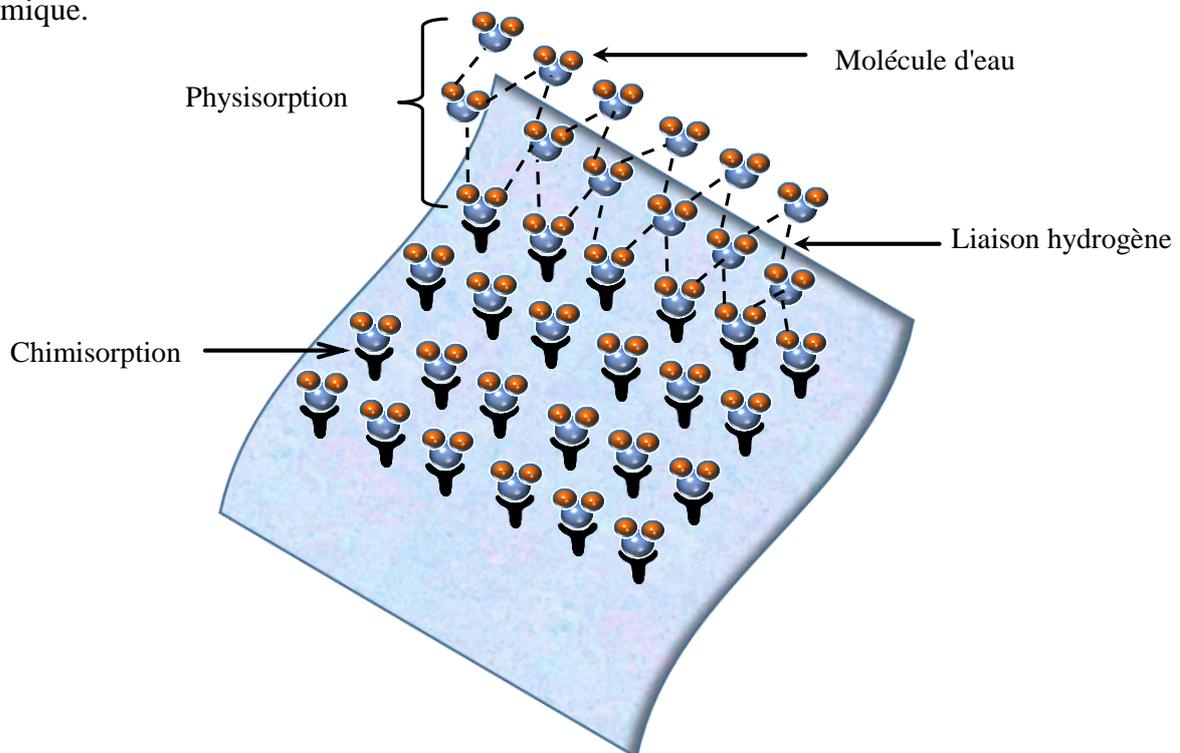


Figure II.1. Mécanisme schématisé pour la détection d'humidité.

II.3.2.1 Adsorption physique (la physisorption)

La physisorption correspond à l'adsorption qui se produit à la surface d'un matériau. Elle repose sur des interactions physiques de faibles énergie entre la surface du solide et les molécules en contact de cette surface, telles que les forces de van der Waals. De cette manière, il y aura des liaisons avec différentes molécules, ce qui entraînera une réduction de la sélectivité. Ce phénomène d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est généralement réversible.

II.3.2.2 Adsorption chimique (la chimisorption)

Le phénomène de la Chimisorption est un type d'adsorption dans lequel les molécules ou les atomes d'une substance sont liés à la surface du matériau par des liaisons chimiques fortes, telles que des liaisons covalentes ou ioniques. Il en résulte des échanges d'électrons entre les molécules et le matériau, ce qui entraîne une modification du nombre d'électrons et une variation mesurable de la conductivité électrique du matériau [18]. En effet, le fonctionnement de ces matériaux est basé sur le transfert d'électrons des molécules de vapeur d'eau vers la surface sensible, ce qui entraîne une augmentation ou une diminution de la résistivité du capteur [19].

II.4 Techniques d'élaboration des films

Plusieurs techniques ont été utilisées pour élaborer et déposer des films de détection d'humidité sur le substrat. Le choix de la technique se fait selon des applications spécifiques et des matériaux utilisés. Ces méthodes se différencient selon leur difficulté, leur coût et leurs propriétés qu'elles confèrent au film de détection. Les techniques les plus couramment utilisées sont :

II.4.1 La technique d'enduction centrifuge (Spin coating)

Ce procédé appliqué sur des substrats lisses et plats, permet d'obtenir une couche de matériau mince qui peut être utilisée dans une grande domaine d'applications. Il s'agit actuellement de la technique majeure pour produire un film mince et uniforme de matériaux organiques d'une épaisseur de plusieurs micromètres et nanomètres. L'effet de la force centrifuge permet la répartition radiale et uniforme du contenu, Par ailleurs, deux paramètres indépendants, à savoir la viscosité et la vitesse de rotation, influent principalement sur l'épaisseur et l'uniformité du film [20].

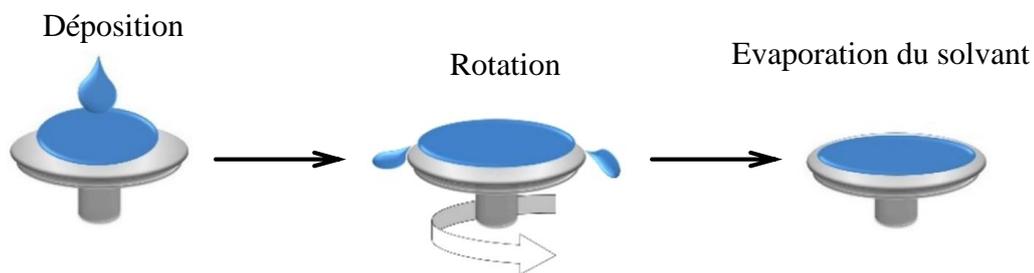


Figure II.2. Formation de films minces par la technique Spin-coating

II.4.2 L'électrofilage (electrospinning)

Cette technique est efficace pour produire des nanofibres ultr-fines provenant d'une variété de matériaux, notamment les polymères et les matériaux composites employés dans divers domaines. Le dispositif d'électrofilage se compose de trois éléments principaux : une source d'énergie à haute tension, une seringue à aiguille métallique et un collecteur conducteur. Il s'agit d'une technique simple qui permet d'extruder une solution de la matière à travers d'une aiguille et soumis à une haute tension électrique appliquée entre l'aiguille et un collecteur. Le champ électrostatique attire la solution, lui faisant prendre la forme d'une fine fibre liquide visqueuse qui se solidifie lorsque le solvant s'évapore [21]. Il en résulte des nanofibres ayant des caractéristiques modérées, ce qui les rend utiles dans différentes applications telles que la médecine, l'électroniques ou bien d'autres. La figure II.3 montre le schéma de la technique d'électrofilage appliqué sur la solution de Poly (vinyle alcool) PVA, utilisée d'une manière qui permet de déposer des nanofibres sur le substrat.

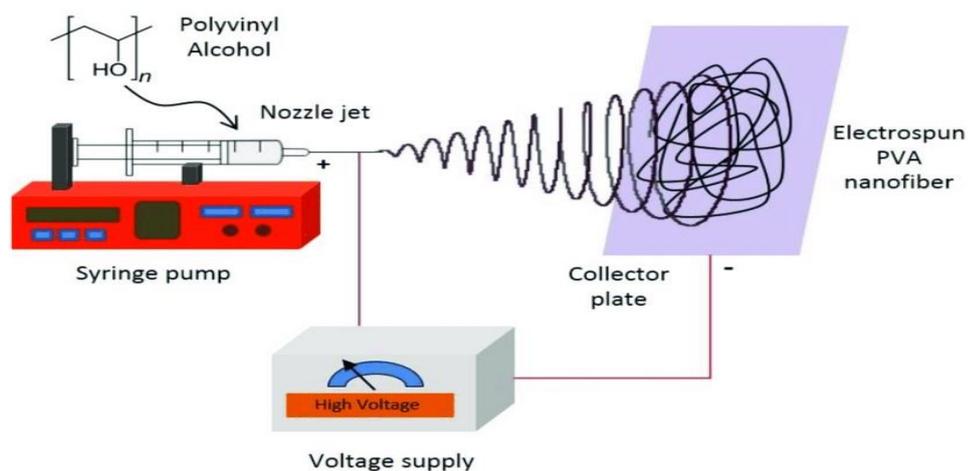


Figure II.3. Schéma illustrative de la technique électrospinning appliqué sur la solution du PVA

II.4.3 Drop casting

C'est une technique qui est largement utilisée en nanotechnologie et en science des matériaux qui permet de former un film mince en déposant une solution sur une surface lisse et plane comme le verre ou le silicium, suivie par un processus de vaporisation. Il s'agit de préparer une solution du matériau souhaité, dissous dans un solvant approprié, puis de déposer avec précision sur le substrat ; Le solvant s'évapore progressivement, laissant le matériau s'étaler sur le substrat, ce qui permet d'obtenir des films minces [22]. Cette méthode de préparation est relativement simple et économique, mais possède quelques inconvénients, notamment la difficulté à contrôler l'épaisseur du film et d'obtenir des films non uniformes.

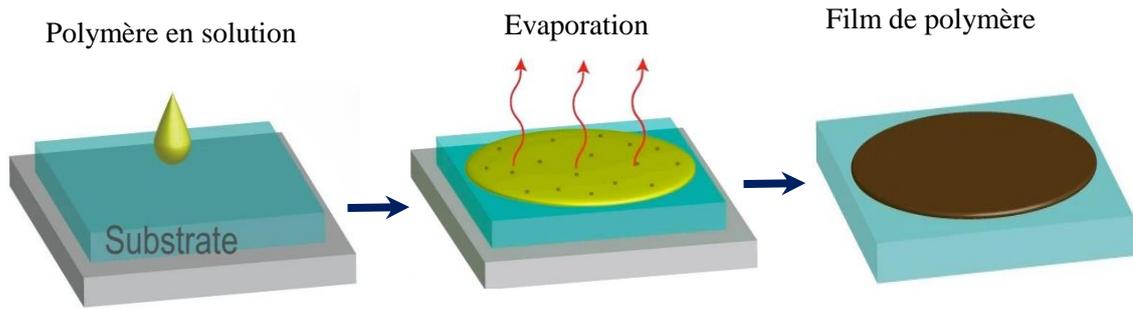


Figure II.4. Schéma présente la technique drop casting

II.4.4 Sérigraphie

L'impression par sérigraphie est un processus de fabrication rentable, rapide, flexible permettant une conception et une production à grande échelle, utilisé pour déposer et imprimer des matériaux fonctionnels sur la surface d'un substrat. Cette technique présente une grande précision, qui en fait un choix important dans l'application de matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou isolants, selon les besoins spécifiques de chaque application. Elle consiste à déposer couche par couche d'un encre spéciale est préparés sur la base des éléments sensibles à l'humidité, à savoir des polymères hygroscopiques ou des matériaux conducteurs sensibles à l'humidité à l'aide d'un écran ou d'une maille sur un substrat, définissant ainsi la géométrie du capteur [23]. La figure II.5 montre un film sensible à l'humidité déposé sur un substrat par la technique de sérigraphie.

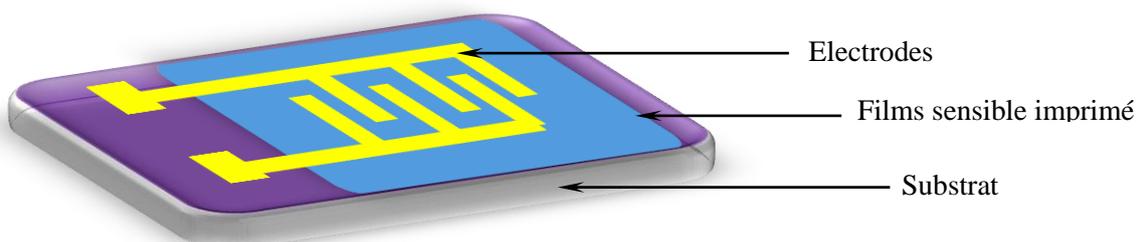


Figure II.5. Technique de sérigraphie utilisé dans la fabrication d'un capteur d'humidité

II.5 Types des capteurs d'humidité à base des Polymères électroactifs

Selon le mécanisme de détection, les capteurs d'humidité à base de polymères se divisent en deux catégories principales : les capteurs résistifs et les capteurs capacitifs [24]. En effet, les premiers réagissent aux variations d'humidité en modifiant leur conductivité, tandis que les seconds réagissent à la vapeur d'eau en faisant varier leur constante diélectrique.

II.5.1 Capteurs d'humidité résistifs

Les capteurs d'humidité résistifs détectent les variations du taux d'humidité (vapeurs d'eau) présentes dans l'environnement à travers des changements au niveau de l'impédance électrique que présente la couche sensible active [25]. En effet, l'augmentation du niveau d'humidité entraîne souvent une augmentation de la conductivité électrique du film de détection, tout en diminuant la résistivité du système [12].

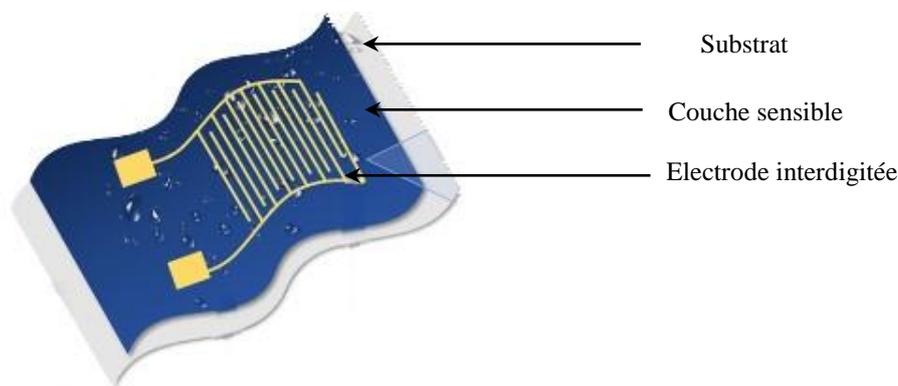


Figure II.6 capteur d'humidité de type résistif [26]

La plupart de ces capteurs sont fabriqués à partir de films minces de polymères poreux [27] et appliquent des principes de détection similaires à ceux des capteurs céramiques à oxyde métallique. Leur fonctionnement repose sur le processus de chimisorption, Au cours de ce processus, les vapeurs d'eau se condensent sur la surface active exposée au milieu humide, et sous l'effet des réactions chimique qui se produit à l'intérieur du film poreux, accompagné de la formation de groupes hydroxyles mobiles [28]. Par la suite, un nombre croissant de vapeurs condensées stimule la formation d'une voie mobile pour les charges dissociées. Cela facilite également un moyen de conduction efficace pour la couche hygroscopique. Au fur et à mesure le phénomène de conduction se produit, ce qui diminue la résistivité électrique du système [29,30].

II.5.2 Capteurs d'humidité capacitifs

Les capteurs d'humidité capacitifs sont des dispositifs électroniques qui mesurent et contrôlent le taux d'humidité dans l'environnement. Ils sont largement utilisés dans les applications industriels, biomédicale, commerciales et de laboratoire. Ils sont faciles à fabriquer, flexibles et rentables. Leurs principes de fonctionnement consistent à exploiter les changements de capacité électrique qui se produisent en réponse aux variations d'humidité. Généralement, ces capteurs sont constitués de deux plaques conductrices séparées par un matériau diélectrique, dont la capacité varie en fonction de l'humidité ambiante.

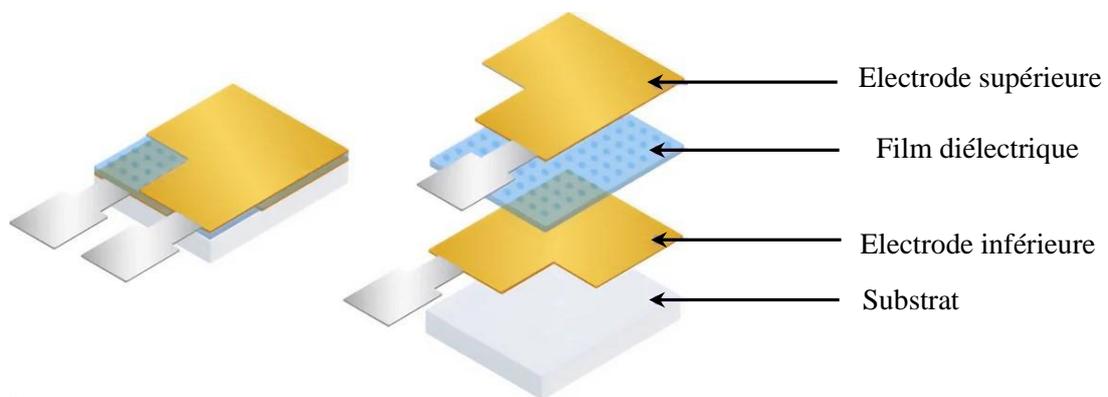


Figure II.7 schéma d'un capteur d'humidité de type capacitif

Dans les capteurs d'humidité capacitifs, l'élément clé est le matériau utilisé. En effet, la structure d'un capteur d'humidité polymère capacitif est conçue de manière à exploiter au maximum les propriétés hygroscopiques des éléments hydrophobes, ce qui lui permet d'absorber plus facilement les molécules d'eau présentes dans son milieu. Contrairement aux capteurs résistifs, les films polymères capacitifs utilisés pour la détection de l'humidité sont constitués de matériaux isolant qui doivent être à la fois des macromolécules non ioniques et polaires [24]. Tels que les polyimides et l'acétate de cellulose. Lorsque le film détecteur polymère est exposé à une humidité croissante, il absorbe les molécules d'eau, ce qui entraîne une modification de la constante diélectrique du film [31]. Ce phénomène est observé dans une variété de polymères, y compris les esters, les polyimides, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [32], le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), et le butyrate d'acétate de cellulose (CAB) [33].

Le phénomène le plus important, qui est également connu comme une cause majeure de la modification de la capacité d'un capteur d'humidité capacitif, est la " physisorption ". Au cours de ce processus, des multicouches de molécules d' H_2O se forment sur la surface des films sensibles avec une augmentation régulière des niveaux d'humidité, ce qui entraîne une augmentation

exponentielle de la capacité du capteur d'humidité [34]. Dans la physisorption, les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons simples ; elles peuvent donc être facilement polarisées et par conséquent, entraîner une augmentation de la capacité.

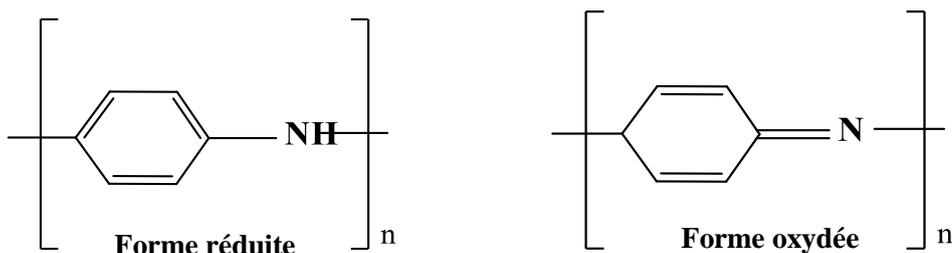
II.6 Polymères électroactifs utilisés pour la détection d'humidité

Les capteurs d'humidité à base des polymères sont largement étudiés dans la recherche et appliqués dans l'industrie, jouant un rôle primordial dans diverses applications en raison de leurs sensibilités aux niveaux d'humidité. La majorité de ces capteurs se composent de films polymères poreux d'une épaisseur inférieure au millimètre, et leur principe de détection est similaire à celui des capteurs céramiques. Le film est constitué de micro-pores qui servent à la vapeur d'eau de se condenser provoquant des changements dans certaines des propriétés physiques mesurables en raison de l'absorption de l'eau [35].

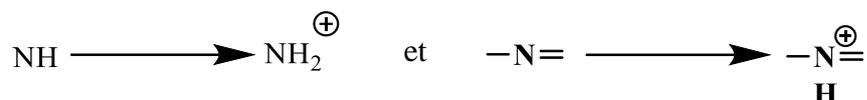
Plusieurs types de polymères électroactifs sont employés dans la détection du taux d'humidité. Parmi les plus utilisés, on trouve les polymères conducteurs tels que la polyaniline et le polypyrrole, qui modifient leur conductivité électrique en fonction de l'humidité ambiante. Les polymères diélectriques, notamment le polyimide, dont la permittivité diélectrique peut varier en fonction de l'humidité. Et enfin on trouve les polymères électrolytiques dotés des groupements hygroscopiques qui ont la capacité d'absorber l'humidité et présentent des propriétés excellentes pour la détection des faibles taux d'humidité ce qui peut être converti en un signal détectable [36].

II.6.1 Les Polymères Conducteurs :

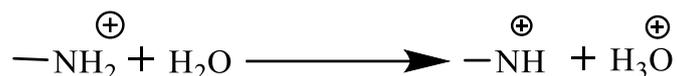
De nombreux chercheurs ont étudié les polymères conducteurs en tant que matériaux de détection. Ces polymères présentent des propriétés électriques, électrochimiques et optiques uniques, comme la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène [37]. Le principe de détection est basé sur la différence de résistance électrique des polymères conducteurs lorsqu'ils sont soumis à des variations de taux d'humidité. Il a été démontré que, dans un milieu humide, l'interaction entre le polymère conducteur et les molécules d'eau entraîne une variation (augmentation ou diminution) de la résistance du film de détection. L'eau est bien connue pour sa protonation et le proton libéré interagit avec les doubles liaisons (C=C) conjuguées. En général, les dopants jouent toujours un rôle important dans la variation de la conductivité causée par l'eau absorbée [38,39]. En qualité de polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et ses dérivés présentent une sensibilité à l'humidité. La structure de polyaniline possède deux états de base : la structure non oxydée (réduite) et la structure oxydée.



Ces deux structures peuvent être protonées en raison de la présence d'une paire d'électrons non liée sur l'atome d'azote :



Le transfert d'électrons de la forme réduite protonée $-\text{NH}_2^{\oplus}$ à la forme oxydée protonée (NH^+) constitue le processus de conduction dominant dans ce polymère lorsque la teneur en eau atteint 0,1 % (rapport molaire). Dans ce processus, un proton est transféré à l'eau par la réaction

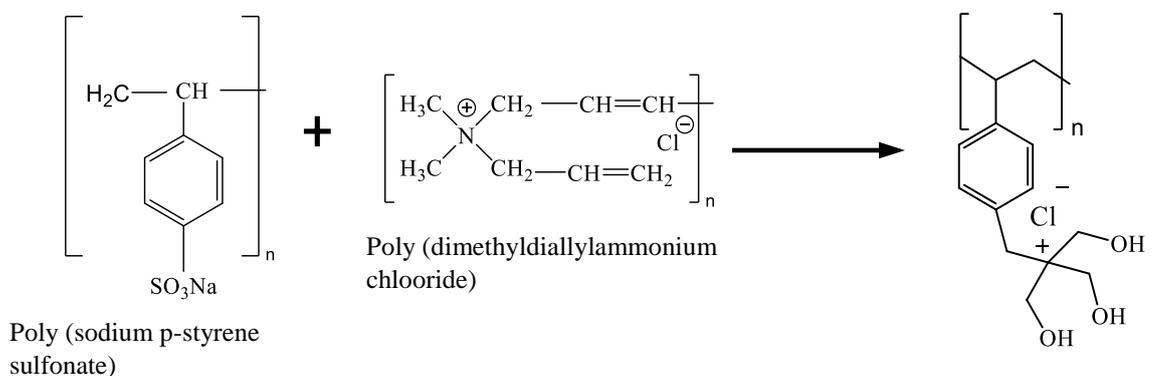


L'eau adsorbée joue un rôle important dans la conductivité. Le processus de la détection de la vapeur d'eau par le polyaniline peut être considéré comme un saut d'électrons suivi d'un échange de protons. Bien qu'il soit vérifié que le polyaniline et son dérivé sont sensibles à l'humidité, la réponse est très faible en raison de leur faible hygroscopicité. En effet, leur structure chimique présente une capacité limitée à absorber et à retenir l'eau de l'environnement. Afin d'améliorer son pouvoir d'adsorption, il est donc nécessaire de la mélanger avec des matériaux présentant une capacité de rétention d'eau plus importante.

La présence des polymères conducteurs électroniques dans la matrice polymère a permis de réduire l'impédance du capteur à des valeurs détectables. Cependant, en raison de leurs faibles propriétés mécaniques et de leur solubilité dans les solvants organiques, ces polymères présentent des difficultés de traitement et d'intégration dans des dispositifs complexes. Plusieurs stratégies ont été explorées pour résoudre ces problèmes, notamment l'utilisation d'additifs inorganiques, de composites, de mélanges avec d'autres polymères fonctionnels. Ces approches visent à améliorer les propriétés des polymères conducteurs, en combinant leurs caractéristiques avec celles d'autres matériaux pour obtenir des performances optimales [40].

II.6.2 Les polymères électrolytiques :

Ces types de polymères possèdent des groupements électrolytiques, tels que des sels, des acides ou des bases, qui présentent des propriétés de conduction ioniques, ce qui les rend très utiles dans de nombreuses applications liées à la conduction ionique. Ils sont généralement employés comme électrolytes dans des dispositifs tels que les batteries lithium-ion, les supercondensateurs et les cellules solaires organiques. Ces polymères présentent un comportement de conduction ionique lorsqu'ils sont exposés à la vapeur d'eau, augmentant ainsi leur mobilité ionique ou de leur concentration en porteurs de charge [41,42]. Selon la Classification de Chen et Lu [43], les polyélectrolytes sensibles à l'humidité sont classés en fonction de leurs groupements fonctionnels électrolytiques et peuvent être généralement divisés en trois catégories principales, à savoir les sels d'ammonium quaternaire, les sels de sulfonate et les sels de phosphonium. Les groupements fonctionnels les plus courants parmi les polyélectrolytes anioniques sont les carboxylates $-\text{COO}^-$, les phosphonates ($-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{PO}_2^{-3}$) et les sulfonates ($-\text{SO}_3^-$), tandis que les polyélectrolytes cationiques sont principalement constitués de groupes aminés primaires, secondaires et quaternaires $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ et $=\text{N}^{\oplus}$. Le type de groupes ioniques, leurs contre-ions et la structure des unités répétitives déterminent les propriétés et les caractéristiques des polyélectrolytes, notamment leur solubilité dans l'eau, leur conductivité électrique et leur rhéologie [44].



Les polyélectrolytes sont généralement des matériaux hydrophiles qui ont une certaine tendance à se dissoudre dans l'eau. De ce fait, ils ne résistent pas à la vapeur d'eau de manière intensive et présentent une durabilité très limitée [43], Par ailleurs, ces électrolytes présentent une sensibilité importante aux variations du taux d'humidité, en particulier lorsqu'ils sont exposés à des taux supérieurs à 50 % d'humidité relative, ce qui se traduit par une hystérésis importante. Cette sensibilité à l'humidité ambiante représente un inconvénient considérable pour cette catégorie. Généralement, ce type de problème est résolu par des méthodes chimiques diverses, telles que

l'ajout d'un polymère hydrophobe, la préparation de polymères hydrophobes avec des ramifications hydrophiles, la copolymérisation d'un monomère hydrophobe avec un monomère hydrophile, la réticulation de polymères hydrophiles ou le greffage d'un monomère hydrophile sur la chaîne d'un polymère hydrophobe [31]. Au contraire d'eux, les polymères conducteurs possèdent un certain degré d'hydrophobie, ce qui améliore leur durabilité en raison de leur faible adsorption d'eau [42] comme exemple le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ou le poly(3,4-éthylène dioxithiophène-poly(styrène-sulfonate) (PEDOT-PSS) présentent une sensibilité à l'humidité et des variations importantes de leur l'impédance lorsqu'ils sont soumis à des conditions d'humidité.

En général, les polyélectrolytes sont préparés sous forme de films minces poreux afin d'absorber l'humidité. La détection de l'humidité fait également usage des sels d'ammonium et de sulfonates pour favoriser la conductivité ionique et faciliter la réaction au changement de l'humidité. Lorsqu'un matériau polyélectrolytique entre en contact avec l'eau, les ions maintenus électrostatiquement dans le matériau commencent à se déplacer librement, ce qui entraîne une diminution de la résistance. Autrement dit, la variation de la résistance électrique du polyélectrolyte dépend de la conduction des ions à l'intérieur du matériau polyélectrolyte hygroscopique. Le capteur est recouvert d'un film polyélectrolytique et relié au circuit de mesure par des électrodes. Généralement, Le système réagit de manière à ce que la résistance du capteur diminue sensiblement pour une variation de l'humidité relative de 20 à 90 % [45].

II.6.3 Les polymères diélectriques

Les polymères diélectriques sont devenus des matériaux de base pour la détection et la mesure de l'humidité ambiante. Ces polymères sont en principe non ioniques et possèdent des macromolécules très polaires.

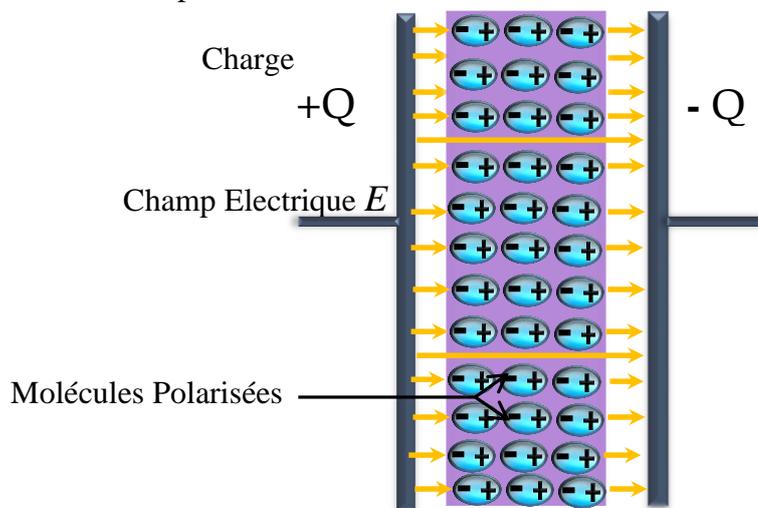


Figure II.8. Structure moléculaire d'un polymère diélectrique

En principe, pour les polymères diélectriques, la vapeur d'eau absorbée occupe l'espace libre disponible entre les molécules du polymère, ce qui entraîne une variation de la permittivité diélectrique du polymère hygroscopique en fonction de la quantité d'eau absorbée [46]. Cette variation de permittivité diélectrique se traduit par une variation de la capacité électrique du polymère diélectrique. De cette manière, ces capteurs traduisent de manière sensible en signaux électriques mesurables les changements physiques induits par l'humidité. Ce phénomène constitue la base principale du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs. D'autre part, il a été observé que la perte d'hystérésis était en corrélation avec les capteurs capacitifs hydrophobes. La formation des agrégats d'eau absorbés dans une partie du polymère peut être liée à l'augmentation de l'hystérésis. Ces agrégats d'eau indésirables contribuent à la dégradation structurelle des films de détection, ce qui réduit encore la durée de vie des capteurs d'humidité. Plusieurs techniques ont été introduites pour réduire la perte d'hystérésis dans ce type de capteurs, notamment la réticulation du polymère, la copolymérisation et la formation d'une structure hybride organique/inorganique.

Pour des applications de détection d'humidité, les polymères hydrophobes qui sont considérés comme de bons candidats pour la détection de l'humidité et les plus couramment utilisés sont les polyimides [47], le poly(vinyle crotonate) (PVC) [48], le polysulfone [49] le poly(éthylèneterephthalate) PET [50], et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Les capteurs d'humidité à base de polyimide se caractérisent par leur réponse linéaire, ce qui signifie que le signal de sortie varie de manière proportionnelle aux variations du taux d'humidité. De plus, ils sont sensibles aux faibles taux d'humidité, ce qui en fait un choix idéal pour les milieux à faible taux d'humidité.

II.7 Modification Chimique des Polymères Pour une détection Précise d'humidité

La structure de base du squelette et les groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques et physiques de ces matériaux. En effet, la modification chimique appliquée à ces macromolécules nécessite l'intégration de certains éléments spécifiques qui leur permettent d'agir en tant que capteurs d'humidité, rendant ces polymères sensibles aux variations d'humidité de manière à pouvoir être adaptés à des besoins spécifiques.

De nombreuses techniques de modification peuvent être utilisées, telles que les réactions de réticulation, les réactions de copolymérisation, et l'introduction de groupements fonctionnels réactifs dans la structure du polymère. Ces techniques permettent de générer des sites actifs qui interagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'environnement. Ces interactions entraînent

des changements mesurables dans les propriétés électriques, mécaniques ou thermique du polymère, permettant ainsi un contrôle précis de l'humidité.

II.7.1 Réticulation des polymères

Lorsque plusieurs chaînes de polymères linéaires sont interconnectées en plusieurs points sur les chaînes, elles forment une macromolécule unique dotée d'une structure en réseau. Ce type de polymère est appelé polymère réticulé. On distingue deux catégories de réticulations : les réticulations chimiques, qui implique des liaisons covalentes et les réticulations physiques. La plupart des polymères réticulés sont insolubles dans de nombreux solvants, bien qu'ils puissent gonfler dans des solvants appropriés aux polymères linéaires correspondants. La configuration réticulée du polymère a une grande influence sur ses propriétés de détection [51]. La figure.II.9 présente une réaction de réticulation. Le diaminoalcane forme un "pont" qui connecte deux chaînes de polymères de manière à former un réseau de polymères dense et insoluble. Il convient de noter que le réactif de réticulation (diaminoalcane) devient le groupe électrolytique (sensible à l'humidité) dans le réseau, et que la réticulation et la quaternisation à l'ammonium sont réalisées simultanément [52].

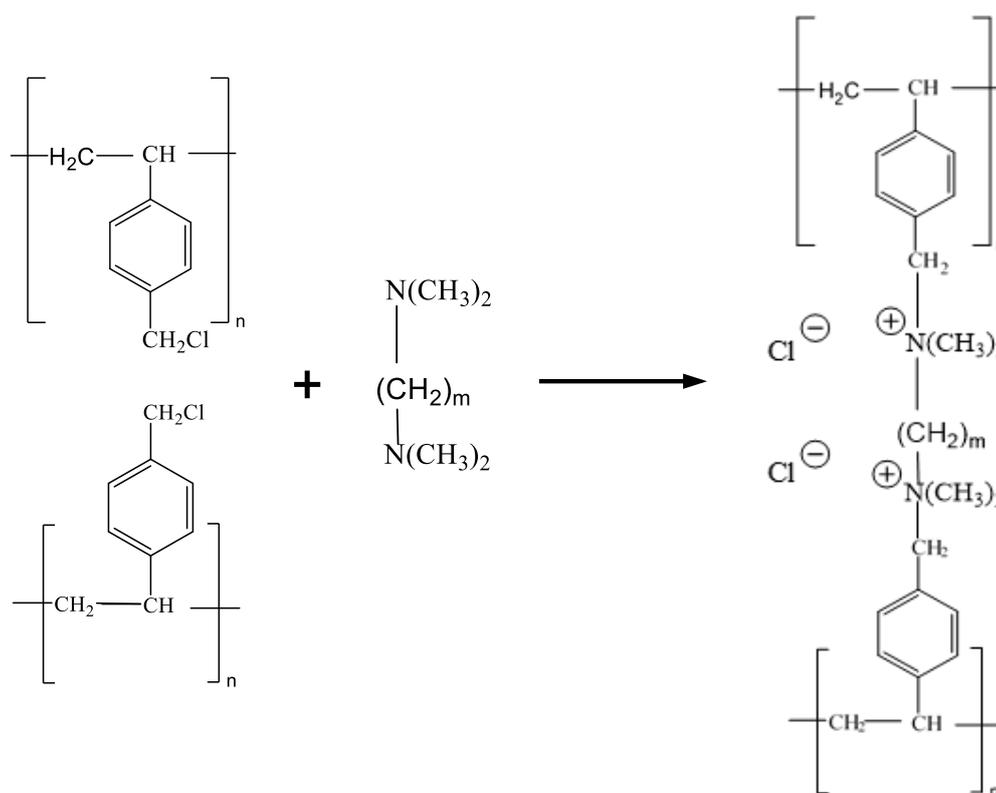


Fig. II.9 Réaction de réticulation du polychlorométhylstyrène par diaminoalcane d'après Y.Sakai et al [52].

II.7.2 Copolymérisation des polymères :

Le processus de copolymérisation consiste à combiner deux ou plusieurs monomères différents pour former une chaîne polymère unique. Cela permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés combinées ou améliorées par rapport à celles des polymères eux-mêmes. En effet, la copolymérisation permet de développer une grande variété de polymères qui sont souvent exploités pour offrir une meilleure combinaison de propriétés aux matériaux polymères. Selon la composition et la structure du polymère, les copolymères peuvent présenter une large gamme de propriétés, allant de la flexibilité à la rigidité, de l'hydrophilie à l'hydrophobie, et bien d'autres encore [53].

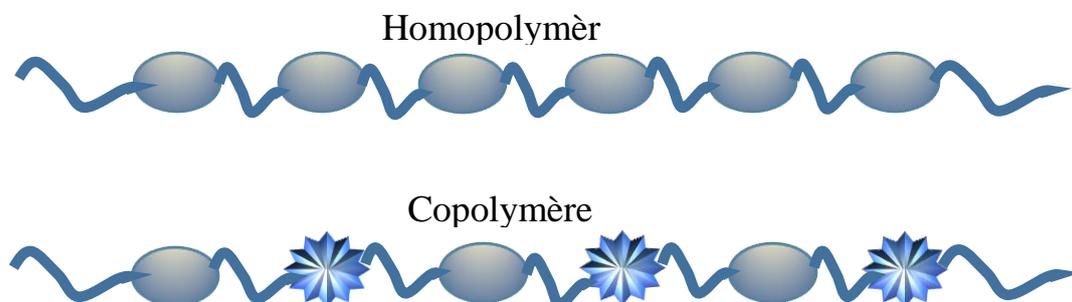


Figure II.10. Diagramme schématisé de la copolymérisation.

Lazarova et al [54] ont étudié la copolymérisation in-situ des séries de poly(vinyl alcool-co-vinyl acétal) (PVA-Ac) pour but d'améliorer les performances de détection d'humidité du Poly(vinyl alcool) PVA. Ils ont obtenu les meilleures caractéristiques pour des films modifiés avec une proportion d'acétal d'environ 24% avec une épaisseur de 80 nm. Dans le même sens Geng et al [55] ont synthétisé un copolymère en bloc à base de PDEAEMA-co-PS par le procédé de polymérisation en chaîne réversible. Ils ont montré que le copolymère PDEAEMA-co-PS présentait une sensibilité plus élevée que la PDEAEMA pure et le PS pur

II.7.3 Greffage des groupements fonctionnel

La technique du greffage est une méthode qui permet d'ajouter une variété de groupements spécifiques à un polymère. Il s'agit de fixer de manière covalente des monomères sous forme de chaînes latérales à la chaîne principale du polymère. Cette technique est une excellente méthode pour préparer des produits insolubles dans l'eau spécifiquement conçus pour des applications de détection, favorisant ainsi une sensibilité accrue et sélective aux variations de l'humidité [56].

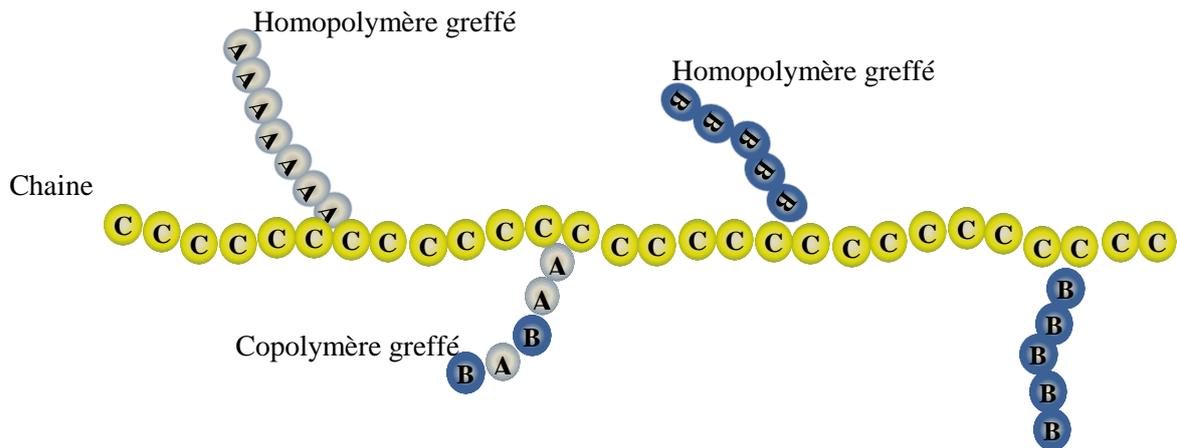


Figure II.11. Diagramme schématisé d'une chaîne polymérique greffée.

Sakai et al [57] ont utilisé la technique de polymérisation par rayonnement pour greffer le polystyrène sulfoné sur la surface du film de tétrafluoroéthylène (PTFE). De même, ils ont greffé du poly(vinylpyridine) sur la surface d'un film de poly(tétrafluoroéthylène). Ces films greffés présentent une insolubilité parfaite dans l'eau avec une faible absorption d'humidité, ce qui réduit la résistivité électrique de la surface. Dans le même ordre d'idées, Chen et al [58] ont employé la polymérisation par greffage du sel de sodium de l'acide styrène-sulfonique par irradiation UV afin de former un film hydrophile homogène. Cependant, Ces films greffés présentent un inconvénient : la vapeur d'eau met un certain temps à pénétrer dans la couche greffée, allongeant ainsi le temps de réponse pour la détection des variations d'humidité.

II.7.4 Mélange et combinaison des polymères hydrophobes et hydrophiles :

Le mélange de polymères possédant des caractéristiques particulières est une technique bien établie qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques des films polymères utilisés pour la détection. Le mélange de polymères consiste en la combinaison de deux ou plusieurs polymères présentant différents degrés de compatibilité. Lorsque les polymères sont miscibles, ils possèdent un certain degré de solubilité entre eux, ce qui permet de former un mélange homogène. Dans ce cas, les chaînes de chaque polymère sont bien dispersées et s'entremêlent au niveau moléculaire. Il en résulte un matériau uniforme dont les propriétés sont une moyenne des propriétés des polymères eux-mêmes, avec des caractéristiques potentiellement améliorées. Cette technique permet de combiner les avantages de différents polymères tout en réduisant leurs inconvénients. À titre d'exemple, un polymère peut offrir une excellente conductivité électrique, tandis qu'un autre offre une bonne flexibilité. En les mélangeant, le matériau obtenu peut présenter ces deux caractéristiques dans une certaine proportion.

II.8 Optimisation des conditions de synthèse pour une Meilleure Détection d'Humidité

Le choix des conditions de synthèse est un facteur important dans la préparation des films nanocomposites capteur d'humidité. Les conditions de synthèse peuvent influencer les propriétés finales du matériau. Ces conditions doivent être choisies en fonction des propriétés physiques et chimiques de la matrice polymère et de la charge, de manière à assurer une dispersion optimale des nanoparticules dans la matrice afin d'améliorer les propriétés finales du matériau composite. Pour cette raison, il est important de prendre en compte plusieurs facteurs, tels que :

II.8.1 Choix de la matrice polymère :

Le choix de la matrice polymère dépend de plusieurs facteurs, notamment les propriétés mécaniques, thermiques, et électriques souhaitées pour l'application finale, [59]. Parmi les facteurs à prendre en compte lors du choix de la matrice polymérique destinée à la détection d'humidité en particulier, on peut citer l'hygroscopicité, la stabilité, la conductivité électrique, la compatibilité avec les nanocharges et le coût [60-62].

✓ Hygroscopicité :

La matrice polymérique doit être capable d'absorber l'humidité de l'environnement pour permettre la détection des variations des niveaux d'humidité. Le degré d'hygroscopicité affectera la sensibilité et le temps de réponse du capteur d'humidité. Certains matériaux comme l'alcool polyvinylique et l'oxyde de polyéthylène sont connus pour leur forte hygroscopicité et sont couramment utilisés dans le domaine de la détection du taux d'humidité [63].

✓ Stabilité :

Dans des conditions d'humidité variables, la matrice doit rester stable. Elle ne doit pas modifier sa structure ou ses propriétés lorsqu'elle est exposée à des niveaux d'humidité élevés ou lorsqu'elle est séchée. Parmi les polymères connus pour leur stabilité, le polystyrène est couramment utilisé dans la composition chimique des capteurs d'humidité [64].

✓ Conductivité électrique :

La matrice polymère doit posséder une conductivité électrique élevée pour permettre la détection des variations de résistance électrique induites par les changements des niveaux d'humidité. Le choix de la matrice polymère doit être basé sur les propriétés électriques souhaitées pour le capteur. Dans ce contexte, la polyaniline s'est révélée être un polymère conducteur efficace pour les applications de détection de l'humidité.

✓ Compatibilité avec les nanocharges :

La matrice polymère doit être compatible avec les nanocharges choisies afin de garantir la formation d'un mélange homogène. Les nanocharges doivent être capable d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques du composite, le rendant ainsi plus sensible et plus réactif aux variations des niveaux d'humidité. Des nanocharges telles que les nanotubes de carbone, le graphène et les oxydes métalliques sont couramment utilisées dans les capteurs d'humidité en raison de leur surface spécifique et de leur conductivité élevée [31].

De manière générale, le choix de la bonne matrice polymère appropriée pour un nanocomposite destiné à la détection d'humidité nécessite une sélection adéquate des propriétés des matériaux. Les polymères tels que l'alcool polyvinylique, le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle sont couramment utilisés en raison de leur hygroscopicité, leur stabilité, leur conductivité électrique, leur compatibilité avec les nanocharges, leur facilité de mise en œuvre et leur rentabilité.

II.8.2 Choix de nanocharges (nanoparticules) :

La sélection des charge appropriées (nanoparticules) pour les films nanocomposites sensibles à l'humidité dépend de plusieurs facteurs, tels que les propriétés du matériau, la taille, la forme et la concentration des nanoparticules. Les principaux critères à prendre en compte sont les suivants :

✓ La Sensibilité :

Les nanoparticules doivent être sensibles aux variations des niveaux d'humidité. Le choix des nanoparticules dépendra du mécanisme de détection, qu'il soit basé sur des changements de capacité, de résistance électrique ou de propriétés optiques.

✓ La Stabilité :

Les nanoparticules doivent rester stables dans des conditions d'humidité variables. Elles ne doivent pas s'agréger ni modifier leur structure ou leurs propriétés lorsqu'elles sont exposées à des niveaux d'humidité élevés ou lorsqu'elles sont séchées.

✓ La Compatibilité avec la matrice polymère :

Les nanoparticules doivent être compatibles avec la matrice polymère choisie afin de garantir la formation d'un mélange homogène. Cela permet d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques du nanocomposite.

Sur la base de ces critères, certaines nanoparticules couramment utilisées pour les capteurs d'humidité incluent les nanotubes de carbone [65], l'oxyde de graphène [66], les oxydes métalliques [67] tels que le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, et les molécules organiques comme les polymères et les protéines.

II.9 Polyvinyle alcool et Polyaniline : Une synergie efficace pour la détection de l'humidité :

Le polyvinyle alcool et la polyaniline sont deux matériaux utilisés dans la détection de l'humidité. Ces deux matériaux possèdent des propriétés uniques qui les rendent idéaux pour cette application. L'utilisation de ces matériaux comme capteurs d'humidité peut offrir des avantages significatifs, tels qu'une sensibilité accrue et une meilleure durabilité.

Le polyvinyle alcool PVA est un polymère hydrophile, largement utilisé dans les plastiques, textile, et les adhésifs..., de structure chimique $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$

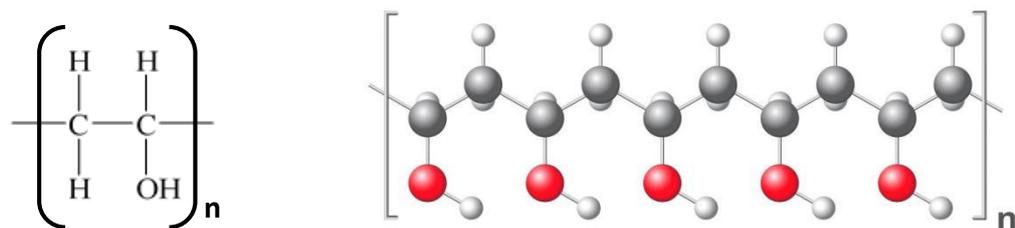


Figure. II.12. Structure chimique du Poly vinyle alcool (PVA)

Ce matériau est choisi en raison de ses propriétés exceptionnelles, qui le distinguent d'un grand nombre de matériaux polymères. Son caractère hydrophile, sa capacité d'absorber les molécules de l'eau, sa stabilité thermique, sa flexibilité et sa nature non corrosive en font une excellente matrice pour diverses applications. Il se présente sous différentes morphologies pour diverses applications, notamment pharmaceutiques, biomédicales et autres [68-71].

Afin de modifier les propriétés du PVA, les groupes hydroxyles jouent un rôle important dans l'élaboration des matériaux présentant des propriétés souhaitées. Plusieurs réactions de modification chimique sont couramment utilisées pour ce processus, comme l'acétalisation, la carbamation, l'éthérification ou l'estérification des groupement hydroxyle [72,73].

Le PVA modifié peut être utilisé dans une large gamme d'applications, telles que la détection moléculaire dans les domaines biologique et biomédical, les capteurs chimiques, l'absorption de métaux toxiques et les dispositifs optoélectroniques [74]. Ce matériau se combine généralement avec d'autres composés pour améliorer ses différentes propriétés en raison de sa compatibilité structurelle. En occurrence, la gélatine a été choisi aux côtés du PVA comme matériaux primaires pour la préparation de films hybrides en introduisant des nanocharges supplémentaires avec des modifications via des réactifs. L'intégration de la gélatine dans la matrice de PVA permet d'obtenir un matériau composite présentant des propriétés mécanique et hygroscopique améliorées. Le caractère hydrophile de la gélatine combinée à la nature hydrophile

du PVA provoque une absorption rapide et une diffusion efficace de l'humidité à travers la structure du composite, ce qui accroît la sensibilité aux faibles variations du taux d'humidité. Cela se traduit par une réponse rapide tout en assurant une stabilité dans des conditions élevées de l'humidité [75].

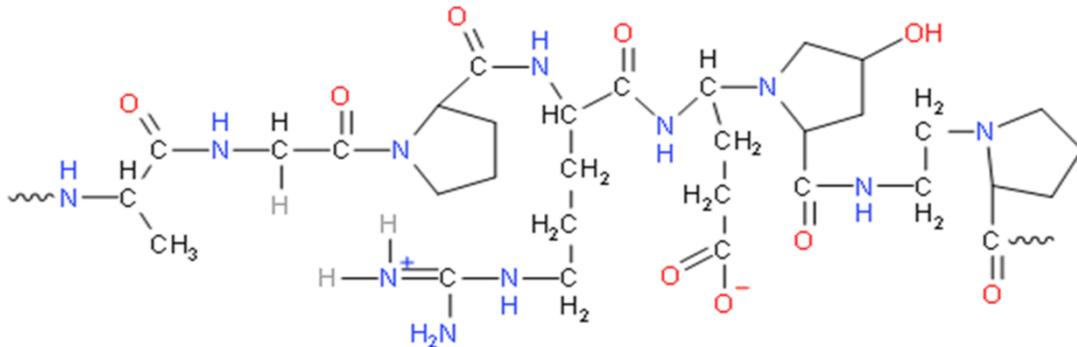


Figure II.13 : Structure chimique de la gélatine.

En revanche, la polyaniline est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus connus. Grâce à ses caractéristiques uniques, telles qu'une bonne stabilité environnementale, une conductivité électrique élevée et une réversibilité redox chimique ou électrochimique, elle présente des applications potentielles dans divers domaines tels que les capteurs chimiques, les biocapteurs, les électrodes dans les batteries et les supercondensateurs etc [76-78].

Il est bien connu que les interactions avec les molécules d'eau peuvent modifier la conductivité électrique de la polyaniline PANI selon un mécanisme qui repose sur le transfert de charge [79]. Cependant, jusqu'à présent, les capteurs d'humidité basés sur la polyaniline PANi et ses dérivés ou composites n'ont pas pu atteindre des propriétés de détection satisfaisantes telles qu'une résistance raisonnable (pas trop élevée pour être utilisée en pratique), une bonne linéarité de détection sur une large gamme d'humidité, et une réponse rapide pour les processus d'humidification et de dessiccation [80-82]. De plus, la mauvaise aptitude à la transformation du PANi entraîne des difficultés dans la préparation des dispositifs à couche mince. Une grande partie des recherches sur les capteurs d'humidité utilisant la PANi ont employé le polymère conducteur (et ses dérivés) ou ses composites sous forme de pastilles pressées, ce qui entraîne généralement des temps de réponse et de récupération longs, entravant ainsi son application dans les capteurs d'humidité [83-86]. McGovern et ses collègues [87] ont toutefois obtenu des composites traitables de PANi et de polymères. Cependant, ils présentaient une résistance très élevée, une faible sensibilité, un temps de réponse très long (jusqu'à plusieurs heures), les rendant inapplicables en pratiques. Nohria et al [88] ont préparé des capteurs d'humidité basés sur des couches minces de poly(acide aniline sulfonique) par la méthode de dépôt couche par couche. Bien que le temps de

réponse soit court, la sensibilité reste assez faible. Ogura et al [89] ont obtenu du PANi et ses dérivés sous forme de composites avec du PVA, qui présentent une grande sensibilité à l'humidité. Le PVA sert à la fois de matrice d'incorporation et de support pour les nanocharges conductrices à base de Polyaniline et ses dérivés pour la détection de l'humidité.

Dans les composites à base de polyvinyle alcool PVA et de polyaniline, la détection de l'humidité exploite l'interaction entre l'humidité et les propriétés électriques uniques de ce matériau hybride. Le PVA est un matériau hydrophile capable de capter et de fixer les molécules d'eau, tandis que la polyaniline, polymère conducteur voit sa conductivité influencée par l'absorption des molécules d'eau.

Références :

- [1] VERA, Myleidi, MELLA, Claudio, et URBANO, Bruno F. Smart polymer nanocomposite: Recent Advanced and perspectives. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2020, vol. 65, no 4, p. 4973-4981.
- [2] KUMAR, Brijesh, KAUSHIK, Brajesh Kumar, et NEGI, Yuvraj Singh. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: a review. *Polymer Reviews*, 2014, vol. 54, no 1, p. 33-111.
- [3] CHEN, Zhi et LU, Chi. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 2005, vol. 3, no 4, p. 274-295.
- [4] HUSSAIN, Mushahid, HASNAIN, Saqib, KHAN, Nadir Ali, et al. Design and fabrication of a fast response resistive-type humidity sensor using polypyrrole (Ppy) polymer thin film structures. *Polymers*, 2021, vol. 13, no 18, p. 3019.
- [5] FRATODDI, Ilaria, BEARZOTTI, A., VENDITTI, Iole, et al. Role of nanostructured polymers on the improvement of electrical response-based relative humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 225, p. 96-108.
- [6] KULKARNI, Milind V., APTE, Sanjay K., NAIK, Sonali D., et al. Ink-jet printed conducting polyaniline based flexible humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 178, p. 140-143. DOI: 10.1016/j.snb.2012.12.046
- [7] ZENG, Fan-Wu, LIU, Xiao-Xia, DIAMOND, Dermot, et al. Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 143, no 2, p. 530-534. DOI: 10.1016/j.snb.2009.09.050.
- [8] MANJUNATHA, S., CHETHAN, B., RAVIKIRAN, Y. T., et al. Room temperature humidity sensor based on polyaniline-tungsten disulfide composite. In : *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2018. DOI: 10.1063/1.5032431.
- [9] KIM, Han-Sem, KANG, Ji-Hye, HWANG, Ji-Young, et al. Wearable CNTs-based humidity sensors with high sensitivity and flexibility for real-time multiple respiratory monitoring. *Nano Convergence*, 2022, vol. 9, no 1, p. 35.
DOI: 10.1186/s40580-022-00326-6.
- [10] CHOI, Kyung Hyun, SAJID, Memoon, AZIZ, Shahid, et al. Wide range high speed relative humidity sensor based on PEDOT: PSS–PVA composite on an IDT printed on piezoelectric substrate. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2015, vol. 228, p. 40-49.

- [11] DUAN, Zaihua, XU, Min, LI, Tingshuai, et al. Super-fast response humidity sensor based on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanocrystals prepared by PVP-assisted sol-gel method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 258, p. 527-534..
- [12] Farahani, H.; Wagiran, R.; Hamidon, M.N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review. *Sensors* 2014, 14, 7881–7939.
- [13] AGMON, Noam. The grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 1995, vol. 244, no 5-6, p. 456-462.
- [14] MIYAKE, Takeo et ROLANDI, Marco. Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, vol. 28, no 2, p. 023001.
- [15] CONWAY, B. E., BOCKRIS, J. O.'M., et LINTON, Hedda. Proton conductance and the existence of the H₃O⁺ ion. *The Journal of Chemical Physics*, 1956, vol. 24, no 4, p. 834-850.
- [16] RAFIQUE, Muhammad Shahid, TAHIR, Muhammad Bilal, RAFIQUE, Muhammad, et al. Photocatalytic nanomaterials for air purification and self-cleaning. In : *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*. Elsevier, 2020. p. 203-219..
- [17] Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069.
- [18] Traversa, E. Ceramic Sensors for Humidity Detection: The State-of-the-Art and Future Developments. *Sens. Actuators B Chem.* 1995, 23, 135–156.
- [19] Yamazoe, N.; Shimizu, Y. Humidity Sensors: Principles and Applications. *Sens. Actuators* 1986, 10, 379–398.
- [20] Vass, Panna, et al. "Scale-up of electrospinning technology: Applications in the pharmaceutical industry." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* 12.4 (2020): e1611.
- [21] Butt, Muhammad A. "Thin-film coating methods: A successful marriage of high-quality and cost-effectiveness—A brief exploration." *Coatings* 12.8 (2022): 1115.
- [22] Zuo, Chuantian, Andrew D. Scully, and Mei Gao. "Drop-Casting Method to Screen Ruddlesden–Popper Perovskite Formulations for Use in Solar Cells." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.47 (2021): 56217-56225.
- [23] Z. Taleat, A. Khoshroo, and M. J. M. A. Mazloun-Ardakani, "Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008–2013)," vol. 181, no. 9-10, pp. 865-891, 2014.
- [24] Sakai, Yoshiro, Yoshihiko Sadaoka, and Masanobu Matsuguchi. "Humidity sensors based on polymer thin films." *Sensors and Actuators B: Chemical* 35.1-3 (1996): 85-90.
- [25] Chappanda, Karumbaiah N., et al. "The quest for highly sensitive QCM humidity sensors: The coating of CNT/MOF composite sensing films as case study." *Sensors and Actuators B: Chemical* 257 (2018): 609-619.

- [26] DELIPINAR, Tugce, SHAFIQUE, Atia, GOHAR, Maryam Sepehri, et al. Fabrication and materials integration of flexible humidity sensors for emerging applications. ACS omega, 2021, vol. 6, no 13, p. 8744-8753.
- [27] Harris, K.D.; Huizinga, A.; Brett, M.J. High-Speed Porous Thin Film Humidity Sensors. Electrochem. Solid-State Lett. 2002, 5, H27.
- [28] CARRARO, Giovanni, CELASCO, Edvige, SMERIERI, Marco, et al. Chemisorption of CO on N-doped graphene on Ni (111). Applied Surface Science, 2018, vol. 428, p. 775-780.
- [29] AL-SEHEMI, Abdullah G., AL-ASSIRI, Mohammad S., KALAM, Abul, et al. Sensing performance optimization by tuning surface morphology of organic (D- π -A) dye based humidity sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, vol. 231, p. 30-37.
- [30] ZMER, Mohamad Izzat, ZAFAR, Qayyum, AHMAD, Zubair, et al. VOPcPhO based organic pressure sensor and displacement transducer. Synthetic metals, 2014, vol. 191, p. 120-125.
- [31] ADHIKARI, Basudam et MAJUMDAR, Sarmishtha. Polymers in sensor applications. Progress in polymer science, 2004, vol. 29, no 7, p. 699-766.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002>
- [32] ROMAN, Cecilia, BODEA, Olimpiu, PRODAN, Nicolae, et al. A capacitive-type humidity sensor using crosslinked poly (methyl methacrylate-co-(2 hydroxypropyl)-methacrylate). Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, vol. 25, no 1-3, p. 710-713.
- [33] PÉREZ, José M. Meanna et FREYRE, Carmen. A poly (ethyleneterephthalate)-based humidity sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, vol. 42, no 1, p. 27-30.
- [34] RAZA, Ehsan, ASIF, Muhammad, AZIZ, Fakhra, et al. Influence of thermal annealing on a capacitive humidity sensor based on newly synthesized macroporous PBObzT2. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, vol. 235, p. 146-153.
- [35] Korotcenkov, G. Handbook of Humidity Measurement, Vol. 2: Electronic and Electrical Humidity Sensors; CRC Press, 2019
- [36] YAMAZOE, Noboru et SHIMIZU, Yasuhiro. Humidity sensors: principles and applications. Sensors and Actuators, 1986, vol. 10, no 3-4, p. 379-398.
- [37] KHOKHAR, Deepali, JADOUN, Sapana, ARIF, Rizwan, et al. Functionalization of conducting polymers and their applications in optoelectronics. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, vol. 60, no 5, p. 465-487.

- [38] LI, Y. et YANG, M. J. Humidity sensitive properties of a novel soluble conjugated copolymer: ethynylbenzene-co-propargyl alcohol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, vol. 85, no 1-2, p. 73-78.
- [39] SHAH, Hiren V., HANSON, Eric L., et ARBUCKLE-KEIL, Georgia A. Vapor-phase fuming sulfuric acid-doped poly (p-phenylene vinylene) as a potential humidity sensor. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, no 9, p. H120.
- [40] EL RHAZI, Mama, MAJID, Sanaa, ELBASRI, Miloud, et al. Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors. *International Nano Letters*, 2018, vol. 8, p. 79-99.
- [41] TSUCHITANI, Shigeki, SUGAWARA, Toru, KINJO, Noriyuki, et al. A humidity sensor using ionic copolymer and its application to a humidity-temperature sensor module. *Sensors and Actuators*, 1988, vol. 15, no 4, p. 375-386.
- [42] RAUEN, Karen L., SMITH, Doris A., HEINEMAN, William R., et al. Humidity sensor based on conductivity measurements of a poly (dimethyldiallylammonium chloride) polymer film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, vol. 17, no 1, p. 61-68.
- [43] CHEN, Zhi et LU, Chi. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 2005, vol. 3, no 4, p. 274-295.
- [44] CHAKRABORTY, Gulmi, BHATTARAI, Ajaya, et DE, Ranjit. Polyelectrolyte–dye interactions: An overview. *Polymers*, 2022, vol. 14, no 3, p. 598. <https://doi.org/10.3390/polym14030598>
- [45] Yadav, Anuradha. "Classification and applications of humidity sensors: a review." *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol* 6.4 2018 : 3686-3699.
- [46] RALSTON, A. R. K., BUNCICK, M. C., DENTON, D. D., et al. Effects of aging on polyimide: a model for dielectric behavior (of relative humidity sensors). In: *TRANSDUCERS'91: 1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. Digest of Technical Papers. IEEE*, 1991. p. 759-763.
- [47] DENTON, D. D., DAY, D. R., PRIORE, D. F., et al. Moisture diffusion in polyimide films in integrated circuits. *Journal of electronic materials*, 1985, vol. 14, p. 119-136.
- [48] MATSUGUCHI, M., SADAOKA, Y., NUWA, Y., et al. Capacitive-type humidity sensors using polymerized vinyl carboxylate. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, vol. 141, no 3, p. 614.
- [49] T. Kuroiwa, T. Miyagishi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and Y. Sakai, "A thin-film polysulfone-based capacitive-type relative-humidity sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, no. 1-3, pp. 692-695, 1995.

- [50] PÉREZ, José M. Meanna et FREYRE, Carmen. A poly (ethyleneterephthalate)-based humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, vol. 42, no 1, p. 27-30.
- [51] MATSUGUCHI, Masanobu, SHINMOTO, Masafumi, SADAOKA, Yoshihiko, et al. Effect of cross-linking degree of PVCA film on the characteristics of capacitive-type humidity sensor. In : *Proceedings of the International Solid-State Sensors and Actuators Conference-TRANSDUCERS'95*. IEEE, 1995. p. 825-828.
- [52] SAKAI, Y., MATSUGUCHI, M., et HURUKAWA, T. Humidity sensor using cross-linked poly (chloromethyl styrene). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 66, no 1-3, p. 135-138.
- [53] GONG, Myoung-Seon, JOO, Sang-Woo, et CHOI, Byoung-Koo. Humidity sensor using mutually reactive copolymers containing quaternary ammonium salt and reactive function. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, vol. 86, no 1, p. 81-87.
- [54] Lazarova, Katerina, et al. "Amphiphilic Poly (vinyl Alcohol) copolymers designed for optical sensor applications—synthesis and properties." *Coatings* 10.5. 2020: 460.
- [55] Geng, Wangchang, et al. "Remarkable humidity-responsive sensor based on poly (N, N-diethylaminoethyl methacrylate)-b-polystyrene block copolymers." *Sensors and Actuators B: Chemical* 226 (2016): 471-477.
- [56] BALLANTINE, D., GLINES, A., ADLER, G., et al. Graft copolymerization by pre-irradiation technique. *Journal of Polymer Science*, 1959, vol. 34, no 127, p. 419-438.
- [57] SAKAI, Y., SADAOKA, Y., et IKEUCHI, K. Humidity sensors composed of grafted copolymers. *Sensors and Actuators*, 1986, vol. 9, no 2, p. 125-131.
- [58] CHEN, Ko-Shao, WU, Hsin-Ming, LIN, Hong-Ru, et al. Novel stable humidity layers prepared by surface graft polymerization of anionic monomers mixing with phenol-formaldehyde. *Biomedical Engineering: Applications, Basis and Communications*, 2009, vol. 21, no 06, p. 371-374.
- [59] KRITHIGA, Thangavelu et ARAVIND KUMAR, Jagadeesan. Polymer Nanocomposite Matrix. *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*, 2021, p. 523-542.
- [60] KABIR, Lutful, MANDAL, Arup Ratan, et MANDAL, S. K. Humidity-sensing properties of conducting polypyrrole-silver nanocomposites. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2008, vol. 3, no 4, p. 297-305. <https://doi.org/10.1080/17458080802512494>
- [61] CHALOEIPOTE, Gun, SAMARNWONG, Jaruwat, TRAIWATCHARANON, Pranlekha, et al. High-performance resistive humidity sensor based on Ag nanoparticles decorated with graphene quantum dots. *Royal Society Open Science*, 2021, vol. 8, no 7, p. 210407. <https://doi.org/10.1098/rsos.210407>

- [62] PARK, Seo Yun, LEE, Jung Eun, KIM, Yeon Hoo, et al. Room temperature humidity sensors based on rGO/MoS₂ hybrid composites synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 258, p. 775-782. (doi:10.1016/j.snb.2017.11.176)
- [63] CHEN, Zhi et LU, Chi. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms. *Sensor letters*, 2005, vol. 3, no 4, p. 274-295.
- [64] NESHKOVA, M., PETROVA, R., et PETROV, V. Piezoelectric quartz crystal humidity sensor using chemically modified nitrated polystyrene as water sorbing coating. *Analytica chimica acta*, 1996, vol. 332, no 1, p. 93-103.
- [65] ZHU, Penghui, OU, Huajie, KUANG, Yudi, et al. Cellulose nanofiber/carbon nanotube dual network-enabled humidity sensor with high sensitivity and durability. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, vol. 12, no 29, p. 33229-33238.
- [66] LI, Ning, CHEN, Xiangdong, CHEN, Xinpeng, et al. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide combined with Ag nanoparticles. *Rsc Advances*, 2017, vol. 7, no 73, p. 45988-45996.
- [67] ARAFAT, M. M., DINAN, B., AKBAR, Sheikh A., et al. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 2012, vol. 12, no 6, p. 7207-7258. (doi:10.3390/s120607207)
- [68] MARIN, Edwin, ROJAS, John, et CIRO, Yhors. A review of polyvinyl alcohol derivatives: Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications. *Afr. J. Pharm. Pharmacol*, 2014, vol. 8, no 24, p. 674-684.
- [69] GAAZ, Tayser Sumer, SULONG, Abu Bakar, AKHTAR, Majid Niaz, et al. Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. *Molecules*, 2015, vol. 20, no 12, p. 22833-22847.
- [70] Saini, Isha, Sharma, Annu, DHIMAN, Rajnish, et al. Grafted SiC nanocrystals: For enhanced optical, electrical and mechanical properties of polyvinyl alcohol. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 714, p. 172-180.
- [71] C.M. Hassan and N.A. Peppas, "Structure and Applications of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods," in *Biopolymers PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Springer, Berlin (2000).
- [72] ABDULLAH, Zainab Waheed, DONG, Yu, DAVIES, Ian Jeffery, et al. PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, vol. 56, no 12, p. 1307-1344.

- [73] ASLAM, Muhammad, KALYAR, Mazhar Ali, et RAZA, Zulfiqar Ali. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 2018, vol. 58, no 12, p. 2119-2132.
- [74] MOULAY, Saad. Poly (vinyl alcohol) functionalizations and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, vol. 54, no 12, p. 1289-1319.
- [75] PAL, Kunal, BANTHIA, A. K., et MAJUMDAR, D. K. Polyvinyl alcohol—gelatin patches of salicylic acid: preparation, characterization and drug release studies. *Journal of biomaterials applications*, 2006, vol. 21, no 1, p. 75-91.
- [76] CHOI, Hyung Jin et JHON, Myung S. Electrorheology of polymers and nanocomposites. *Soft Matter*, 2009, vol. 5, no 8, p. 1562-1567.
- [77] CHO, Min S., CHOI, Hyung J., et AHN, Wha-Seung. Enhanced electrorheology of conducting polyaniline confined in MCM-41 channels. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no 1, p. 202-207.
- [78] BAKER, Christina O., HUANG, Xinwei, NELSON, Wyatt, et al. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, no 5, p. 1510-1525.
- [79] MACDIARMID, A. G., CHIANG, J. C., RICHTER, A. F., et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 1987, vol. 18, no 1-3, p. 285-290.
- [80] JAIN, Shilpa, CHAKANE, Sanjay, SAMUI, A. B., et al. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, vol. 96, no 1-2, p. 124-129.
- [81] Parvatikar, Narsimha, JAIN, Shilpa, Bhoraskar, S. V., et al. Spectroscopic and electrical properties of polyaniline/CeO₂ composites and their application as humidity sensor. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no 6, p. 5533-5537.
- [82] LI, Nan, LI, Xiaotian, GENG, Wangchang, et al. Synthesis and humidity sensitivity of conducting polyaniline in SBA-15. *Journal of applied polymer science*, 2004, vol. 93, no 4, p. 1597-1601.
- [83] Parvatikar, Narsimha, JAIN, Shilpa, Khasim, Syed, et al. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO₃ composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 114, no 2, p. 599-603.
- [84] SINGLA, M. L., AWASTHI, Sajeela, et SRIVASTAVA, Alok. Humidity sensing; using polyaniline/Mn₃O₄ composite doped with organic/inorganic acids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 127, no 2, p. 580-585.

- [85] Sonawane, Yogesh S., Kulkarni, M. V., KALE, B. B., et al. Electrical and humidity sensing properties of synthesized hydrophosphoric acid doped polyaniline. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, vol. 19, no 1, p. 60-65.
- [86] Patil, Dewyani, SEO, You-Kyong, HWANG, Young Kyu, et al. Humidity sensing properties of poly (o-anisidine)/WO₃ composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, vol. 128, no 2, p. 374-382.
- [87] MCGOVERN, Scott T., SPINKS, Geoffrey M., et WALLACE, Gordon G. Micro-humidity sensors based on a processable polyaniline blend. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 107, no 2, p. 657-665.
- [88] Nohria, Razat, KHILLAN, Rajneek K., SU, Yi, et al. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 114, no 1, p. 218-222.
- [89] OGURA, K., TONOSAKI, T., et SHIIGI, H. AC impedance spectroscopy of humidity sensor using poly (o-phenylenediamine)/poly (vinyl alcohol) composite film. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, no 3, p. H21.

Etude Expérimentale

Synthèse Et Caractérisation

III. Synthèse Et Caractérisation Des Polymères Electroactifs

Nous avons décrit dans le premier chapitre les principes de base des polymères électroactifs. Ces matériaux présentent des caractéristiques spécifiques telles que la légèreté, la flexibilité, et la résistance aux déformations, ce qui les rend appropriés pour le développement de nouveaux biomatériaux flexibles destinés à la détection de l'humidité.

Dans le présent travail, le poly (vinyle alcool) (PVA) a été choisi en raison de son caractère hydrophile et de sa flexibilité. De plus, son pouvoir d'absorption des molécules d'eau, ainsi que ses propriétés mécaniques et physique, peuvent être facilement améliorés par des réactions de copolymérisation avec la gélatine. Par ailleurs, Nous avons également sélectionné un polymère conducteur, la polyaniline et ses dérivés, que nous avons incorporés dans la matrice de PVA afin d'améliorer les propriétés électriques du matériau composite.

Au cours de ce chapitre nous présenterons la synthèse et la caractérisation physico-chimique, structurale, mécanique et thermique des matériaux composites à base de PVA-PANi. La première partie résume tous les matériaux utilisés et détaille la conception des films composites. Nous commencerons par la synthèse de la charge conductrice à base de polyaniline et de ses dérivées, suivie par la préparation de la matrice hydrophile à base de PVA, et nous terminerons par l'élaboration des films composites PVA-PANi. Ensuite, dans la seconde partie, nous décrirons brièvement les techniques de caractérisation employées pour étudier la morphologie, la structure ainsi que les différentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques des matériaux synthétisés.

III.1 Préparation des Films Electroactifs

III.1.1 Préparation des nanocomposites conducteurs à base de Polyaniline (PANI)

Nous avons réalisé une série de préparation des nanocomposites à base de polyaniline, dopés avec trois types d'oxydes métalliques : l'oxyde de Zinc (ZnO), le dioxyde de Titane (TiO₂) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃). Ces oxydes ont été utilisés sous forme de poudre.

La synthèse des nanostructures a été effectuée par la technique de polymérisation in-situ en milieu acide. Cette technique permet d'initier et de mener la réaction de polymérisation directement au site d'application des monomères, entraînant la formation de liaisons entre la structure de la polyaniline et l'oxyde métallique, ce qui confère au matériau des fonctionnalités intégrées. Dans ce contexte, différents échantillons ont été préparés avec des pourcentages massiques variés (1%, 3%, 5%) d'oxydes métalliques.

➤ Produits Utilisés :

Produits	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Pureté	densité	Marque
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	95%	1.022	Biochem
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	228.2	98%	-	Biochem
Acide Chlorhydrique	H-Cl	36.5	37%	1.18	Analar normapur
Acétone	C ₃ H ₆ O	58	99.5%	-	Honeywell
Méthanol	CH ₃ OH	32	99.6%	0.791	Sigma – aldrich
Oxyde de Zinc	ZnO	81	99.99%		Sigma – aldrich
Dioxyde de Titane	TiO ₂	79.86	99.98%		Sigma – Aldrich
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	159.69	99.90%		Sigma – Aldrich

Tableau III.1 : Produits utilisés dans la préparation des composites PANi-OxM

➤ Synthèse de la Polyaniline (PANI) :

La synthèse chimique de la polyaniline a été réalisée par la technique de polymérisation oxydative de l'aniline. Tout d'abord, nous avons préparé une solution de monomère en dissolvant 4,6g d'aniline dans 100ml d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1M, la deuxième solution, contenant l'oxydant, a été préparée en dissolvant du persulfate d'ammonium (APS) dans 100 ml de la même solution acide chlorhydrique (1M). La réaction de polymérisation a été initiée par l'ajout goutte à goutte de la solution oxydante à la solution de monomère.

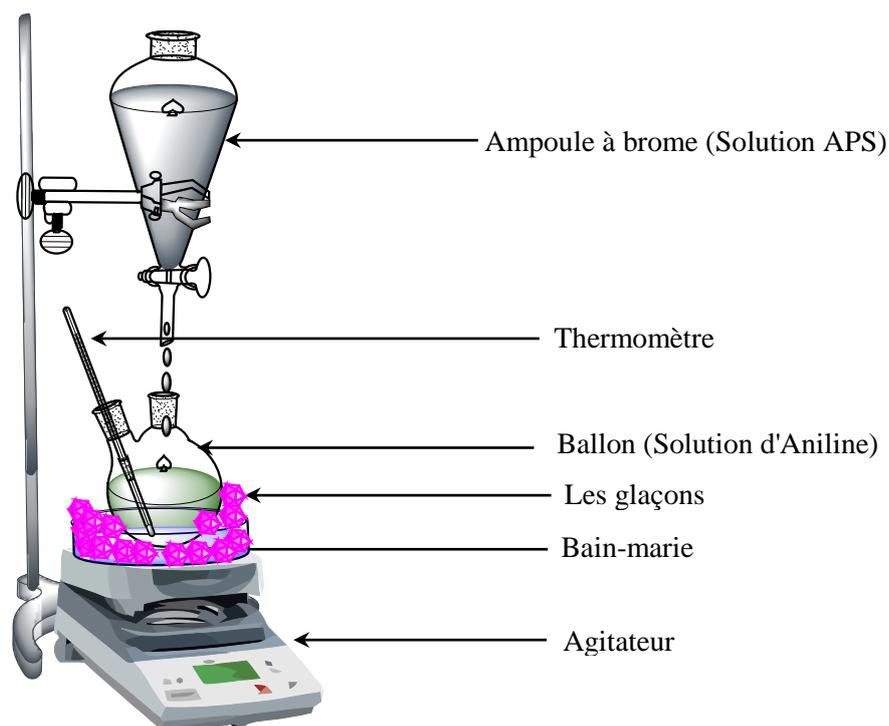


Figure III.1 : Montage Expérimentale de la réaction de polymérisation de la Polyaniline –PANi-

➤ **Synthèse des Nanocomposites (PANi-OxM) :**

Pour cette préparation, nous avons utilisé la technique de polymérisation oxydative in situ dans un milieu acide (HCl) afin d'obtenir des nanocomposites à base de polyaniline et des trois oxydes métalliques (ZnO, TiO₂ et Fe₂O₃) utilisés comme charges.

- **Préparation de PANi-ZnO :**

Dans un premier temps, différentes proportions de ZnO (1%, 3%, 5%) ont été dispersées dans une solution de HCl (1M), à l'aide d'un agitateur ultrasonique pendant 40 min afin d'activer la surface de ZnO. Ensuite, 4,6 g d'aniline ont été dissous dans 100 ml d'acide chlorhydrique (HCl 1M), puis la solution de ZnO a été ajoutée et l'ensemble a été agité vigoureusement pendant une heure. Parallèlement, 11 g de persulfate d'ammonium ont été dissous dans 100 ml de solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M) pour former la solution oxydante.

Une fois les deux solutions préparées, la réaction de polymérisation a été initiée en ajoutant goutte à goutte la solution oxydante à la solution monomère. La réaction de polymérisation s'est déroulée dans des conditions très précises, à une température comprise entre 0°C et 2°C, avec une vitesse d'agitation de 700 tr/min.

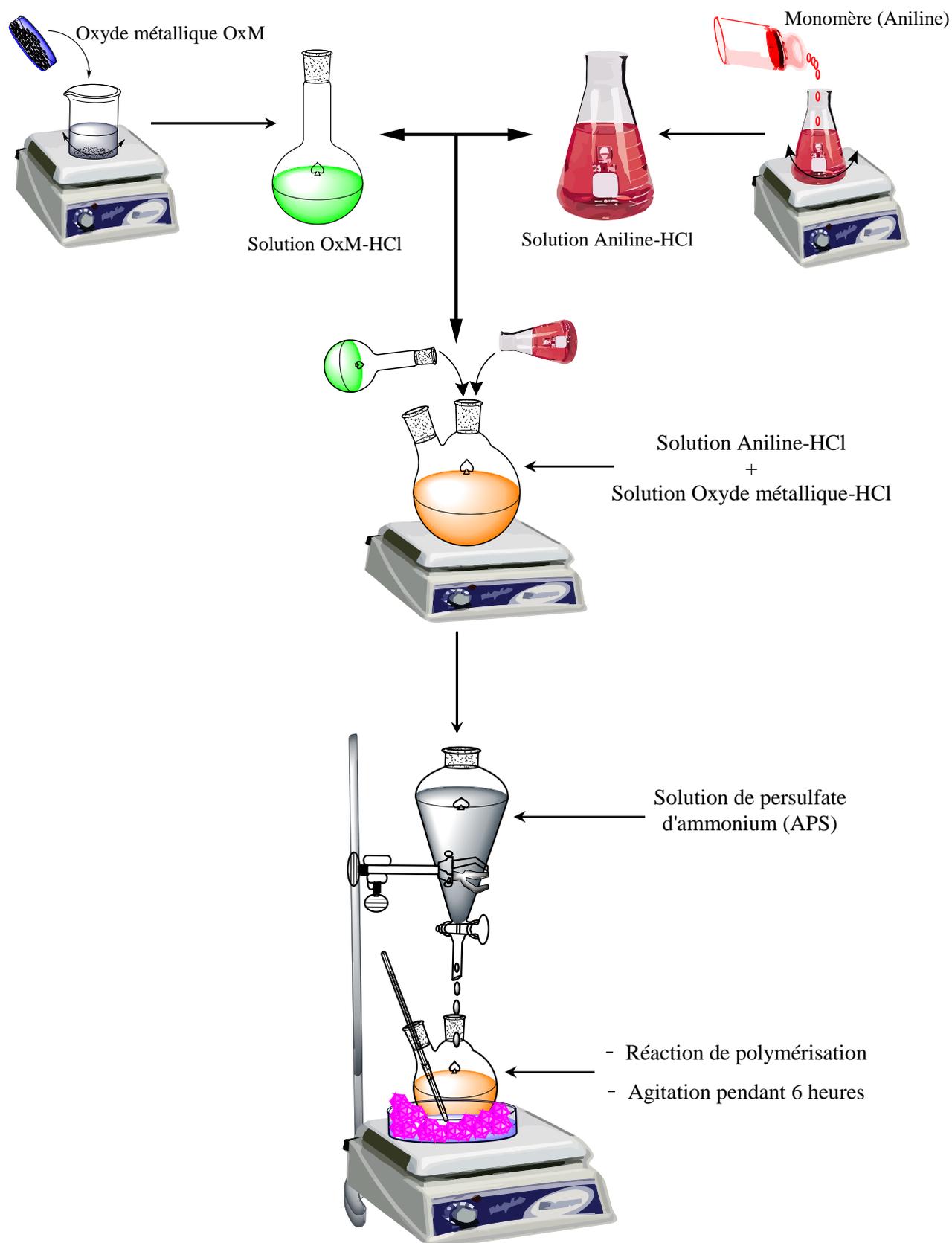


Figure III.2 : Schématisation des étapes de préparation des nanocomposites dérivées de la polyaniline (PANi-OxM)

Une fois que les premières gouttelettes de la solution oxydante ont été ajoutées, le processus de polymérisation du monomère commencé. Après avoir versé tout le contenu de l'ampoule, le mélange a été maintenu sous agitation pendant 6 heures.

La coloration est apparue dès que la première goutte d'oxydant a pénétré dans le mélange réactionnel. À l'issue de l'opération, une série de traitements a été effectuée, comprenant une filtration sous vide de la solution de PANi-ZnO obtenue, suivie de plusieurs lavages. Finalement, le produit obtenu a été séché pendant de 24 heures à une température de 60°C.

Les autres composites PANi-OxM ont été synthétisés selon le même procédé que celui appliqué au PANi-ZnO.

III.1.2 Préparation de la Matrice à base de PVA :

L'objectif principal de cette préparation et de synthétiser un copolymère à partir de poly (vinyle alcool) et de gélatine (PVA-G) en variant les proportions massiques de gélatine (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%). Afin d'examiner comment ces variations influencent les propriétés physico-chimiques et mécaniques du copolymère obtenu. Cette étude permettra de déterminer les conditions optimales pour améliorer les caractéristiques de ce matériau en termes de résistance, flexibilité et fonctionnalité.

➤ Produits Utilisés :

Produits	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Pureté	densité	Marque
Polyvinyl alcool (PVA)	-(CH ₃ COH)-		99%	1.19	Sigma-aldrich
Acide Chlorhydrique	HCl	36.5	37%	1.18	Analar normapur
Gélatine	-				

Tableau III.2 : Produits utilisés dans la préparation de la matrice composites PVA-Gélatine

➤ Préparation de la solution du PVA :

Pour préparer une solution de PVA à 5 % en poids, 10 g de PVA ont été dissous dans 190 ml d'eau distillée. Le PVA a été ajouté progressivement en petites quantités à de l'eau froide à température d'environ 10°C, sous agitation vigoureuse. La température a ensuite été augmentée progressivement jusqu'à 110°C, et la dissolution a été maintenue pendant 2 heures pour assurer la dissolution complète du PVA. La solution a ensuite été refroidie à température ambiante avant d'être transférée dans un récipient propre. Il est important de noter que cette procédure nécessite une manipulation soignée pour éviter la formation de grumeaux de PVA.

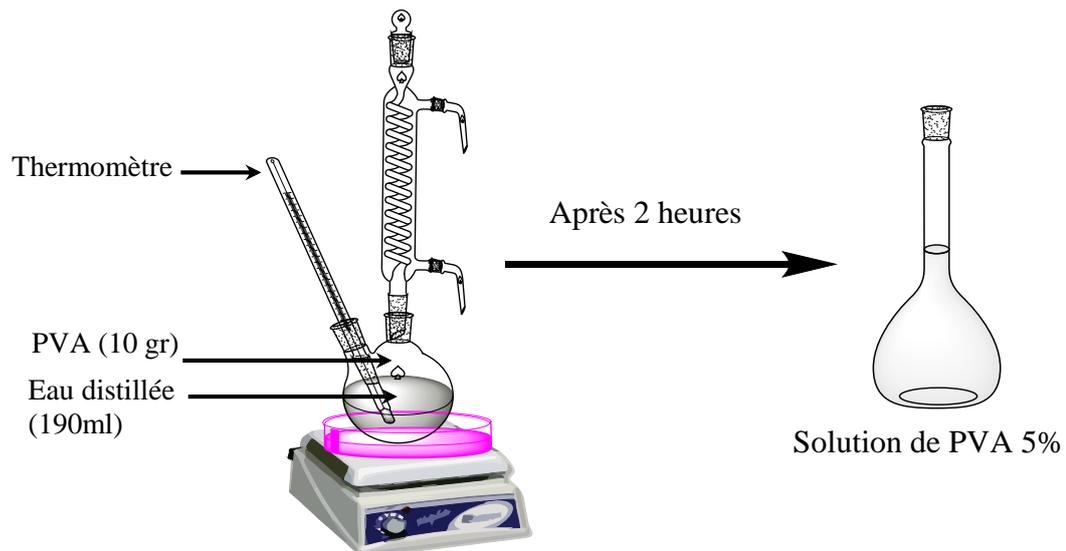


Figure III.3 : Préparation de la solution du PVA

➤ **La copolymérisation du PVA avec de la gélatine :**

Une fois la solution de PVA préparée, elle a été mélangée de manière homogène avec une solution aqueuse de gélatine dans différentes proportions massiques (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, et 50%). Ensuite, 0.1 ml d'acide chlorhydrique concentré a été ajouté au milieu réactionnel, et la réaction se déroule pendant 3 heures à une température de 60°C afin de permettre l'estérification entre le PVA et la gélatine. La solution finale du mélange PVA-G a ensuite été versée dans des plats en polypropylène et séchée à 50 °C sur une plaque nivelée pendant 24 heures, jusqu'à évaporation complète du solvant, pour obtenir des films flexibles et uniformes.

III.1.3 Elaboration des films composites :

Suite à la synthèse de nanocharges conductrices à base de polyaniline dopée par des oxydes métalliques, ainsi qu'à la synthèse d'une matrice polymère à base d'alcool polyvinylique combiné à de la gélatine, la dernière étape de préparation consiste à réaliser des films composites destinés à la détection de l'humidité. Au cours de cette étape, il s'agit de sélectionner les échantillons qui présentent les meilleures propriétés pour l'application souhaitée, telles que la conductivité électrique, la résistance mécanique, la flexibilité ainsi que d'autres caractéristiques importantes. Pour chaque type de PANi-OxM, une série de films est préparée à différentes proportions, comme suit :

- ♠ **Classe A** : PVA-G@PANi-ZnO (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%).
- ♠ **Classe B** : PVA-G@PANi- TiO₂ (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%).
- ♠ **Classe C** : PVA-G@PANi-Fe₂O₃ (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%).

À cet effet, la polymérisation en solution et une technique fiable pour la préparation de ce type de matériaux. Elle consiste à disperser les charges conductrices et à dissoudre le PVA dans un solvant approprié afin de former une solution homogène, ce qui entraîne la formation d'une structure polymérique autour des nanocharges, créant ainsi le film composite

➤ **Produits et matériaux utilisés :**

Produits	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Pureté	Densité	Marque
Polyvinyl alcool (PVA)	-(CH ₃ COH)-		99%	1.19	Sigma–aldrich
Acide Chlorhydrique	HCl	36.5	37%	1.18	Analar normapur
Gélatine	-	-	-	-	-
PANi-ZnO	-	-	-	-	-
PANi-TiO₂	-	-	-	-	-
PANi-Fe₂O₃	-	-	-	-	-

Tableau III.3 : Produits utilisés dans la préparation des films composites PVA-G@PANi-OxM

➤ **Mode Opératoire :**

Nous avons utilisé la technique de polymérisation en solution pour préparer des composites à base de polyvinyle alcool (PVA), structurés par la gélatine, et dont la conductivité électrique est améliorée par la polyaniline (PANi) et ses dérivés. Pour cela, 20 ml de solution de PVA sont placés dans un ballon, auxquels on ajoute de la gélatine en présence de 0.1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Cette étape est réalisée sous une faible agitation à une température de 50°C pendant 1h. En parallèle, la poudre de charge conductrice PANi-OxM est dispersée dans une solution diluée de HCl (0,25M) sous agitation sonique pendant 40 minutes à température ambiante. Une fois ces mélanges préparés, ils sont combinés dans différentes proportions en poids de PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%) par rapport à la masse de PVA, et on les laisse réagir ensemble en solution pendant 6 heures à 55°C, ce qui permet une incorporés complète des différents composants. La solution finale du mélange PVA-G@PANiOxM est ensuite versée dans des plats en verre et séchée à 50 °C sur une surface nivelée pendant 24 heures, jusqu'à ce que le solvant se soit entièrement évaporé. Afin d'obtenir des films flexibles, uniformes et peuvent être caractérisés.

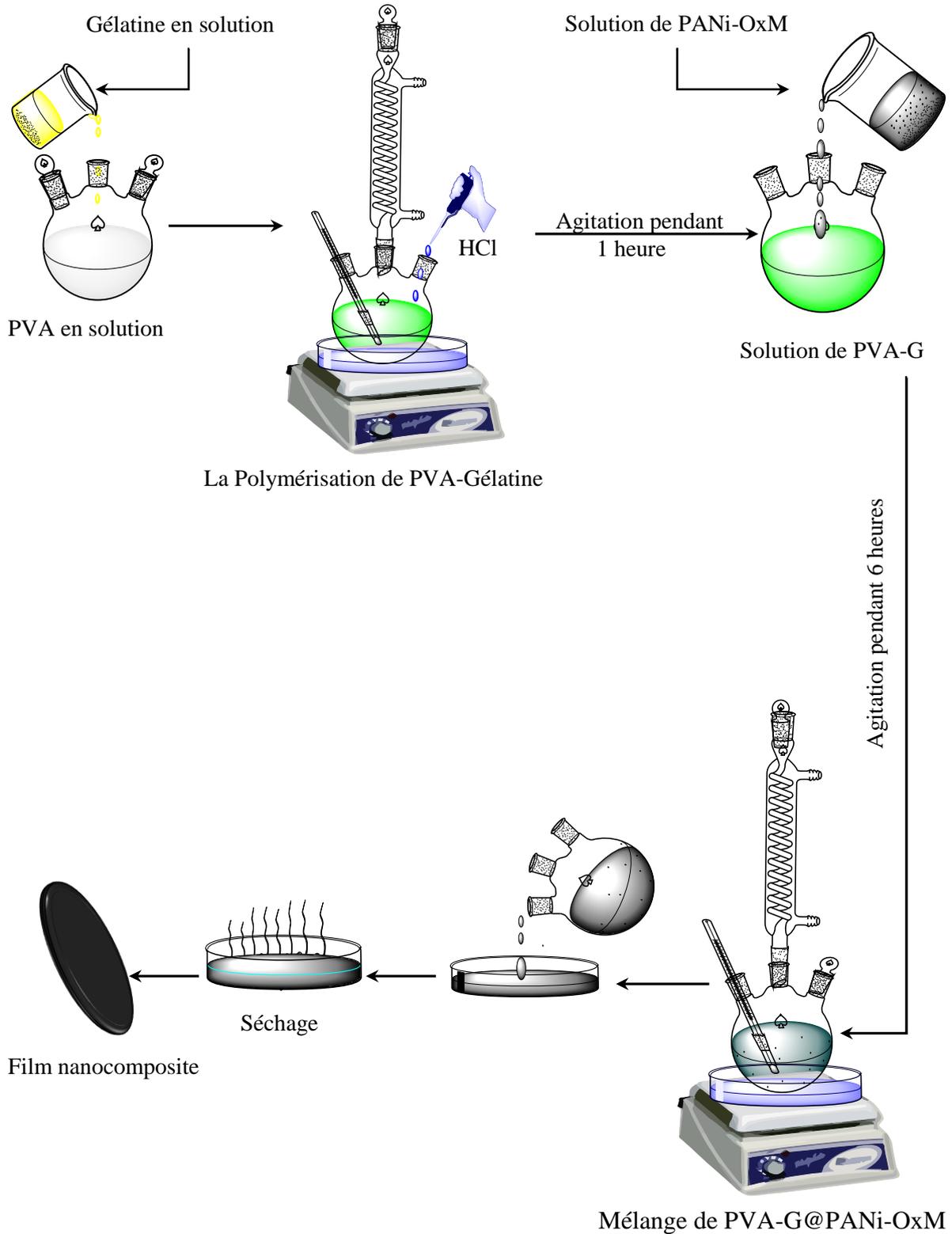


Figure III.4 : Schématisation des étapes de préparation des films nanocomposites PVA-G@PANi-OxM.

III.2 Application à la détection de l'humidité :

Une fois les films polymères réalisés, notre prochaine étape consiste à les intégrer dans le processus de détection de l'humidité. Pour ce faire, nous suivrons le protocole établi par Zhang [1]. Nous allons créer des niveaux d'humidité contrôlés en utilisant des solutions saturées de sels spécifiques dans des flacons fermés. Chaque sel produit une humidité relative qui lui est propre, allant de 10 % pour le KOH à 97 % pour le K_2SO_4 . Les récipients fermés assurent une atmosphère stable, sans échange d'humidité avec l'extérieure. Le film capteur (PVA-G@PANi-OxM) sera placé à l'intérieur de ces récipients, et sa résistance électrique sera mesurée à différents niveaux d'humidité, à température ambiante.

III.2.1 Préparation des solution salines saturées

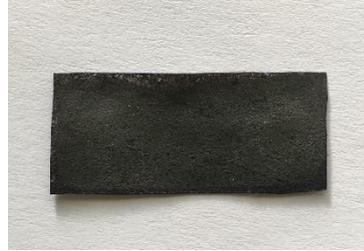
Les solutions salines saturées ont été préparées en dissolvant le sel correspondant à l'humidité relative désirée dans un volume approprié d'eau distillée, jusqu'à ce que la dissolution du sel ne soit plus possible, atteignant ainsi l'état de saturation. À chaque ajout de sel, la dissolution a été facilitée par l'utilisation d'un agitateur magnétique. Les solutions salines saturées ont ensuite été versé dans des flacons. Une fois stockées dans des récipients fermés, l'humidité relative de l'atmosphère au-dessus de la solution saline saturée se stabilise à une valeur d'humidité relative qui dépend du sel utilisé.

Les solutions saturées de KOH, CH_3COOK , K_2CO_3 , $NaHCO_3$, NaCl, KCl, et K_2SO_4 présentées dans des récipients fermés, ont été utilisées pour obtenir des niveaux d'humidité relative d'environ 10%, 22%, 33%, 54%, 75%, 85%, 97% respectivement.



Figure III.5 : présentation des solutions salines saturées

L'expérience de mesure de la résistance des films de capteurs à différents taux d'humidité se déroule en plusieurs étapes clés. Le capteur, constitué d'un composite à base de PVA-G@PANi-OxM, est d'abord découpé en films rectangulaires de dimension 2cm x 1cm, puis fixé à des électrodes pour permettre les mesures électroniques.



Ensuite, le film capteur est exposé à différents niveaux d'humidité relative (RH), allant de 10% à 97%, créés à l'aide de solutions saturées de divers sels placées dans des récipients fermés. La résistance électrique du capteur est mesurée à l'aide d'un LCR mètre de type ZOYI ZT-5BQ ; chaque film est inséré et laissé à stabiliser pour assurer une absorption uniforme de l'humidité. Une fois l'équilibre atteint, la résistance est mesurée et les valeurs sont enregistrées pour chaque niveau d'humidité. Chaque mesure de la résistance électrique est répétée trois fois et la valeur finale est la moyenne des trois mesures afin d'assurer des résultats fiables.

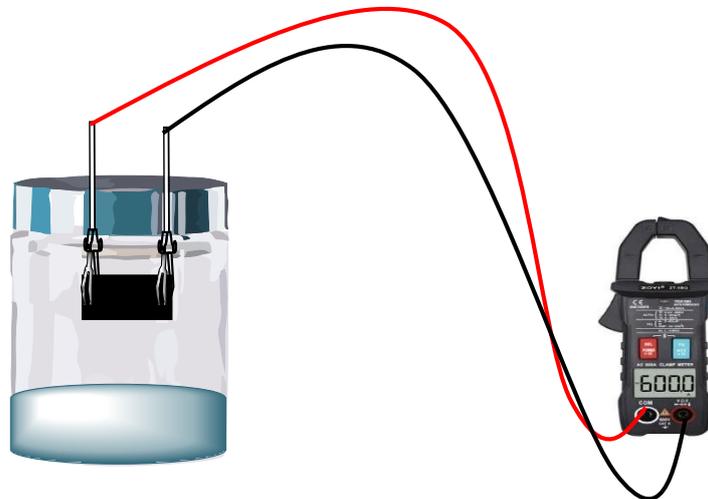


Figure III.6 : Schématisation de la mesure de la résistivité électrique des films nanocomposites PVA-G@PANi-OxM dans un milieu humide.

III.3 Techniques de caractérisation :

Dans cette étude, nous examinons les propriétés des nanocomposites et des films composites synthétisés chimiquement par différents techniques polymérisation. La caractérisation a été effectuée à l'aide de diverses techniques analytiques spectroscopique, thermique et mécaniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible (UV), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les propriétés mécaniques des films composites ont été évaluées par des tests de traction et de dureté. Par ailleurs, La conductivité électrique des nanocomposites a été mesurée à l'aide de la méthode des quatre points et les résultats ont été obtenus à partir des graphiques correspondants.

III.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (FT-IR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de déterminer les différents types de groupements fonctionnels et les liaisons chimiques d'un échantillon de matériau. L'appareil utilisé dans le cadre de notre travail est de type Jasco FTIR ; Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} . Son principe repose sur l'envoi d'un faisceau infrarouge à travers la pastille à analyser ; seules les longueurs d'onde correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes d'absorption caractéristiques des différents groupements fonctionnels et liaisons présents dans le matériau.

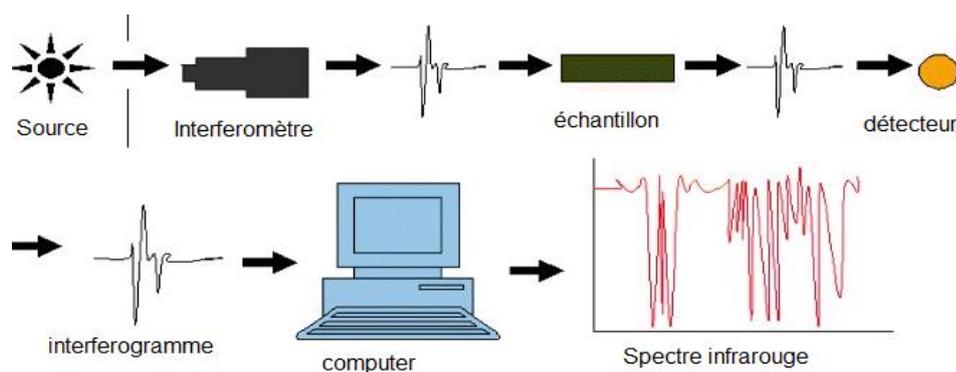


Figure III.7: Description du mécanisme d'analyse par spectromètre d'absorption IR.

III.3.2 Microscopie électronique à Balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB), associée à la microanalyse par dispersion énergétique des rayons X, fournit rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique est basée sur le principe de l'interaction électron-matière et permet d'obtenir des images de surfaces à l'échelle micro et nanométrique, avec des grossissements allant jusqu'à 100 000 fois. Ce qui permet de nous renseigner sur l'état de dispersion et la taille des nanoparticules [2].

Dans notre étude, les images présentées ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL-JSM 7001 F, avec une tension d'accélération des électrons allant de 5 à 20 kV, disponible au Centre de recherche sur les nanomatériaux à Sétif.



Figure III.8 : image réel de dispositif MEB de type JEOL-JSM 7001

III.3.3 Diffractions des rayons x (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale des matériaux. Le principe général repose sur l'interaction entre l'échantillon et les rayons X ainsi que sur l'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'orientation dans l'espace.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Bien que plusieurs types d'interactions puissent se produire, seule la diffusion élastique est exploitée. Les rayons rebondissent sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, tout en conservant la même énergie et la même longueur d'onde que le rayon incident. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, soit quelques angströms. Selon la direction, le flux de photons X peut être élevé ou très faible. Ces variations selon les directions constituent le phénomène de diffraction des rayons X. L'intensité des pics diffractés est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. En appliquant la loi de Bragg, il est possible de prédire la position des pics correspondants aux interférences constructives, appelés "pics de diffraction" [3,4].

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec d la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques,

θ : le demi-angle de déviation,

n : l'ordre de réflexion (nombre entier),

λ : la longueur d'onde des rayons X.

Cette technique nous sera utile pour caractériser la cristallinité des matériaux. Elle permettra d'identifier les phases cristallines obtenues et nous permettra aussi de mettre en évidence de la formation de nanocomposite.

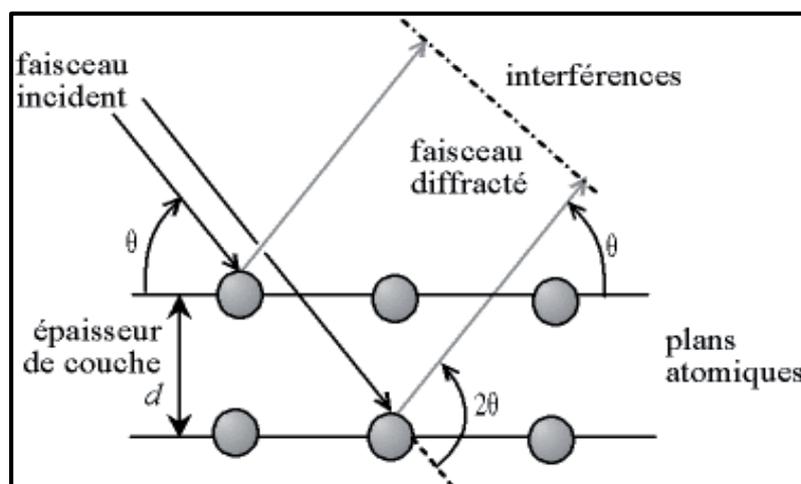


Figure III.9 : principe de diffraction des rayons X

III.3.4 Spectrophotomètre Ultraviolet-visible

La spectrophotométrie est largement utilisée dans l'analyse qualitative et quantitative dans divers domaines. Son fonctionnement repose sur les mesures de l'absorbance d'un échantillon en fonction des longueurs d'ondes dans le domaine d'ultraviolet comprise entre (190nm - 400nm), et le domaine visible entre (400nm – 800nm). Les molécules absorbent certaines longueurs d'ondes de rayonnement électromagnétique en fonction de leurs structures chimiques, ce qui permet de quantifier les éléments présents dans l'échantillon.



Figure III.10 : Image d'un Spectrophotomètre UV-Visible (UV-1900i)

La technique de la spectroscopie UV-Visible (UV) a été utilisée dans le cadre de nos mesures. L'essai de caractérisation a été réalisé au sein de l'Université de Sétif, avec des résultats obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1900i

III.3.5 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Nous avons effectué des mesures calorimétriques sur un appareil NETZSCH DSC 200F3 240-20-1025-L. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence, les deux étant soumis à la même rampe de température. La plage de température, comprise entre 24°C et 250°C, permet de déterminer et de quantifier les différents paramètres thermique caractéristique d'un polymère à l'aide d'un appareil DSC, en identifiant, entre autres :

- ♣ La température de transition vitreuse (T_g) s'il y a lieu.
- ♣ La température de fusion (T_f).

Cette technique d'analyse nous a permis d'étudier l'effet de la composition du matériau, en mettant en évidence les différentes transitions et les changements de comportement.



Figure III.11 : image d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la marque NETZSCH 200F3

Nous avons utilisé des échantillons d'environ 2-3 mg, placés dans des creusets en aluminium. Par la suite, Ces échantillons ont été chauffés dans une gamme de température allant de 25°C à 250°C, à une vitesse constante de 10°C par minute. Ce processus de chauffage a été réalisé sous une atmosphère inerte d'azote afin d'éviter toute réaction chimique indésirable avec l'oxygène de l'air, assurant ainsi l'intégrité des échantillons et la fiabilité des données obtenus.

III.3.6 Caractérisation électrique :

✓ Mesure de la conductivité électrique

La méthode de mesure de la conductivité par la technique des 4 points est une méthode rapide et avantageuse non destructive. Pour mesurer la Conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle (quatre pointes fines, équidistantes et alignées) formé d'un dipôle dédié à l'injection du courant I (les contacts 1 et 4) et d'un dipôle dédié à la mesure d'une différence de potentiel V (les contacts 2 et 3).

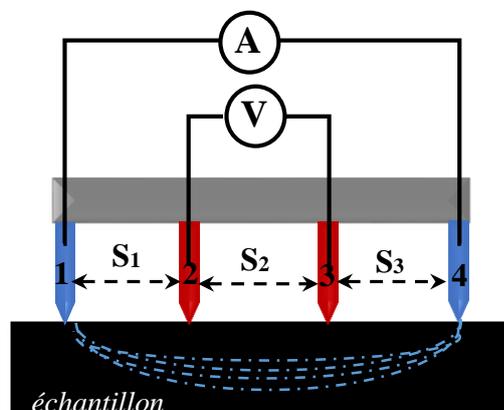


Figure III.12 : schéma illustré le principe de mesure par la méthode 4 points

Le système de pilotage de l'échantillon permet en une mesure, d'obtenir toutes les caractéristiques électriques de l'échantillon, Résistance électrique, conductance, résistivité superficielle, résistivité volumique ainsi que la conductivité électrique [5]. Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante, en utilisant un dispositif à quatre points de type Keithley série 2400 Source Meter, avec quatre sondes en ligne. Les échantillons ont été séchés sous vide pendant 24h et façonnés en pastilles d'une épaisseur $e = 3\text{mm}$

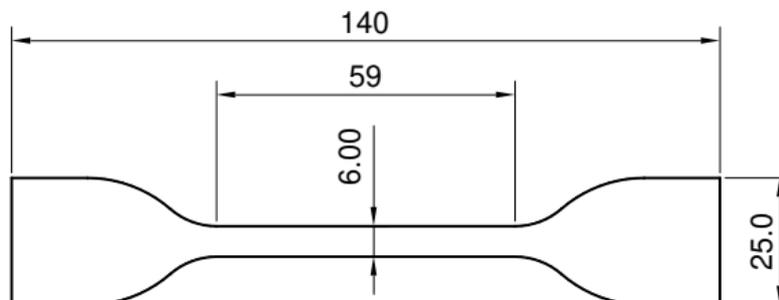


III.3.7 Caractérisation mécanique :

a. Essai de traction :

Nous avons effectué des essais de traction pour évaluer les propriétés mécaniques des films composites élaborés à différentes compositions. D'une part, afin de déterminer l'influence de la gélatine sur les propriétés mécaniques du PVA, et d'autre part étudier l'effet de l'incorporation de poudre nanocomposites à base de PANi sur les propriétés mécaniques de la matrice PVA-G.

Dans toutes les séries de films composites, le module de Young (E), la résistance à la traction (σ) et l'allongement à la rupture ont été évalués pour chaque série des échantillons préparés.



Le test de traction a été effectué sur les différents films obtenus selon la norme internationale DIN EN ISO 527-3, à l'aide d'une machine de marque ZwickRoell 2.5 KN. Pendant l'essai, les éprouvettes sont maintenues par des pinces pneumatiques pour empêcher tout glissement de l'échantillon.



Figure III.13 : image de la machine de traction model ZwickRoell 2.5 KN

b. Essai de dureté :

Pour évaluer les propriétés mécaniques et étudier le comportement en flexion des polymères composites suite aux essais de traction, nous avons effectué des tests de dureté shore. Ce moyen complémentaire permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la rigidité et la flexibilité des matériaux obtenus. Plusieurs échelles de dureté Shore sont utilisées, notamment Shore A (pour les matériaux mous) et la Shore D (pour les échantillons durs). Les échantillons préparés ont été évalués à l'aide d'un duromètre pour déterminer la dureté shore D. Nous avons effectué une série de 5 mesures sur différentes zones de l'échantillon pour obtenir une moyenne représentative et assurer la faisabilité de ces analyses.

Références

- [1] ZHANG, Dongzhi, TONG, Jun, et XIA, Bokai. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 197, p. 66-72.
- [2] SUN, Zhijian, SHI, Jia, WANG, Jian, et al. A deep learning-based framework for automatic analysis of the nanoparticle morphology in SEM/TEM images. *Nanoscale*, 2022, vol. 14, no 30, p. 10761-10772.
- [3] PARISE, John B., CAHILL, Christopher L., et LEE, Yongjae. Dynamic powder crystallography with synchrotron X-ray sources. *The Canadian Mineralogist*, 2000, vol. 38, no 4, p. 777-800.
- [4] BUNACIU, Andrei A., UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela, et ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2015, vol. 45, no 4, p. 289-299.
- [5] ARBENZ, Laure. Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale. In : *Journées JCGE'2014-SEEDS*. 2014.

Résultats Et Discussion

IV.1 Etudes des nanostructures de la Polyaniline et ses dérivées :

La présente section aborde la sélection d'un polymère composite conducteur préparé à partir de polyaniline et d'oxydes métalliques. À cet effet, nous avons sélectionné trois types d'oxydes : l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde ferrique (Fe₂O₃). Nous nous sommes basés sur les résultats obtenus concernant les propriétés électriques, ainsi que les analyses par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction des rayons X (XRD). Les principaux objectifs de cette étude sont de comprendre comment la teneur en oxydes métalliques affecte les propriétés électriques des nanocomposites et d'identifier les interactions chimiques importantes. Cela nous permettra de déterminer la composition optimale du composite, présentant la meilleure conductivité pour des applications en tant que charge conductrice dans une matrice polymère flexible, dans le but de développer des films flexibles destinés à la détection de l'humidité.

IV.1.1 Analyse par la Spectroscopie Infrarouge (FT-IR) :

Dans le but de vérifier la composition des échantillons synthétisés et de confirmer la formation des groupements désirés, par conséquent la formation des complexes métalliques sur la composition des nanostructures, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge. Cette technique d'investigation courante permet d'analyser un ensemble d'informations sur la structure chimique moléculaire et d'établir une relation entre la structure et les propriétés des échantillons.

La figure IV-1 présente les différents spectres d'absorptions infrarouge (IR) des échantillons obtenus. Des bandes de vibration caractéristiques ont été enregistrées pour la polyaniline PANi pure et les composites PANi-ZnO, PANi-TiO₂ et PANi-Fe₂O₃. Les principales valeurs d'absorption sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Nombres d'ondes ν en (cm ⁻¹)	Polyaniline (PANi)	PANi-ZnO	PANi-TiO ₂	PANi-Fe ₂ O ₃
ν (N-H)	3266	--	--	--
ν (C-H)	1414	1358	1351	1305
ν (C=C)	1508-1582	1510-1623	1507-1618	1447-1559
ν (C-N)	1297	1192	1190	1105
ν (N-métal)	---	436	427	413
ν (C-H)benzène	858	840	842	800
ν (C-C) benzène	735-695	715-652	715-604	615

Tableau IV.1 : Nombre d'ondes et pics d'absorption des échantillons obtenus.

Généralement, la polyaniline est caractérisé par la présence de deux bandes intenses et étroites situées à 1510 cm^{-1} et à 1580 cm^{-1} dans les spectres, attribuées aux vibrations au niveau des cycles aromatiques (C=C) des unités quinoïdes et benzoïdes respectivement [1,2]. Deux autres pics presque de mêmes intensités, l'un est à 1295 cm^{-1} et le second à 695 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison (C-N) du cycle benzoïdes des amines secondaires, tandis que le second pic caractérise la vibration d'élongation du groupement (C=N) du cycle quinoïde. De plus, la présence d'un pic à 3268 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement (N-H), et l'apparition d'un pic à 1178 cm^{-1} peut être attribué à la vibration des amines protonées (Q-NH⁺-Φ, Φ-NH⁺-Φ), créées lors du dopage par l'acide, (Φ cycle benzénique, Q cycle quinoïde) [3]. Des vibrations de déformation hors plan et dans le plan de (C-H) sont trouvées à 854 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} respectivement.

En comparaison, Lorsque l'oxyde métallique est ajouté à la PANi, les bandes d'absorption présentent un certain déplacement, décaler vers des nombres d'ondes plus élevés. Ces déplacements caractéristiques des pics des nanocomposites peuvent être attribués à la formation d'interactions entre les chaînes de PANI et de OxM [4-6]. De plus, la présence de deux pics à 603 cm^{-1} et 1128 cm^{-1} est liée à la vibration d'élongation de N-OxM et à la présence de liaison d'interaction entre l'OxM et la chaîne de PANi. Cette constatation a été prouvée par les travaux de He [7], Patil et al [8] sur la polyaniline avec l'oxyde de zinc. Cette observation est également justifiée par la disparition du pic à 3268 cm^{-1} dans les spectres des échantillons nanocomposites, où la présence des particules de l'oxyde métallique indique clairement la formation réussie de la liaison entre la polyaniline et les nanoparticules. Cette conclusion est en outre confirmée par l'apparition de pic dans les zones de 436 cm^{-1} et 427 cm^{-1} des bandes de vibration mettant en évidence la formation des liaison N-OxM.

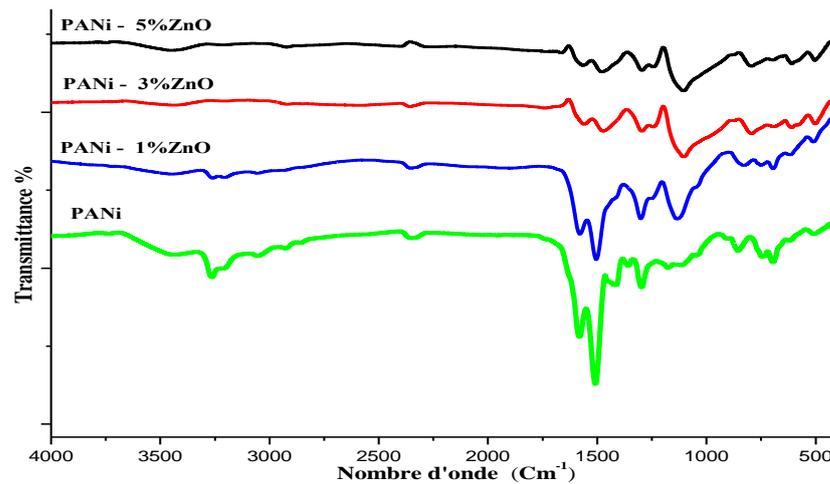


Figure IV.1. Spectres infrarouges des nanocomposites PANi et PANi-ZnO

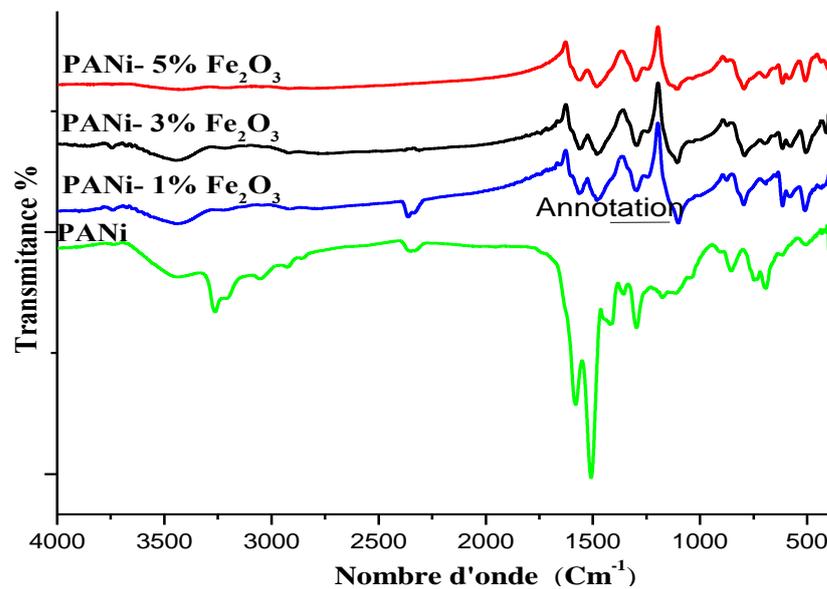


Figure IV.2. Spectres infrarouges des nanocomposites PANi et PANi-Fe₂O₃

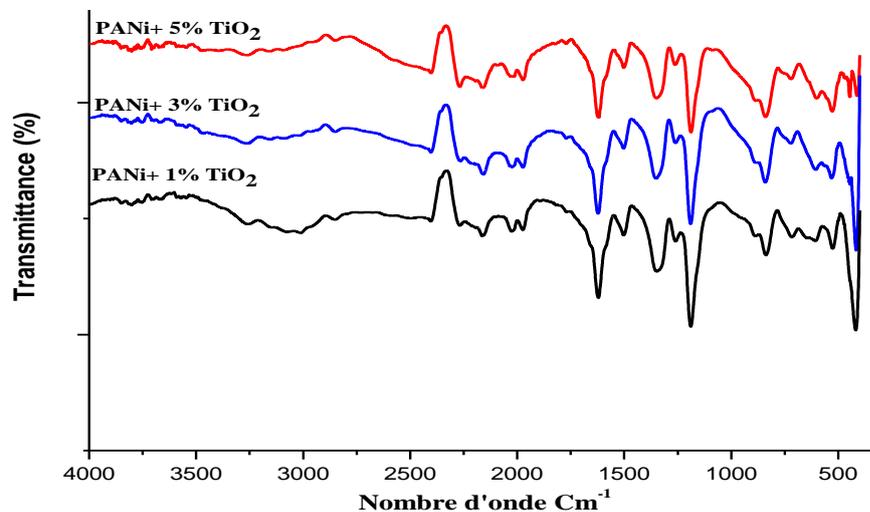


Figure IV.3. Spectres infrarouges des nanocomposites PANi et PANi-TiO₂

IV.1.2. Analyse Par La Diffraction Des Rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée dans un premier temps pour examiner la structure de la polyaniline et des composites polyaniline-OxM, puis pour étudier l'effet de différentes quantités d'oxyde de chaque métal sur la structure et la taille des cristallites de la polyaniline.

Le diagramme DRX des échantillons synthétisés de PANi vierge et de PANi avec différents teneurs en oxydes métallique, à savoir PANi-ZnO, PANi-Fe₂O₃ et PANi-TiO₂, sont montrés dans les figures IV.4, IV.5 et IV.6 respectivement.

La forme des pics situés dans les angles 2-theta entre 10° et 30°, comme le montrent les différents diffractogrammes DRX, indique que le produit analysé est amorphe, ce qui est en accord avec la littérature qui confirme que la polyaniline est amorphe [9]. On peut également observer des pics à des angles 2-theta d'environ 20°, 19° et 25°, 13° ; ces deux pics reflètent les plans (020) et (200), indiquant la forme du sel émeraude partiellement cristallisée de la polyaniline [9,10]. Les diagrammes XRD montrent clairement que le polymère conducteur (la polyaniline) est doté d'une faible cristallinité, avec un espacement (d) respectivement égal à 4,39 Å et 3,54 Å, en raison de la présence des cycles répétitifs de benzénoïdes et quinoïdes le long de la chaîne de polyaniline [11,12]. Tous les composites polyaniline-OxM présentent des structures similaires, y compris le pic important de la polyaniline amorphe (18°-28°). Cependant, lorsque la quantité d'oxyde métallique OxM augmente dans le composite PANi-OxM, leur intensité augmente, ce qui indique que les nanoparticules de OxM et le PANi interagissent par la création de liaisons hydrogène entre H-N et l'oxygène dans le OxM [12].

Le diffractogramme du composite polyaniline-ZnO, présenté dans la figure IV.4, montre de petits pics correspondant aux plans (100) (002) et (101) du ZnO, observé à des teneurs de 3 % et 5 % en poids, ainsi qu'une large raie attribuée à la polyaniline. Ces résultats correspondent idéalement à ceux attendus. Par ailleurs, la formule de Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites du PANi et des nanocomposites PANi-ZnO. La taille des cristallites pour le PANi a été déterminée à 10,8 nm. En présence de ZnO, cette taille est passée de 10,8 nm pour la polyaniline seule à 18,1 nm et 21,8 nm pour les composites polyaniline-ZnO à 1 % et 3 % respectivement, cela indique que l'augmentation de la teneur en ZnO dans la polyaniline entraîne une augmentation de la taille des cristallites, qui se stabilise ensuite pour atteindre une valeur maximale de 21,8 nm, correspondant à une teneur de 3 % et 5 % de ZnO dans la polyaniline.

En ce qui concerne les composites PANi-TiO₂, présenté dans la figure IV.6, l'ajout de TiO₂ entraîne une diminution progressive de l'intensité du pic principal de PANi autour de $2\theta \approx 25^\circ$,

indiquant une perturbation de la structure cristalline de la PANi avec l'augmentation de la teneur en TiO_2 . Cependant, l'absence de nouveaux pics apparaissent, indique que TiO_2 est soit bien dispersé dans la matrice, soit faiblement cristallin. En revanche, pour les composites PANi- Fe_2O_3 , illustrés dans la figure IV.5, l'ajout de Fe_2O_3 provoque non seulement une diminution de l'intensité du pic principal de PANi, mais aussi l'apparition de nombreux nouveaux pics bien définis, caractéristiques de la phase cristalline de Fe_2O_3 . Cela signifie que le Fe_2O_3 a été intégré dans la matrice de manière à former des phases distinctes et à affecter davantage la structure cristalline du PANi.

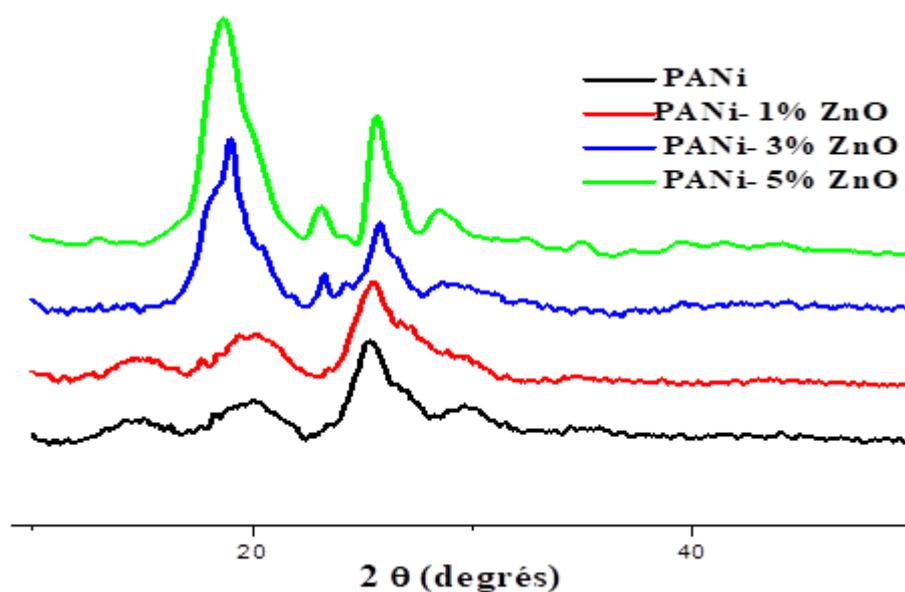


Figure IV.4. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANi et PANi-ZnO

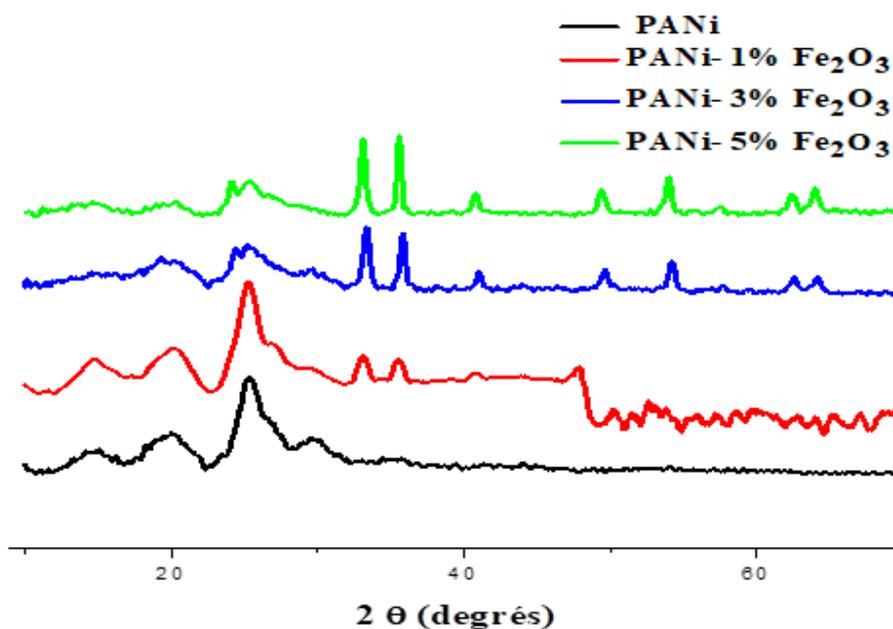


Figure IV.5. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANi et PANi- Fe_2O_3

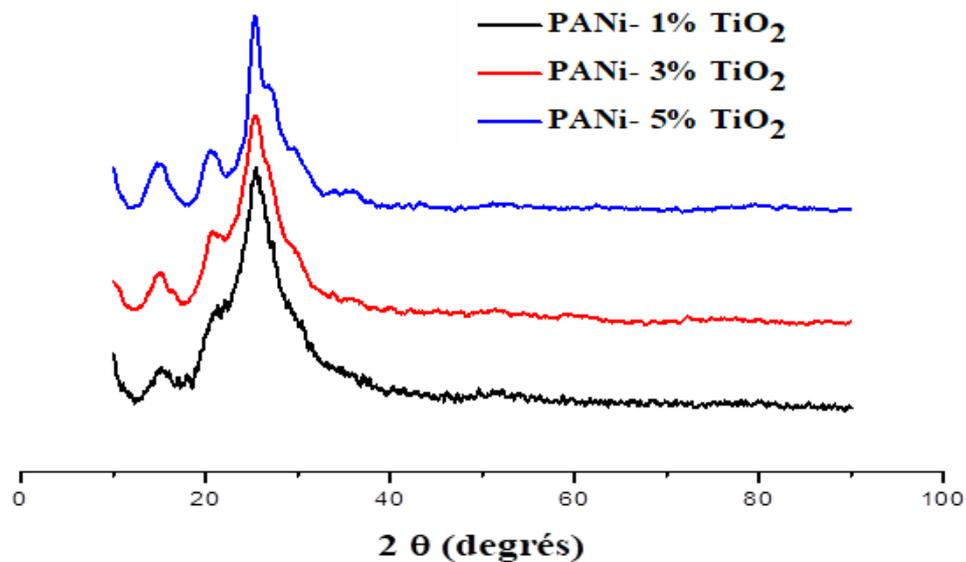


Figure IV.6. Représentation des spectres DRX des nanocomposites PANi-TiO₂

IV.1.3 Analyse Par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La représentation micrographique de la polyaniline et de ses composites obtenus avec différents teneurs en oxydes métalliques (PANi-ZnO, PANi-TiO₂ et PANi-Fe₂O₃) sont montrés sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9 respectivement. L'image MEB de la polyaniline pure présente une structure en forme d'écaille ou flocon qui possède de nombreux pores en raison de sa structure moléculaire rigide intrinsèque [13]. Elle présente également une morphologie non uniforme, probablement due à ses faibles caractéristiques cristallines, comme le confirme l'analyse par DRX. On observe clairement qu'il n'y a pas d'agglomération et que les particules de l'oxyde métallique sont uniformément réparties dans la matrice de PANi.

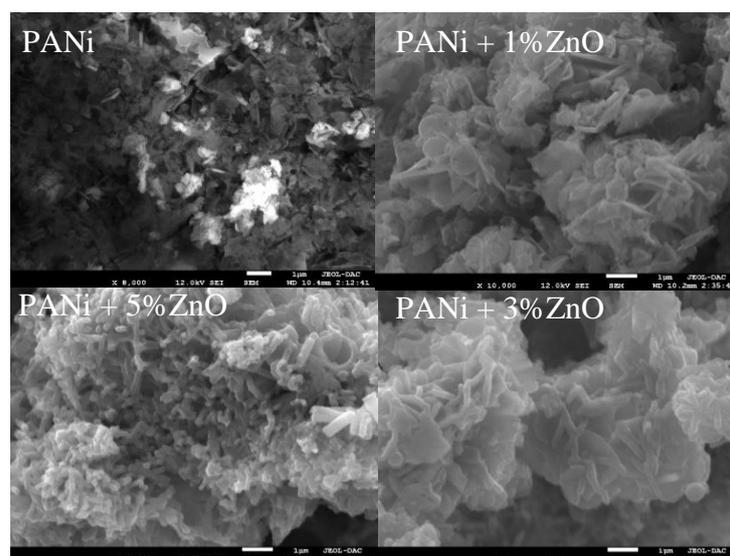


Figure IV.7. Image MEB des nanoparticules PANi-ZnO (1%, 3%, 5%)

La figure IV.7 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanocomposites PANi-ZnO avec des teneurs de 1%, 3% et 5% de ZnO, comparées à de la polyaniline pure (PANi). Les images montrent que lorsque on ajoute 1 % de ZnO, les particules de ZnO sont bien dispersées dans la matrice de polyaniline et apparaissent comme de petits points lumineux. À 3% de ZnO, la densité des particules augmente, montrant une légère agglomération, mais toujours une bonne intégration dans la matrice. À 5 % de ZnO, les particules sont beaucoup plus denses et forment des agglomérats plus importants. Les images montrent qu'une dispersion uniforme des nanoparticules de ZnO, en particulier à des concentrations plus faibles.

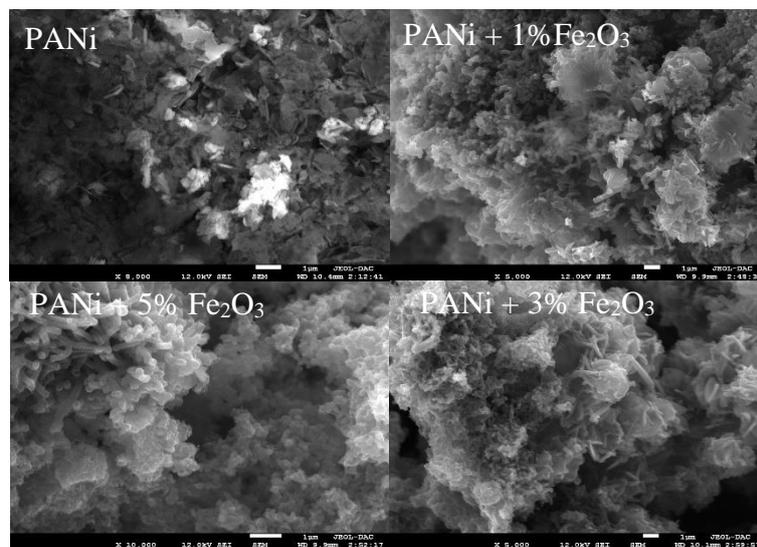


Figure IV.8. Image MEB des nanoparticules PANi-Fe₂O₃ (1%, 3%, 5%)

Les images de la figure IV.8 montrent la dispersion des nanoparticules de Fe₂O₃ dans la polyaniline, de manière similaire à PANi-ZnO, on observe que l'ajout de 1% de Fe₂O₃, l'oxyde ferrique apparaît bien dispersé dans la matrice de polyaniline, À 3 % de Fe₂O₃, les particules augmentent en densité et présentent une légère agglomération tout en restant bien intégrées dans la matrice. Dès 5% de Fe₂O₃, les particules deviennent beaucoup plus denses et forment des agglomérats plus importants.

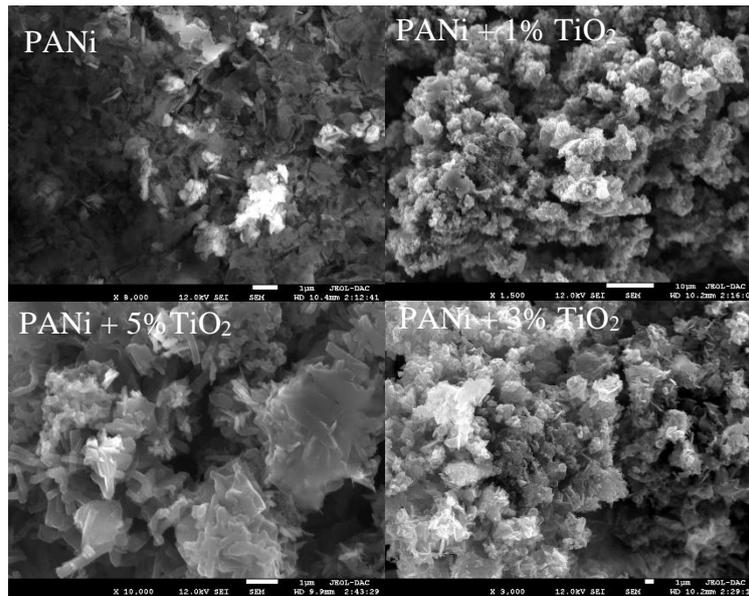
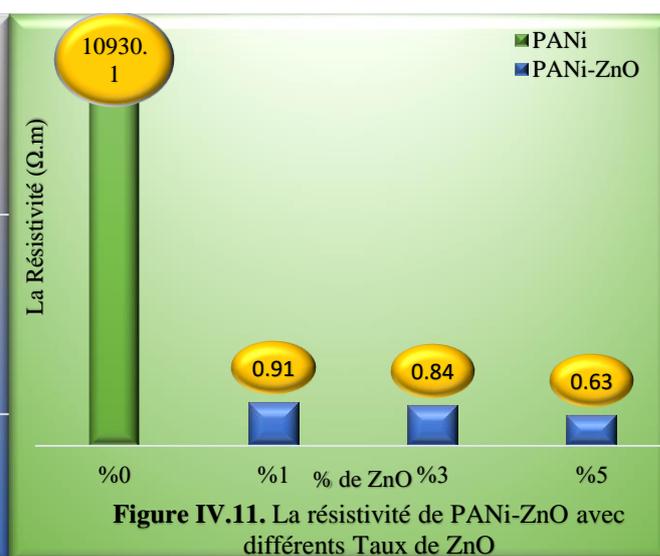
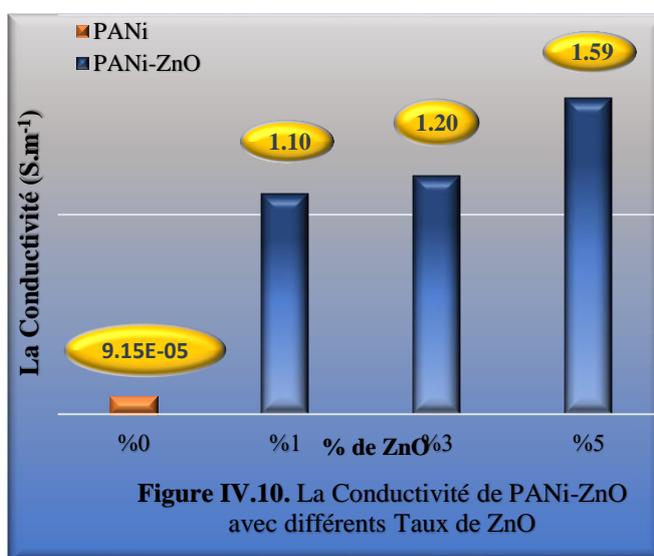


Figure IV.9. Image MEB des nanoparticules PANi-TiO₂ (1%, 3%, 5%)

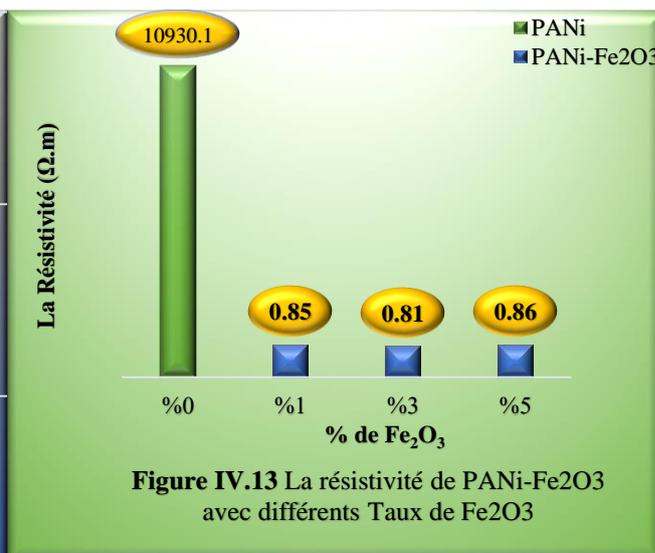
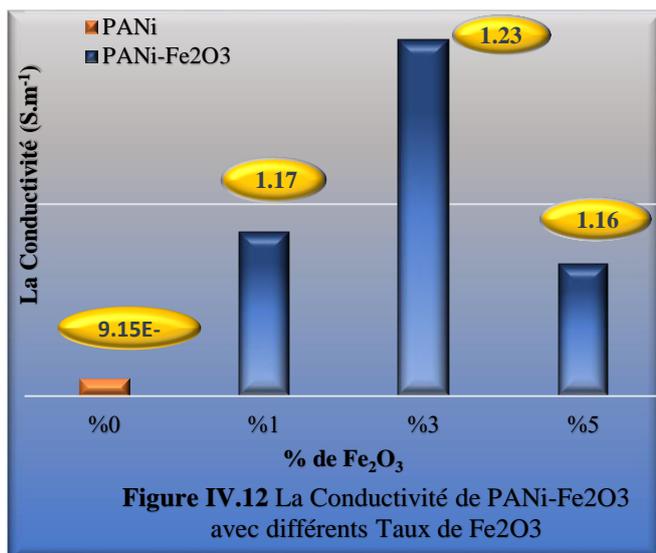
La comparaison entre les composites révèle que. Pour chaque type d'oxyde métallique (ZnO, Fe₂O₃, TiO₂), les particules sont bien dispersées à une concentration de 1%, apparaissant comme de petits points brillants dans la matrice de polyaniline. A 3%, la densité des particules augmente pour chaque composite, avec une légère agglomération visible, mais les particules restent bien intégrées dans la matrice. À 5 %, les particules deviennent beaucoup plus denses pour tous les oxydes métalliques, formant des agglomérats importants. Ceci indique une tendance à l'agglomération à des concentrations plus élevées, ce qui peut affecter les propriétés mécaniques et électriques des composites.

IV.1.4 Etude de propriétés électriques des nanocomposites :

Les variations des propriétés électriques (conductivité et résistivité) des composites à base de polyaniline est des différents oxydes métalliques ZnO, TiO₂ et Fe₂O₃, sont illustrées dans les figures IV.10 à IV.15. Selon les résultats obtenus, la polyaniline vierge présente une conductivité électrique relativement faible, de l'ordre de $9,15 \cdot 10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$. L'incorporation des oxydes métalliques affecte significativement les propriétés électriques du matériau, pouvant avoir un effet synergique ou antagoniste sur la conductivité du nanocomposite, en fonction de leurs structures chimiques, leurs compatibilités et leurs interactions avec le polymère.

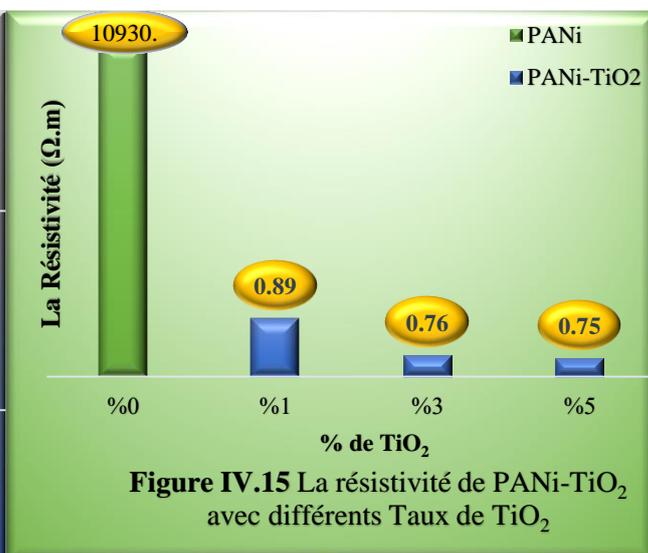
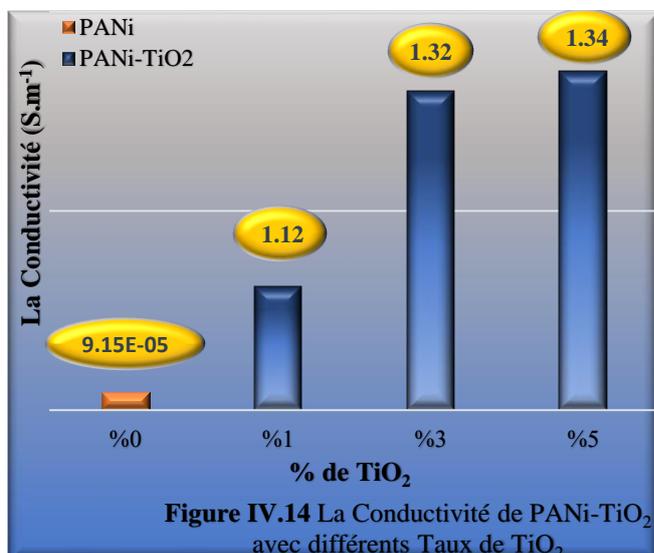


La figure IV.10 montre une légère augmentation de la conductivité des nanocomposites avec l'augmentation de la teneur en oxyde de zinc, variant de $1,103 \text{ S.m}^{-1}$ jusqu'à $1,585 \text{ S.m}^{-1}$ pour des teneurs en ZnO sont respectivement 1 % et 5 %. Il est bien connu que la polyaniline est dotée d'un système conjugué qui facilite le transport des électrons le long de la chaîne moléculaire, ainsi que des groupements N-H actifs qui sont protonés ou déprotonés par l'azote, qui possède deux électrons libres améliorant le mouvement des électrons le long de la chaîne [14]. De plus, l'incorporation du cation Zn^{+2} à la chaîne polymère en tant que dopant supplémentaire dans le nanocomposite augmente le mouvement des électrons au sein du PANI, ce qui le rend plus conducteur.



La conductivité électrique des nanocomposites PANi-Fe₂O₃ augmente légèrement avec l'augmentation du taux de Fe₂O₃, atteignant un maximum à 3% de Fe₂O₃, attribué à l'alignement des chaînes de PANi avec une bonne dispersion sur la surface de Fe₂O₃. Ceci est dû au fait que, lorsqu'un semi-conducteur de type p PANi est en contact avec un semi-conducteur de type n Fe₂O₃, les électrons de la bande de valence du Fe₂O₃ sont arrachés et se joignent au LUMO du PANi, augmentant ainsi sa conductivité [15,16]. Cependant, cette conductivité décroît lorsque la teneur en Fe₂O₃ atteint 5%, comme le montre la figure IV.12. Cette baisse de conductivité provient de la formation d'un nanocomposite PANi-Fe₂O₃ de façon plus ou moins hétérogène faisant apparaître des agglomérations des nanoparticules empêchant la mobilité et le mouvement d'électrons au sein du matériau [17].

En fin, la figure IV.14 montre une légère augmentation de la conductivité des nanocomposites PANi-TiO₂ jusqu'à des taux de TiO₂ égale 3%. Au-delà de cette concentration, à



5%, les nanocomposites montrent une certaine stabilité dans leur conductivité. Ce phénomène de stabilisation pourrait résulter de la saturation au niveau des sites facilitant le mouvement d'électrons ou d'autres phénomènes d'agrégation.

IV.2 Etude de la matrice PVA-G :

Cette section se concentre sur le choix d'une matrice polymère préparée à partir de PVA et de gélatine, sur la base des résultats des essais mécaniques de traction et de dureté, ainsi que sur des analyses de spectroscopie infrarouge. Nous nous sommes fixé comme principaux objectifs de comprendre l'impact de la teneur en gélatine sur les propriétés mécaniques du composite, d'identifier les interactions chimiques importantes entre les deux polymères, et de déterminer la composition optimale du composite pour des applications en tant que capteurs flexibles de l'humidité.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) nous a permis de vérifier la compatibilité entre ces polymères en identifiant les interactions chimiques et les liaisons spécifiques formées dans les composites. Les essais mécaniques ont fourni des informations sur la flexibilité, l'élasticité et la dureté de ces matériaux composites, contribuant ainsi à évaluer leur adéquation pour des applications pratiques.

IV.2.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est utilisée pour étudier la structure moléculaire des mélanges. En effet, la largeur et l'intensité des bandes du spectre, ainsi que la position des pics, varient en fonction des modifications de la composition et de la conformation au niveau moléculaire. Lorsque différents polymères se combinent, des interactions intermoléculaires se produisent, rendant le spectre du mélange distinct de celui des polymères purs, cela permet d'évaluer la compatibilité entre les matériaux et d'identifier les interactions chimiques présentes.

La figure IV.16 présente les spectres FT-IR des films du PVA et des films constitués de mélange du PVA-G à différents pourcentages de gélatine (10%, 20%, 30%, 40% et 50%). Selon le spectre du PVA, on observe une large bande d'absorption autour de 3250 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyle O-H, suivie de deux pics à 2934 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} représentant les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupements alkyles (-C-H et -CH₂). De plus, la présence de deux pics à 1554 cm^{-1} et 1315 cm^{-1} , correspondant au mode de cisaillement et à la vibration de déformation des groupements CH₂, fournit également des preuves supplémentaires de la présence de ces groupes dans la structure du PVA, confirmant

ainsi sa composition moléculaire. Par ailleurs, d'autres bandes d'absorption à 1063 cm^{-1} et 840 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O et C-C respectivement.

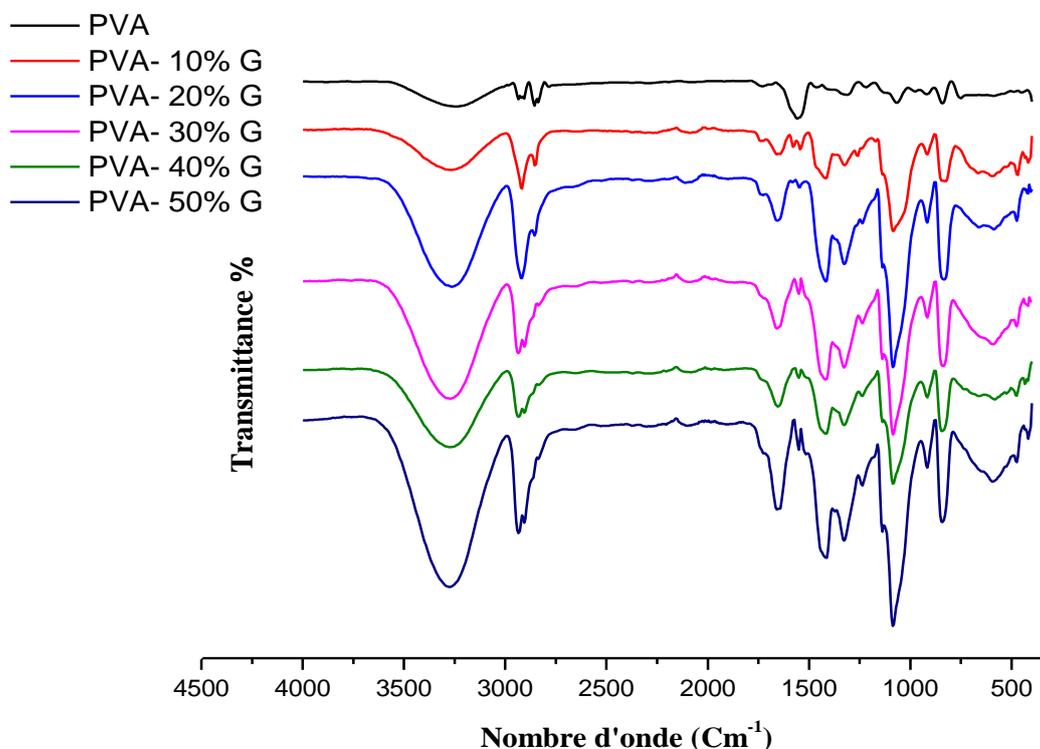


Figure IV.16. Spectres infrarouges des films du PVA à différents teneurs en gélatine (%)

Dans les spectres FT-IR des films composites de PVA-G, on retrouve les mêmes pics que dans le spectre du PVA avec un déplacement de certaines bandes caractéristiques. La présence de la gélatine dans le composite est en outre révélée par l'apparition de nouveaux pics. En particulier, un nouveau pic à 1653 cm^{-1} est attribué aux groupes amides secondaires présent dans la gélatine, augmente en intensité avec l'augmentation de la quantité de gélatine, et tend à recouvrir partiellement le pic à 1721 cm^{-1} associé aux vibrations de C=O des groupes ester. Dans ce cas, la présence dominante de groupes amides dans la gélatine entraîne une absorption plus forte, rendant difficile la distinction de pic des ester à 1721 cm^{-1} . Cette suggestion de la formation de groupement fonctionnel esters, est confirmée par l'apparition d'un autre pic à 1235 cm^{-1} caractérise les vibration d'élongation dans la liaison C-O dans les esters, ce qui confirme le succès de la réaction d'estérification entre les groupes alcool présente dans le PVA et les groupes acides présentés dans la gélatine. Le pic apparaît à 1063 cm^{-1} qui présente les vibration d'élongation dans la liaison C-O d'un alcool présenté dans les films du PVA pur subit un déplacement vers des valeurs de 1086 cm^{-1} dans le cas des films contenant de différents pourcentages de la gélatine. Ce comportement été

observé par Pawde et al [18], et ils ont expliqué ce phénomène comme étant le résultat de la formation d'un produit estérifier. Dans la région 3277 cm^{-1} les bandes d'élongation O-H restent présentes mais deviennent moins large et plus intense avec l'augmentation de la teneur en gélatine, ce qui indique la présence de la liaison N-H d'un amide.

IV.2.2 Analyse mécanique :

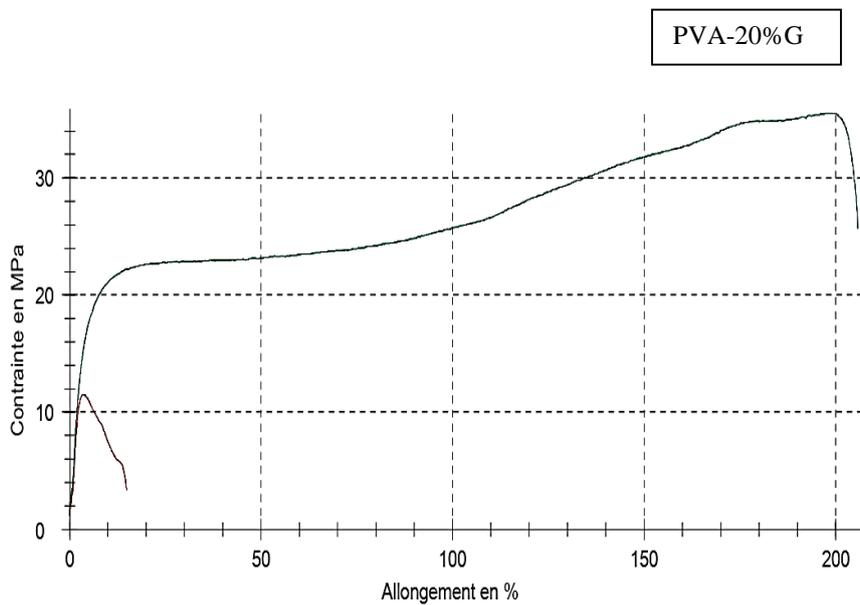
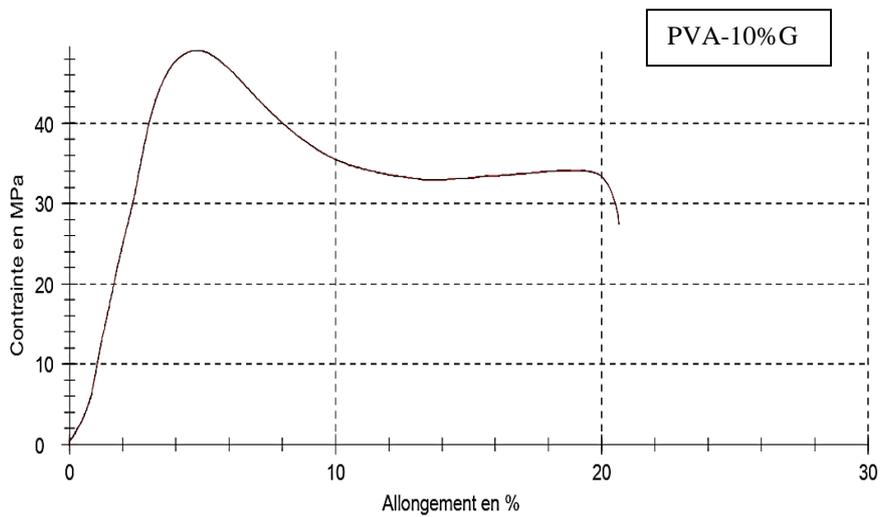
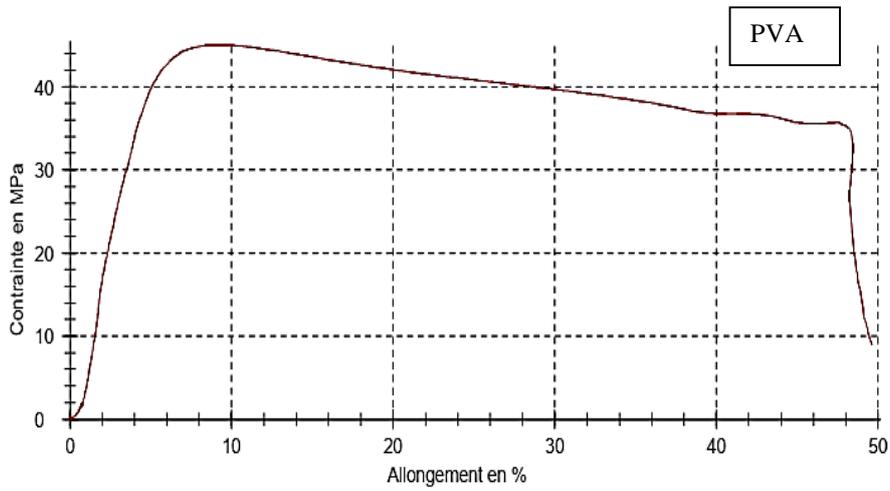
Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer l'échantillon présentant une flexibilité optimale dans une série de films de PVA modifiés par différents pourcentages de gélatine, au moyen de test de traction et de dureté. A cet effet, à l'aide des essais de traction, les propriétés mécaniques de flexion de chaque échantillon seront évaluées en vue d'analyser l'allongement à la rupture et le module d'élasticité, tandis que les essais de dureté permettront d'évaluer la résistance à la déformation plastique. Les résultats de cette analyse combinée nous permettront d'identifier l'échantillon offrant la meilleure combinaison de résistance à la déformation et de flexibilité.

a. Essai de Traction :

Les figures IV.17 présentent les variations dans les propriétés mécaniques des échantillons de PVA pure et de PVA modifié par la gélatine à différents pourcentages PVA-G 10%, 20%, 30%, 40%, et 50%.

Selon la figure IV.17 (PVA), les échantillons non traités de PVA présentent une évolution typique des matériaux polymères. Dans la région initiale, la partie élastique est caractérisée par une variation proportionnelle de la déformation en fonction de la contrainte appliquée avec un module d'élasticité $E = 327\text{ MPa}$. Le matériau atteint sa limite d'élasticité à 9.4 % d'allongement, au-delà de laquelle, le matériau subit une déformation plastique lorsque la contrainte atteint un point critique $\sigma = 45\text{ MPa}$, marqué par une déformation plastique de 40 %. Enfin, autour de 50 % d'allongement, l'allure de la courbe chute brutalement, indiquant la rupture du matériau. Les courbes de traction de différents échantillons de PVA-G à différents pourcentages de gélatine sont présentés dans les figures IV.16 (PVA-10%G) à figures IV.16 (PVA-50%G). D'une manière générale, ces courbes permettent de mettre en évidence les variations essentielles au niveau de la ductilité et de la flexibilité de chaque échantillon. Dans l'ensemble, on remarque que l'échantillon contenant 20% de gélatine possède une ductilité exceptionnel, caractérisée par un allongement à la rupture environ 200%. De l'autre côté, les échantillons PVA- 30%G et PVA- 50%G montrent un équilibre adéquat entre la contrainte et la déformation, avec des valeurs maximales de contraintes égales à 38.6 MPa et 29.7 MPa respectivement, provoquent des allongements à la rupture de l'ordre de 30%. Lorsqu'il s'agit de la résistance maximale, l'échantillon PVA- 10%G présente une

contrainte de 49 MPa, ce qui traduit sa capacité à supporter des charges élevées avant de se déformer.



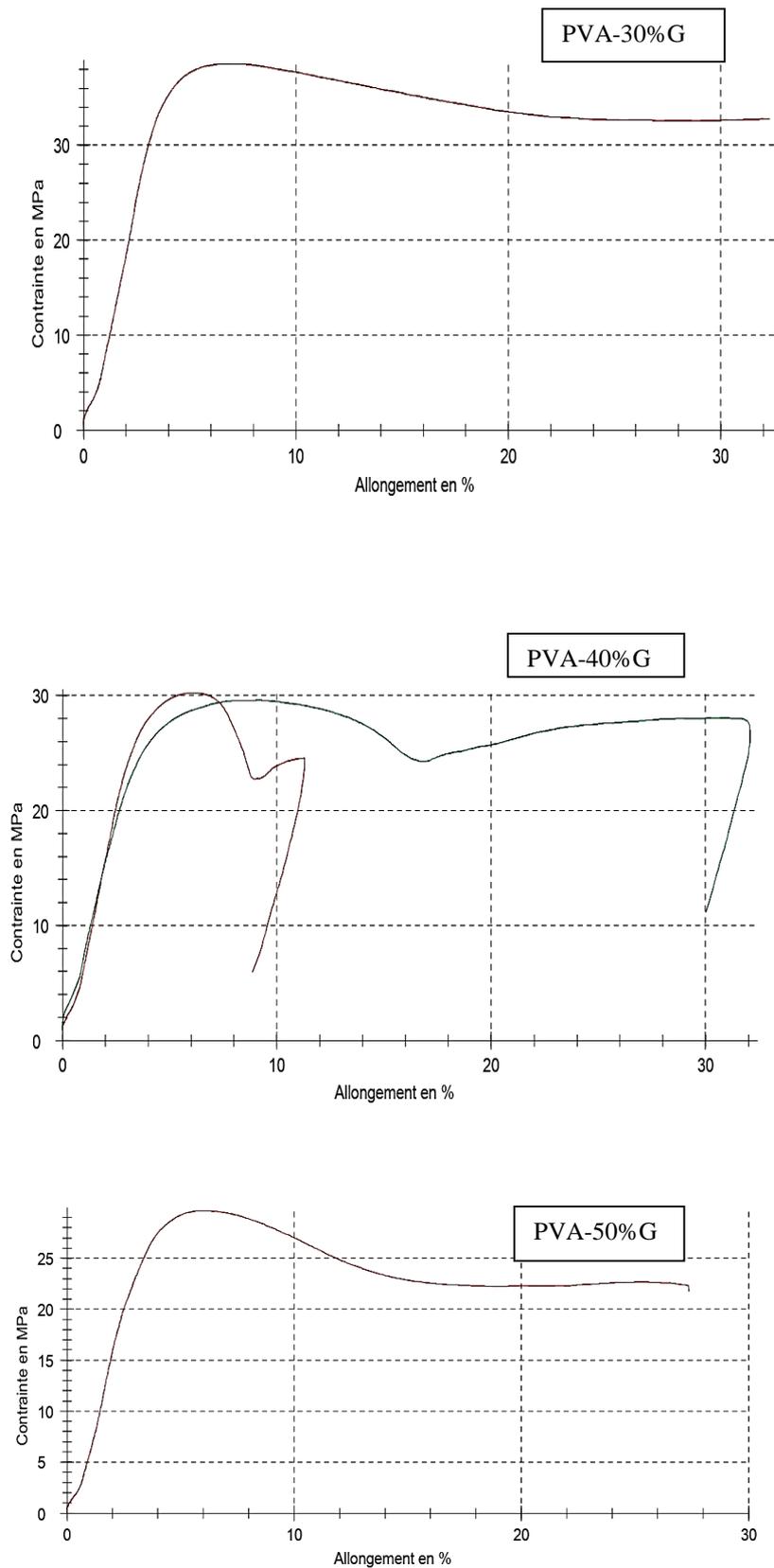


Figure IV.17. Courbes de traction des films PVA modifier par la gélatine à différents pourcentages (10%, 20%, 30%, 40% et 50%).

a-1. Variation du module de Young E :

La figure IV.18 révèle une variation significative du module de Young (E) en fonction de l'ajout de gélatine à la matrice PVA. Avec 0% de gélatine, le module de Young du PVA pure est environ de 350 MPa. Lorsqu'on ajoute 10 % de la gélatine, le module d'Young atteint un maximum d'environ 800 MPa, ce qui renforce la matrice PVA en améliorant les interactions entre les polymères, augmentant ainsi la rigidité. Cependant, à 20 % de gélatine, la valeur du module de Young décroît considérablement pour atteindre environ 200 MPa, à cette teneur la rigidité du matériau est réduite. Le module de Young augmente à nouveau à 30%, 40% et 50% atteignant une valeur stable à 500 MPa, ce qui indique que le composite atteint une certaine stabilité structurelle et le matériau devient plus rigide à des teneurs en gélatine supérieures à 30%.

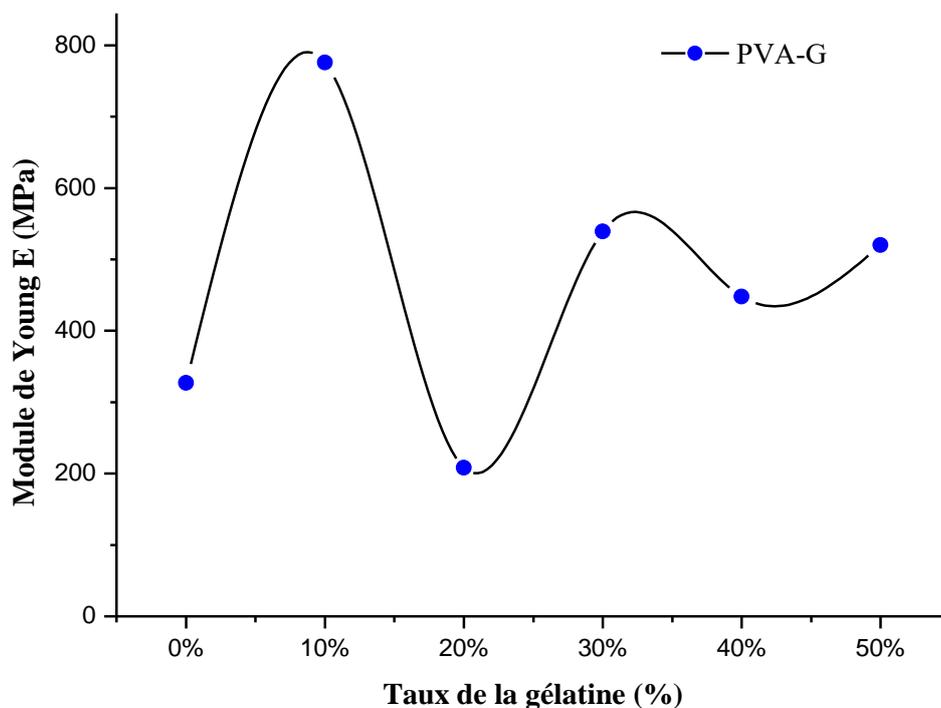


Figure IV.18. Module de Young des films PVA modifiés par la gélatine à différents pourcentages (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)

a.2 Effet de la gélatine sur l'allongement à la rupture du PVA (ϵ):

Le figure IV.19 montre que l'allongement à la rupture (ϵ) varie de manière significative avec l'augmentation de la teneur en gélatine dans la matrice PVA. L'échantillon PVA pure possède un allongement à la rupture d'environ 60%. Lorsqu'on ajoute 10% de gélatine à la matrice du PVA, l'allongement diminue légèrement atteignant un minimum proche de 40%, cette diminution réduisant ainsi la capacité d'étirement du matériau. Cependant, à 20%, l'allongement à la rupture augmente de façon considérable pour atteindre un pic d'environ 200 %. Cela suggère qu'à cette concentration, la gélatine améliore la flexibilité de la matrice PVA, probablement en augmentant la mobilité des chaînes de polymères. En revanche, à 30 %, l'allongement chute brutalement à environ 20 %, ce qui pourrait être dû à une perturbation excessive de la structure du polymère en raison de l'excès de gélatine, ce qui conduit à la formation des ponts de réticulation entre les chaînes et les interactions intramoléculaire entre les chaînes moléculaires du PVA rendant le matériau plus rigide. Pour des teneurs en gélatine de 40 % et 50 %, l'allongement à la rupture augmente légèrement mais reste relativement faible par rapport au pic observé à 20 %, atteignant respectivement environ 50 % et 60 %. Cette constatation suggère qu'à des concentrations très élevées, la gélatine commence à former des réseaux au sein de la structure du PVA, faisant le composite un matériau rigide.

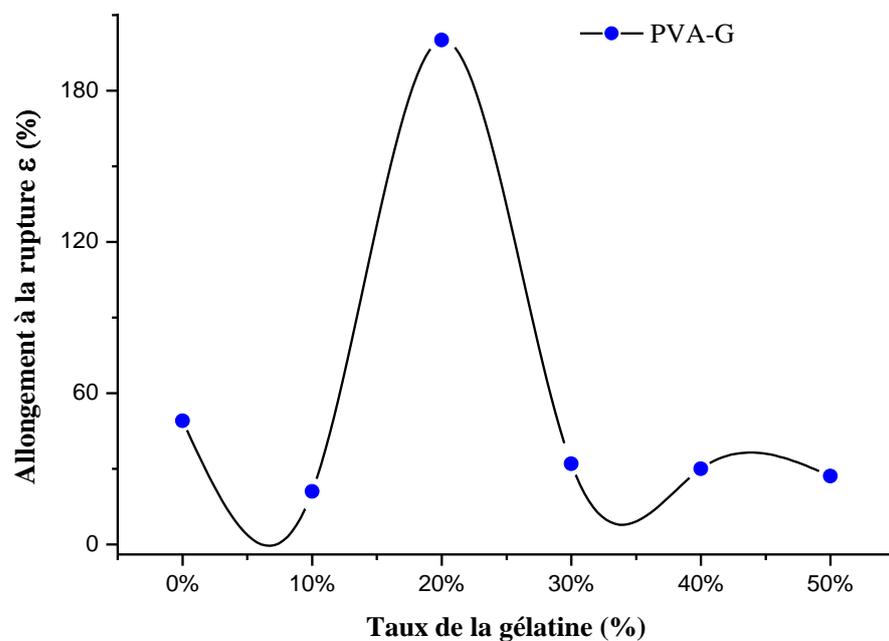


Figure IV.19. L'allongement à la rupture des films PVA modifiés par la gélatine à différents pourcentages (10%, 20%, 30%, 40%, 50%)

b. Essai de Dureté :

La figure VI.20 présente l'évolution de la dureté shore D des films composite PVA-G à différents pourcentages en gélatine (10%, 20%, 30%, 40% et 50%). De manière générale, on observe que la propriété de dureté augmente avec l'augmentation de la teneur en gélatine montrant ainsi le rôle de la présence de la gélatine au sein du PVA, ce qui pourrait être le résultat de la formation des liaisons d'interactions forte entre les deux polymères. En revanche, les échantillons de PVA-G contenant 20% de la gélatine se caractérise par la plus faible dureté ce qui est en conforme aux résultats de l'essai de traction. Une faible dureté est le signe d'une flexibilité qui se traduit par une capacité à se déformer sous l'effet de contraintes sans se rompre, et subir une déformation élastique importante, ce qui est confirmé par les résultats trouvés dans la variation du module de Young et dans l'allongement à la rupture. D'après Karolina et al [19], la dureté d'un matériau est directement liée au module de Young ; en particulier, plus le module de Young est élevé, indique une rigidité et une dureté du matériau plus importante.

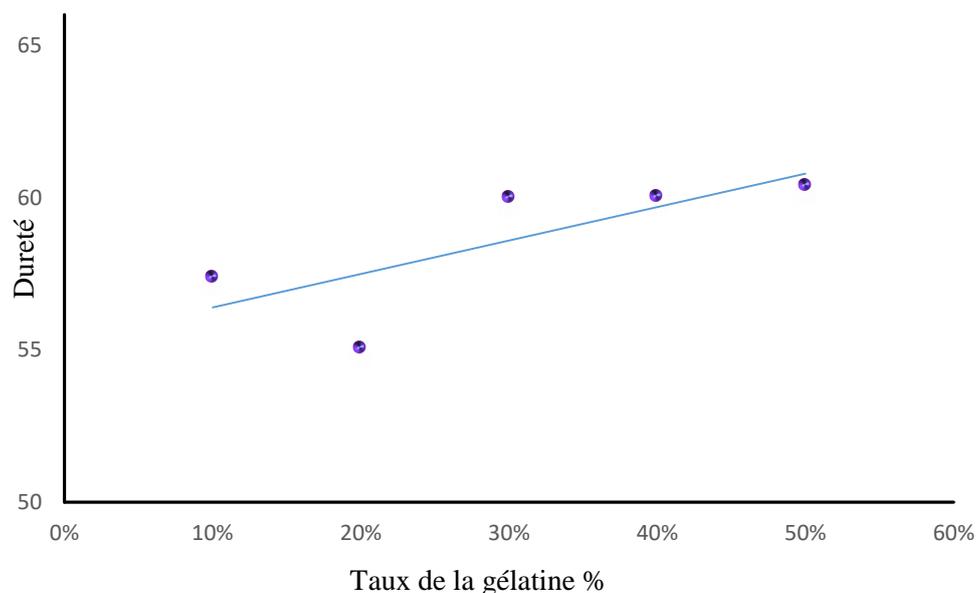


Figure VI.20. Évolution de la dureté Shore D du PVA-G en fonction de % de la gélatine

Selon les résultats obtenus lors des essais mécaniques, les composites PVA et gélatine présentent des variations significatives de leurs propriétés en fonction de la teneur en gélatine. L'échantillon contenant 20% de gélatine se distingue par sa flexibilité maximale, bien que cette concentration réduise la rigidité du matériau. En raison de ces caractéristiques mécaniques favorable, le choix de cet échantillon s'est révélé optimal pour nos prochains essais et nos applications.

IV.3 Etude de films composites PVA-G@PANi-OxM pour la détection de l'humidité

Après avoir sélectionné la matrice polymère PVA-G convenable qui se caractérise par leur flexibilité et souplesse, nous avons identifié le meilleur échantillon nanocomposite conducteur à base de polyaniline dopée avec trois types d'oxydes métalliques différents, en choisissant spécifiquement l'échantillon présentant la meilleure conductivité électrique pour chaque oxyde métallique.

La présente section se concentre sur une étude approfondie des films polymères composites produits en combinant la matrice PVA-G et les poudres conductrices à base de polyaniline. Nous avons utilisé une série de techniques de caractérisation spectroscopique pour caractériser ces films, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour identifier les liaisons chimiques, la diffraction des rayons X (XRD) pour analyser la structure cristalline, et la spectroscopie UV-visible. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, nous avons effectué des tests de traction et dureté. Des analyses thermiques ont été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer les transitions thermiques.

Pour finir, afin d'évaluer l'applicabilité de ces films dans le domaine de la détection de l'humidité, nous avons réalisé des tests pour définir les propriétés électriques des composites à différents niveaux d'humidité. L'objectif de ces tests est de déterminer la sensibilité des films en tant que capteurs d'humidité, en mesurant les variations de la résistivité en fonction des conditions d'humidité relative. Ces analyses combinées permettent de mieux comprendre les performances et le potentiel des films composites PVA-G@PANi-OxM pour les applications de détection et de capteurs flexibles de l'humidité.

IV.3.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge (FT-IR) :

Afin de vérifier la présence de la poudre de nanocomposite de PANi-OxM que nous avons incorporée, et déterminer les interactions entre celle-ci et la matrice de PVA-G, le spectre typique du PVA-G a été comparé à celui de nos films composites. Une série de spectres obtenus pour six composites PVAG-PANiOxM selon le pourcentage de la poudre conductrice de PANi-OxM incorporée est présentés sur la figure IV.21.

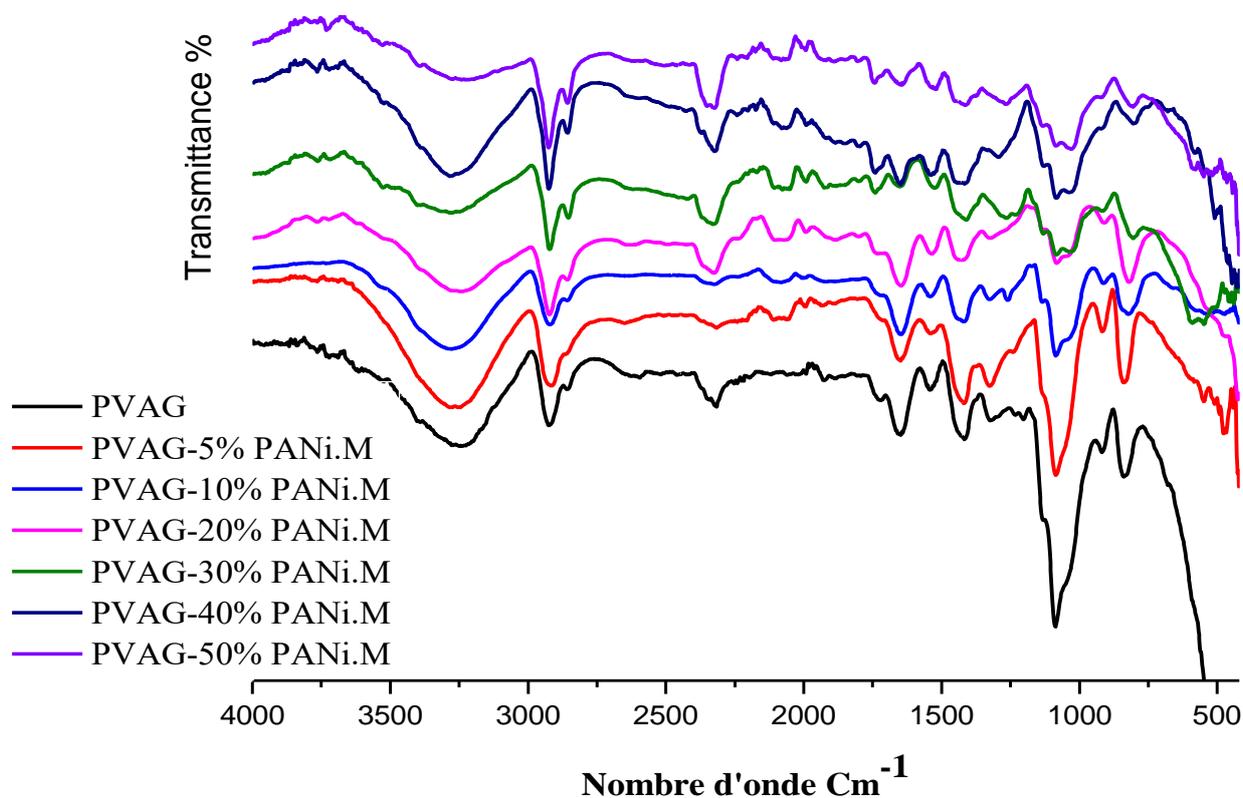


Figure IV.21. Représentation des spectres infrarouges des films du PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM

Cette figure montre l'ensemble des spectres sont quasiment identiques, à quelques exceptions. On observe clairement que les bandes d'adsorption présentes dans le spectre de PVAG possèdent des positions similaires à celles observées dans les spectres des films composites contiennent le PANi-OxM, mais avec une différence d'intensité. Les bandes d'absorption caractéristiques communes observées à 2925 cm⁻¹ avec un épaulement à 2858 cm⁻¹ correspondant aux des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de groupe C-H. un pic apparaît clairement à 1421 cm⁻¹ correspondant aux vibration d'élongation des liaisons C-H du groupe CH₂. Deux bandes large et l'autre intense à 3225 cm⁻¹ et 1086 cm⁻¹ attribuent à la vibration d'élongation

de groupement (OH), et à la vibration d'élongation dans C-O du groupe alcool présent sur le squelette du PVA respectivement. L'intensité de ces bandes diminue progressivement au fur et à mesure que le pourcentage de PVA contenant le groupement fonctionnel -OH diminue. Ceci confirme l'augmentation de la concentration des nanocharges de PANi-OxM dans le composite. De plus, la présence du PANi-OxM dans le composite a été confirmée par l'apparition d'un pic à 2064 cm^{-1} correspondant aux harmonique des déformations de C-H dans le cycle aromatique. Ainsi, les pics à 1130 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} et 796 cm^{-1} sont identifiés dans les spectres des films composites PVAG-PANiOxM, alors qu'ils sont absents dans les spectres de PVA-G. le pic 1130 cm^{-1} est attribué au vibration des groupement C-H aromatique dans le plan du PANi, le pic 796 cm^{-1} est caractérisé par la vibration de groupe C-H aromatique hors plan du PANi. Conformément à l'objectif de l'étude, il est difficile d'attribuer le reste des pics de la PANi qui nous intéressent, car ces pics caractéristiques se situent malheureusement dans la région où la matrice PVAG présente des pics intenses, donc plusieurs pics sont communs. Parmi eux, le pic à 3266 cm^{-1} attribué à la présence de groupement N-H de l'aniline et au groupe hydroxyle O-H présente dans le PVA, ainsi le pic à 1623 cm^{-1} est attribué au groupe C=O, C-O-C du groupe ester qui présente la liaison entre PVA et gélatine, et à la liaison C=C dans le cycle quinoïde du PANi.

IV.3.2 Analyse Par La Diffraction Des Rayons X (DRX) :

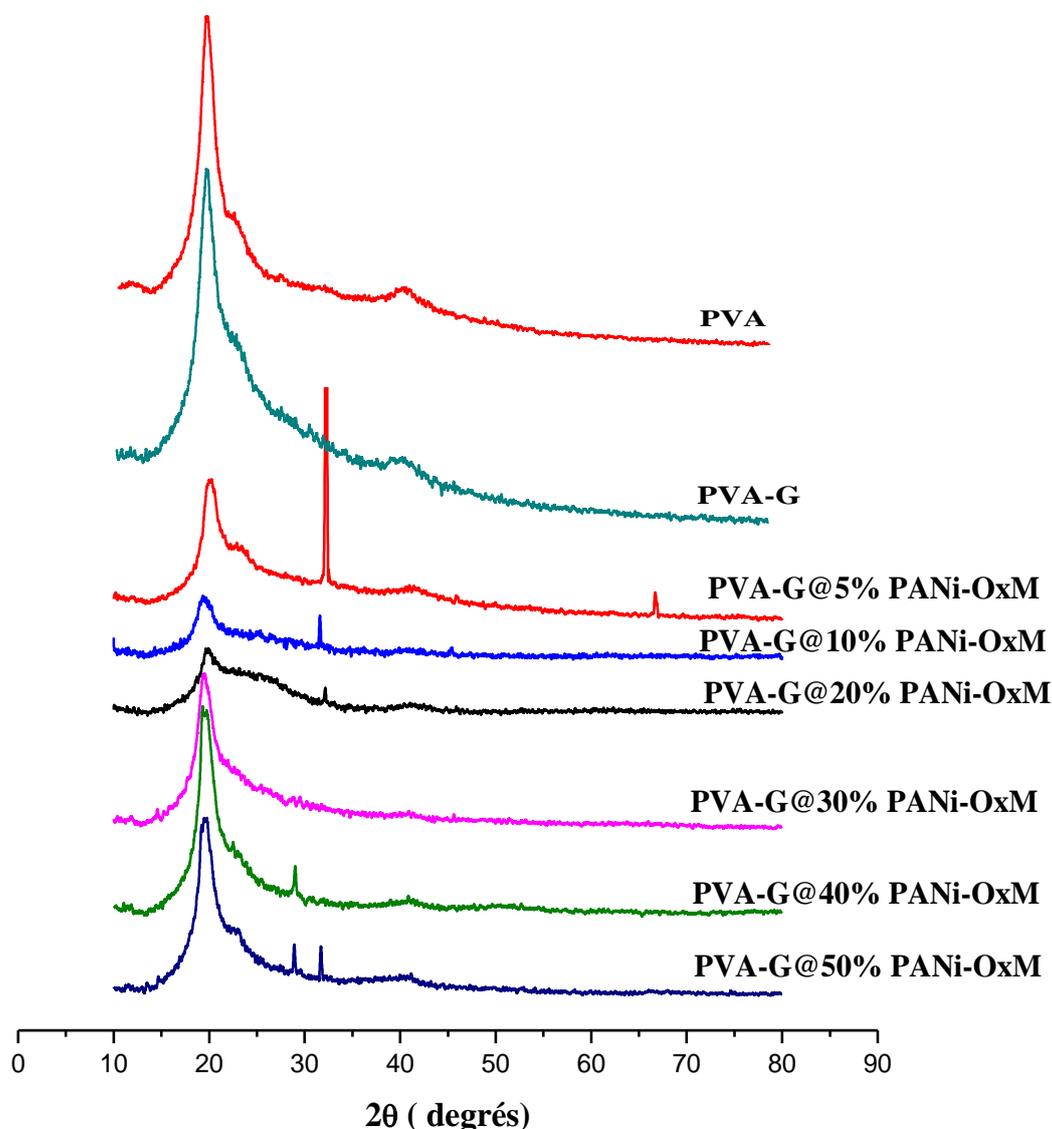


Figure. IV.22. Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de PVA, PVA-G et PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%).

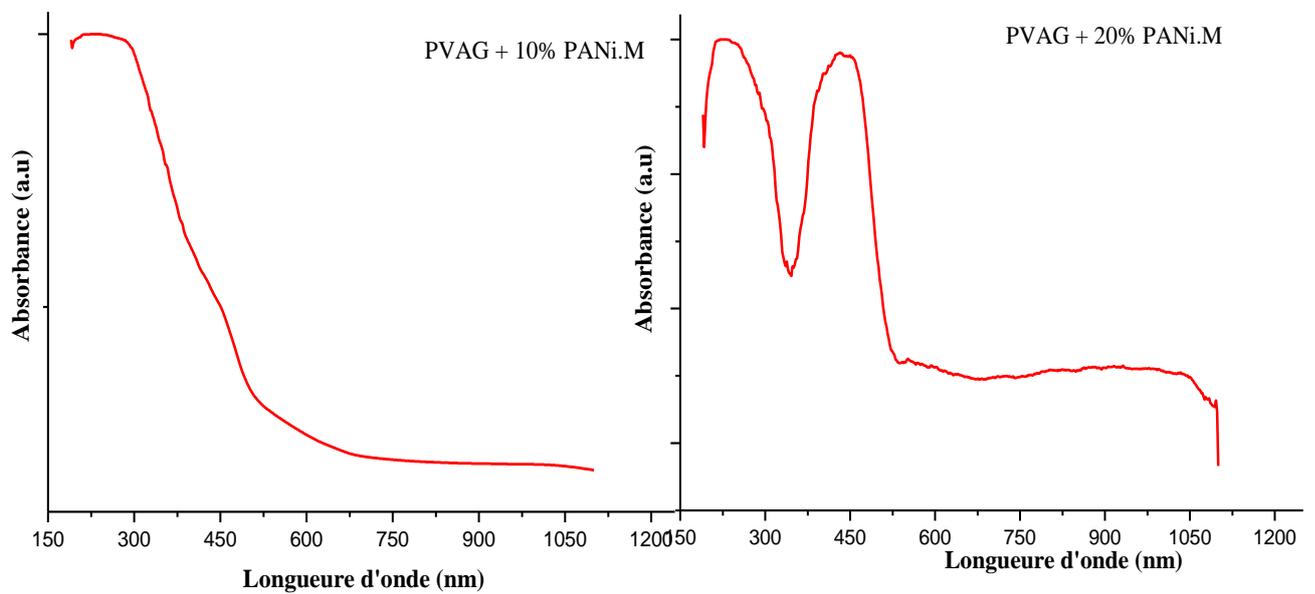
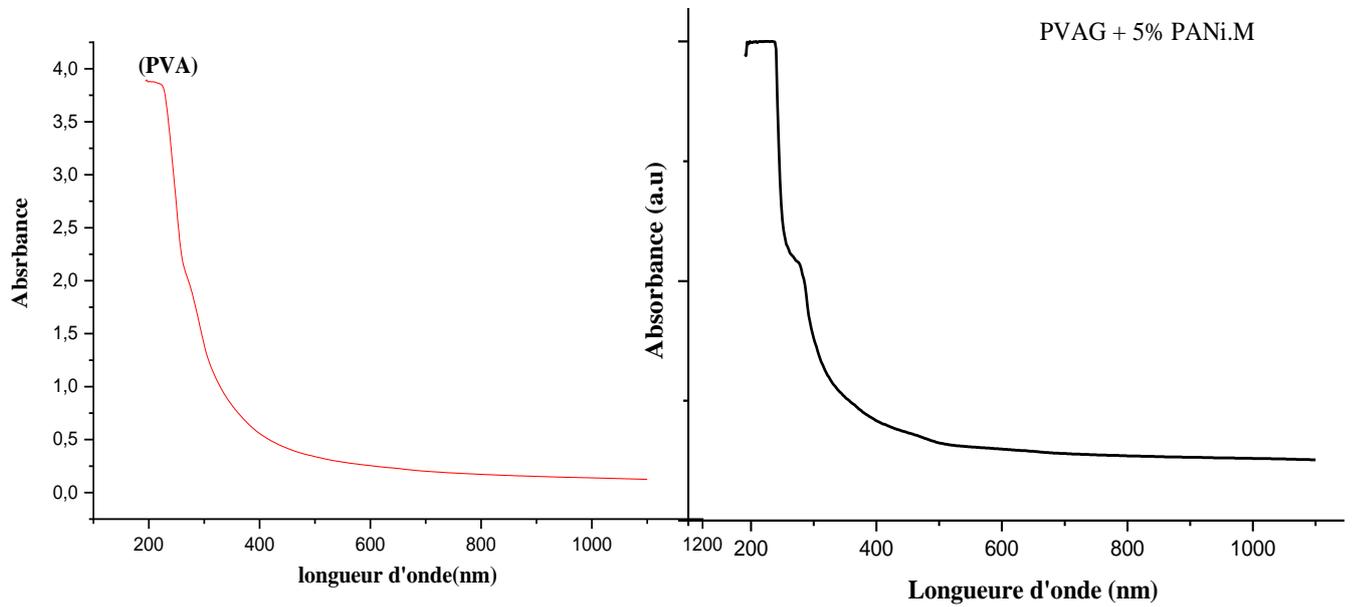
La figure IV.22 de diffraction des rayons X (DRX) montre les spectres des différents échantillons : PVA, PVA-G et PVA-G avec différentes teneurs en PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%). Le spectre du PVA pur présente des pics larges à 19.64° et 40.63° indiquant la nature semi-cristalline du PVA, qui contient à la fois des régions cristallines et amorphes, Cette cristallinité résulte de la forte liaison hydrogène intermoléculaire entre les chaînes de PVA [20]. Lorsque de la gélatine est ajoutée pour former le PVA-G, ces pics sont toujours présents, mais en intensité légèrement réduite et avec une augmentation de la largeur, ce qui indique une réduction

de la cristallinité avec une augmentation de la phase amorphe causée par l'ajout de la gélatine. Ces observations peuvent être expliquées par le critère de Hodge [21], qui établit la relation entre la hauteur du pic et le degré de cristallinité. Le composite ne présente aucun nouveau pic, ce qui indique que le PVA est suffisamment compatible avec la gélatine.

De nouveaux pics de diffraction apparaissent à des angles plus élevés suite à l'incorporation de la poudre de PANi-OxM. L'apparition de pics à $2\theta = 28,89^\circ$, $32,35^\circ$ et $66,7^\circ$ indique la présence de nanocomposites à base de polyaniline dopés avec des nanoparticules de l'oxyde métallique ZnO dans la matrice PVA-G. L'ajout de PANi-OxM à des teneurs comprises entre 5 % et 20 % a entraîné une diminution de l'intensité des pics avec une augmentation de leur largeur, ce qui traduit une augmentation de la phase amorphe. En revanche, pour des teneurs de 30 %, 40% et 50% de PANi-OxM, une augmentation de l'intensité des pics avec une diminution de leur largeur est observée, indiquant une augmentation de la phase cristalline. Ces observations démontrent que l'ajout de PANi-OxM conduit à une évolution de la cristallinité globale du mélange de polymères PVA-G. De plus, aucun déplacement des pics n'a été observé par rapport au PVA-G lorsque la poudre a été ajoutée, ce qui indique que les films composites PVA-G@PANi-OxM sont constitués d'une structure à deux phases, à savoir le polymère et les nanoparticules.

IV.3.3 Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible :

Nous avons soumis les films composites préparés à une analyse d'absorption UV-Visible sur une large gamme de longueurs d'onde, allant de 190 nm à 1200 nm. La figure IV.23 présente les spectres d'absorption des films composites à base de PVA-G mélangés avec différents pourcentages de nanostructures de PANi-OxM. Tous les échantillons montrent une bande d'absorption intense entre 200 nm et 230 nm, attribuée à la transition $n-\pi^*$ des segments du groupe carbonyle présents dans le PVA. La figure IV.23.a. indique également que le PVA n'absorbe pas dans le domaine visible.



Cependant, avec l'incorporation progressive de nanocharges à base de la polyaniline à différents pourcentages entraîne l'apparition de nouveaux pics autour de 314 nm, correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles benzoides présente dans tous les formes de PANi. De larges bandes d'absorption à 430-440 nm proviennent des liaisons hydrogène dues à la transition polaron/bipolaron. Enfin, un pic autour de 554 nm attribué à la transition $n-\pi^*$. Selon Swaruparani et al [22] les pics d'absorption autour de 314 nm et 554 nm correspondant respectivement à l'excitation de l'azote de l'amine des segments benzoides et de l'azote de l'imine des segment quinoïde. Dans tous les composites, les pics apparaissent à environ 430-440 nm en raison de la transition polaron/bipolaron qui peut être attribuée à l'interaction entre le PANi et le PVA par liaisons hydrogène [23].

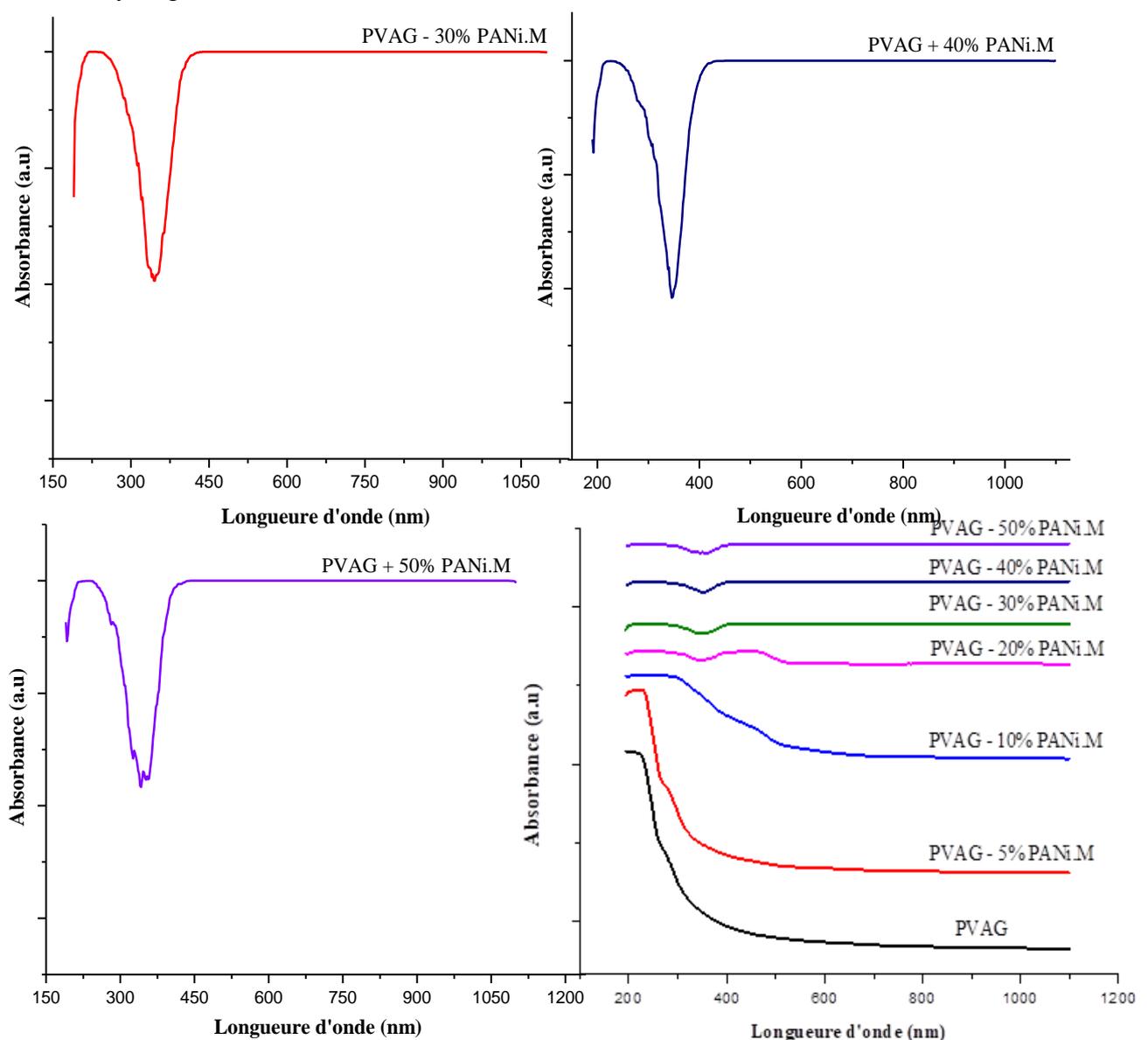
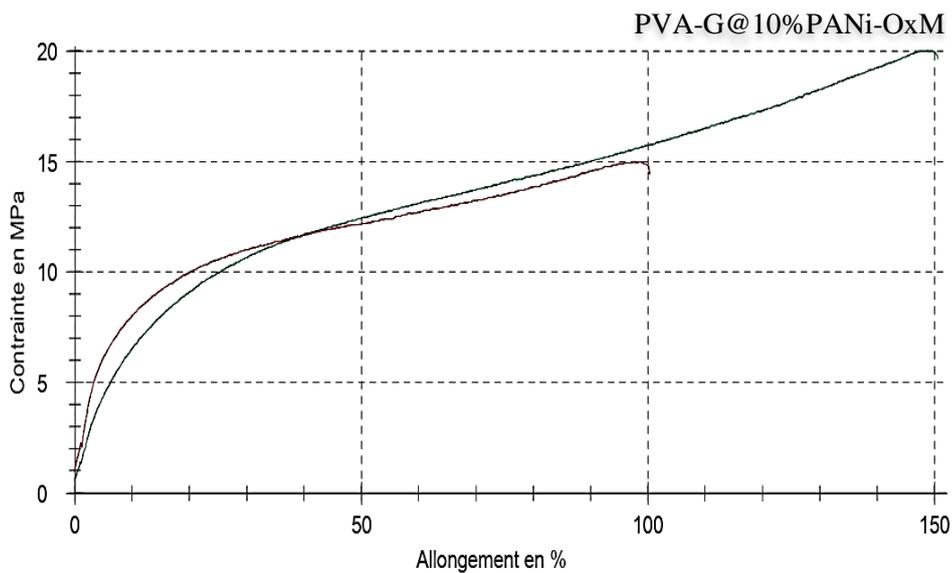
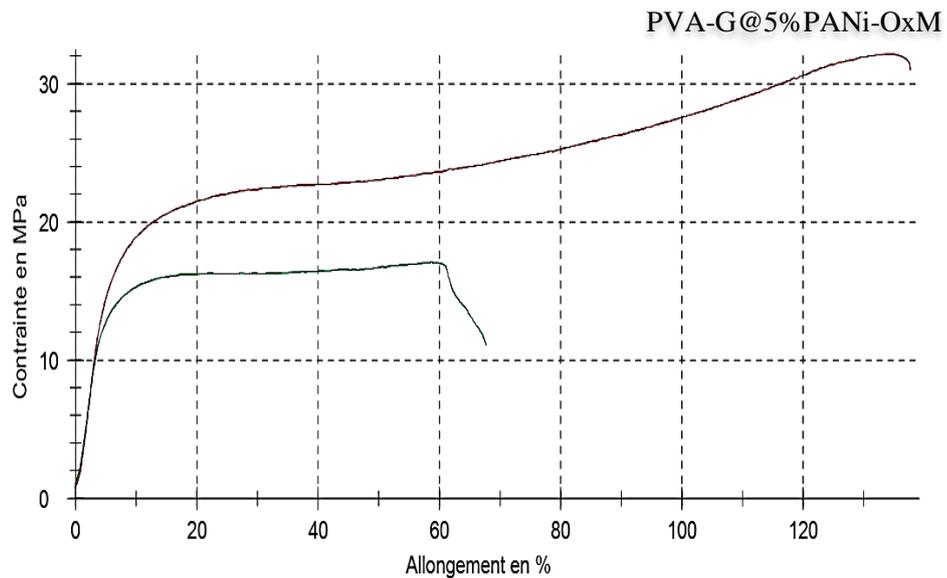


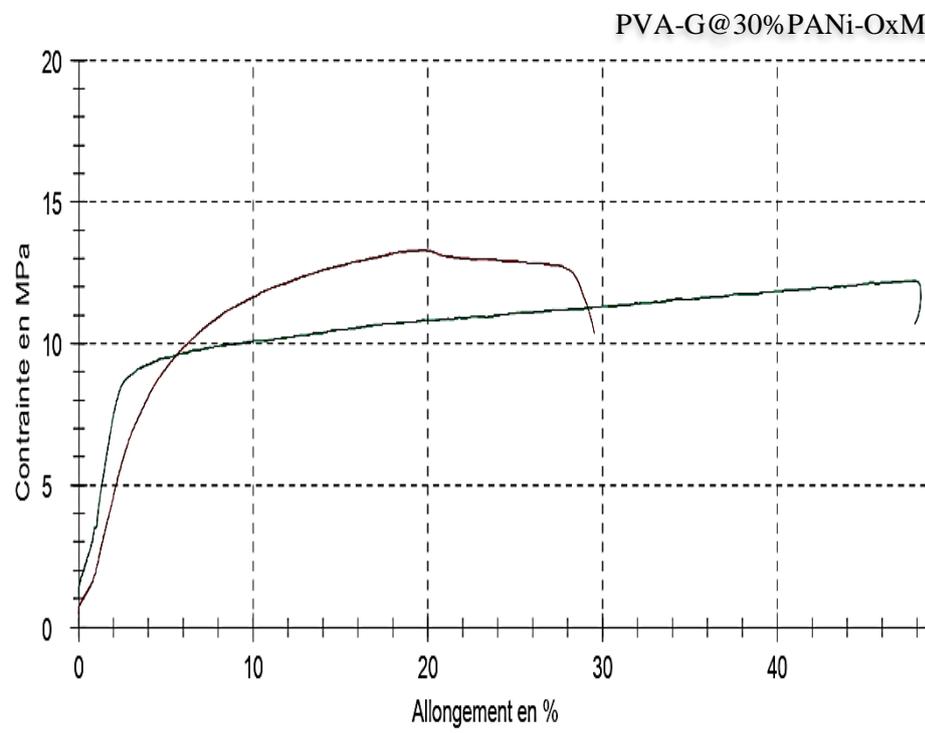
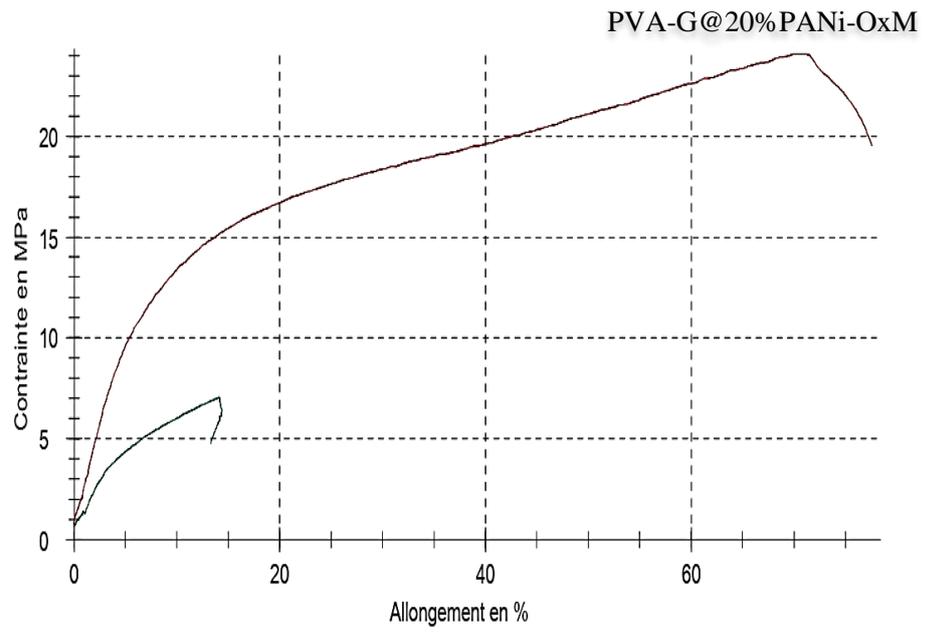
Figure IV.23. (a-f) Représentation des spectres d'absorption Uv-Visibles des films PVA-G à différents teneurs en PANi-OxM (%)

IV.3.4 Analyse mécanique :

a. Essai de traction :

La variation des propriétés mécaniques des films composites est présentée dans les figures IV.24 pour les échantillons de PVA-G chargé par la poudre conductrice à base de PANi-OxM à différents pourcentages (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%).





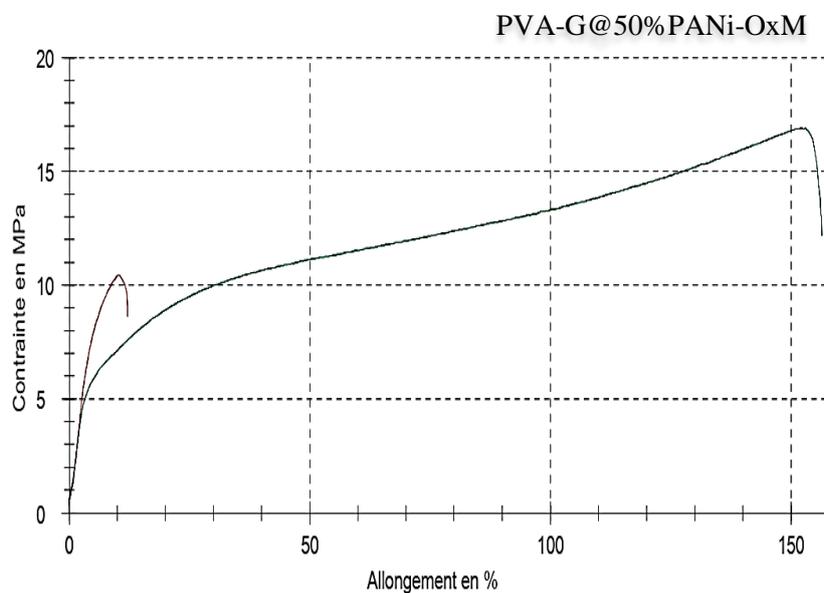
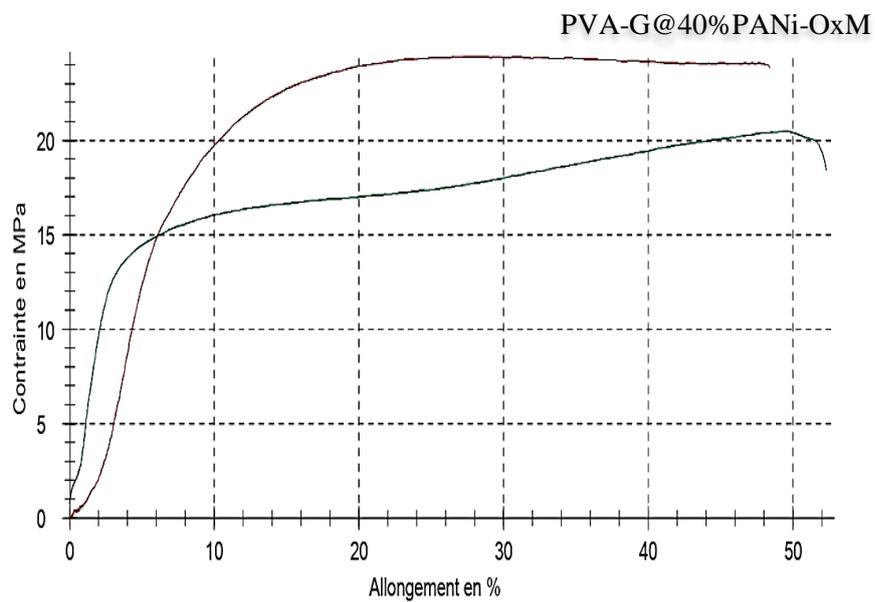


Figure IV.24. Courbes de traction des films PVA-G avec différent teneurs en PANi-OxM (%)

D'après ces courbes, on remarque que l'ajout de la poudre à base de PANi-OxM affecte les propriétés mécaniques de PVA-G d'une façon significative. Comparés à l'échantillon de référence, les échantillons chargés de poudre de PANi-OxM présentent des contraintes à la rupture inférieure à celles de l'échantillon de référence. Ce phénomène peut expliquer par l'inclusion de particules de poudre, qui créent des discontinuités et des défauts microscopiques dans la matrice du PVA-G qui deviennent des points sur lesquels les fissures peuvent se former plus facilement. En outre, il est possible que le contact entre les particules de poudre et la matrice du polymère ne soit pas parfaitement lié, ce qui réduit la résistance globale du composite. De plus, la présence des particules de PANi-OxM dans la matrice polymérique entraîne souvent une diminution de module de Young, ce qui indique une diminution de la rigidité du matériau et entraîne également à une déformation au cours du traitement, Cela confère au matériau une certaine flexibilité et souplesse. En effet, les échantillons contenant 10% et 50% de la poudre de PANi présentent un comportement ductile remarquable, avec un allongement à la rupture de 150% et 156% respectivement, cet allongement diminue jusqu'à 48% pour les échantillons contenant 30% et 40% de la poudre de PANi. Par ailleurs, l'échantillon contenant 40% de PANi montre un équilibre entre la contrainte et la déformation dont la contrainte maximale est 24.4 MPa ce qui donne un allongement à la rupture de 48%. En ce qui concerne la résistance maximale à la rupture, on trouve les échantillons contenant 20% et 40% possèdent des valeurs plus élevées de contrainte maximale égale à 24.1 MPa et 24.4 MPa respectivement, ce qui exprime sa capacité à supporter des charges élevées avant de se déformer.

a.1 : Etude de l'allongement à la rupture du PVA-G@PANiOxM (ϵ)

La figure IV.25 présente la variation de l'allongement à la rupture des composites de PVA-G@PANi-OxM en fonction de la teneur en PANi-OxM. à 0%, la courbe révèle un allongement maximal à environ 200%, indiquant une flexibilité élevée de la matrice PVA-G sans PANi-OxM. Lorsque la teneur en PANi-OxM augmente de 0 % à 10 %, l'allongement à la rupture diminue fortement jusqu'à environ 100 %, ce qui suggère que l'ajout initial de PANi-OxM réduit considérablement la flexibilité du composite en introduisant des points de discontinuité et des défauts microscopiques dans la matrice. Entre 10% et 30%, l'allongement à la rupture continue à diminuer, pour atteindre un minimum d'environ 40% à 30% de PANi-OxM, ce qui indique que l'inclusion de PANi-OxM à des concentrations croissantes réduit encore la flexibilité du matériau. Cependant, l'ajout de 30 à 50 % de PANi-OxM, l'allongement à la rupture augmente légèrement, atteignant environ 80 %. Cette légère augmentation peut être due à une réorganisation partielle de

la matrice polymère ou à une meilleure dispersion des particules de PANi-OxM dans la matrice PVA-G, créant des interactions entre la matrice et le PANi-OxM et permettant une distribution plus uniforme des contraintes. En conclusion, la présence de PANi-OxM réduit la flexibilité globale du composite PVA-G, mais des concentrations plus élevées (>30%) montrent une légère amélioration de l'élongation à la rupture, suggérant un équilibre entre l'introduction de la rigidité et la préservation de la flexibilité, adapté aux applications exigeant des propriétés mécaniques particulière.

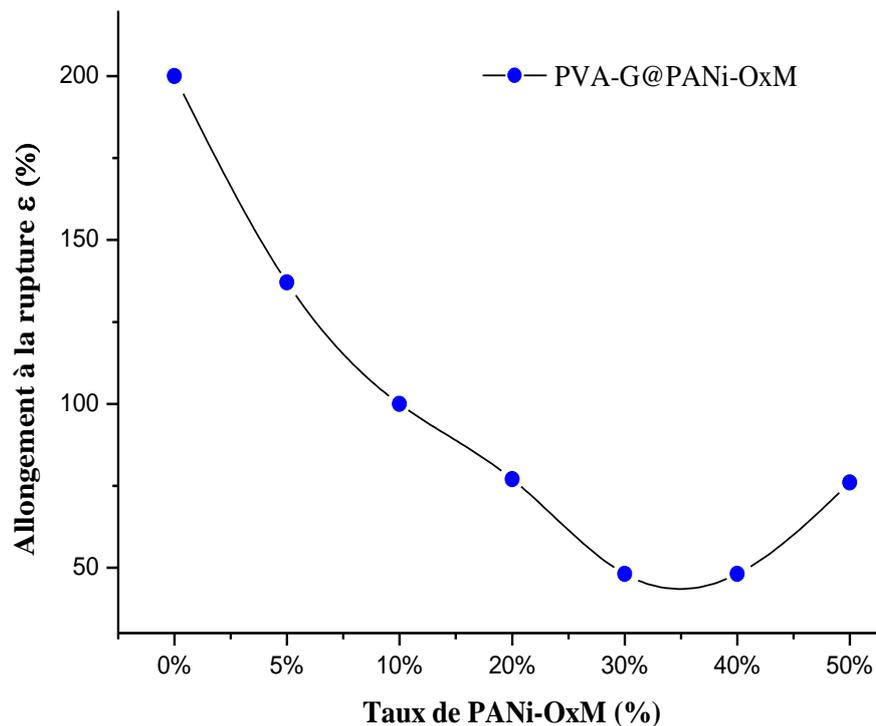


Figure IV.25. L'allongement à la rupture des films composites PVA-G@PANi-OxM à différents pourcentages de PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%)

b. Essai de dureté

On peut voir sur la figure VI.26 la variation de la dureté shore D des films composites PVA-G@PANi-OxM avec différents pourcentages de la poudre de PANi-OxM (5%, 10%, 20%, 30% 40% et 50%). Les propriétés de dureté diminuent généralement avec la teneur en poudre de PANi-OxM, confirmant ainsi le processus par lequel les nanoparticules de PANi-OxM pénètrent dans la structure du PVA-G et en remplissent les vides grâce à l'interaction physique entre les différents groupements fonctionnels. D'autre part, la dureté de l'échantillon ayant une teneur en PANi-OxM de 10% est la plus élevée, et la valeur plus bas dans les échantillons contenant 40% de la poudre de PANi. Une faible dureté est le signe d'une flexibilité qui se traduit par une capacité à se déformer sous l'effet de contraintes sans se rompre.

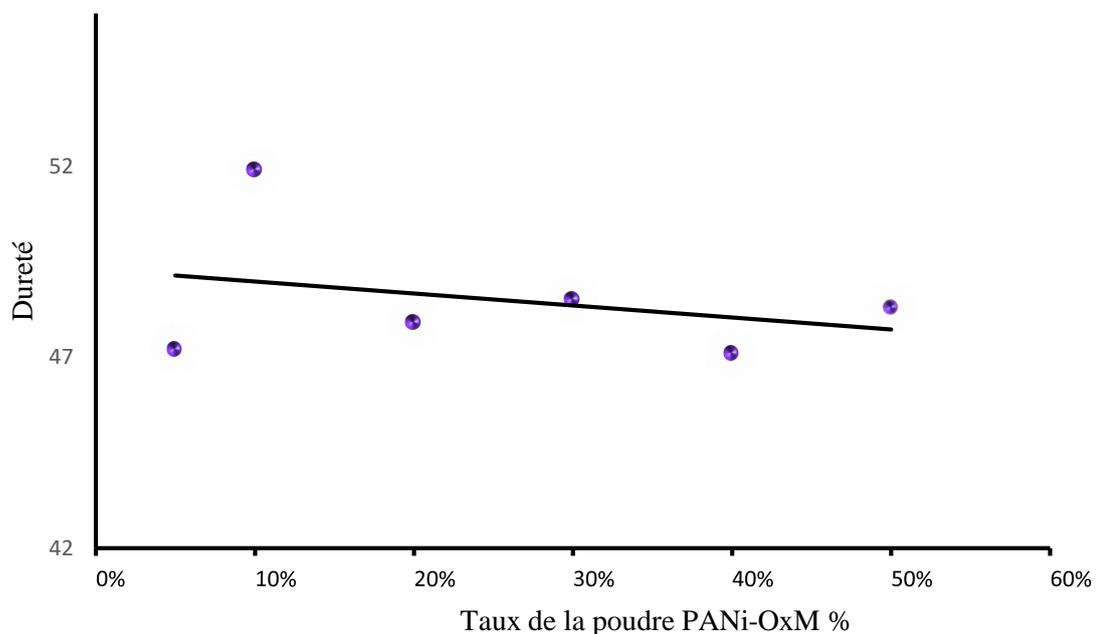


Figure VI.26. Évolution de la dureté Shore D du PVA-G en fonction de % de PANi-OxM

IV.3.5 Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

Pour étudier le comportement thermique des films composites et identifier les différents changements, notamment au niveau des transitions de phases et de la stabilité thermique. L'analyse thermique par DSC été effectué dans une plage de température entre 20°C et 250°C dans un milieu inerte (N₂) avec des vitesses de chauffage de 10°C/min.

Les figures IV.27 (a-e) présentent les thermogrammes DSC de différent films composites PVA-G et PVA-G@PANi-OxM synthétisés. En effet, ces thermogrammes montrent plusieurs pics endothermiques caractérisant les différents changements de comportement des échantillons.

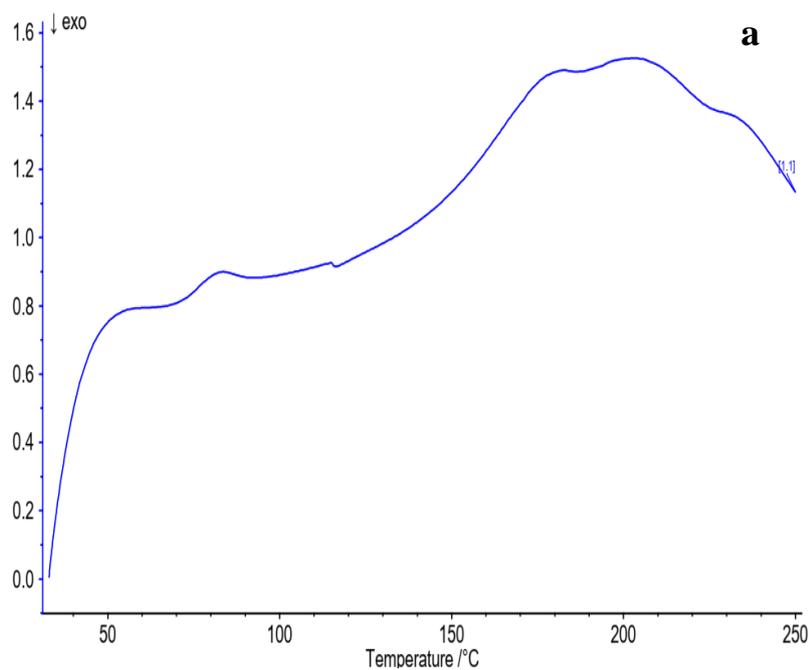
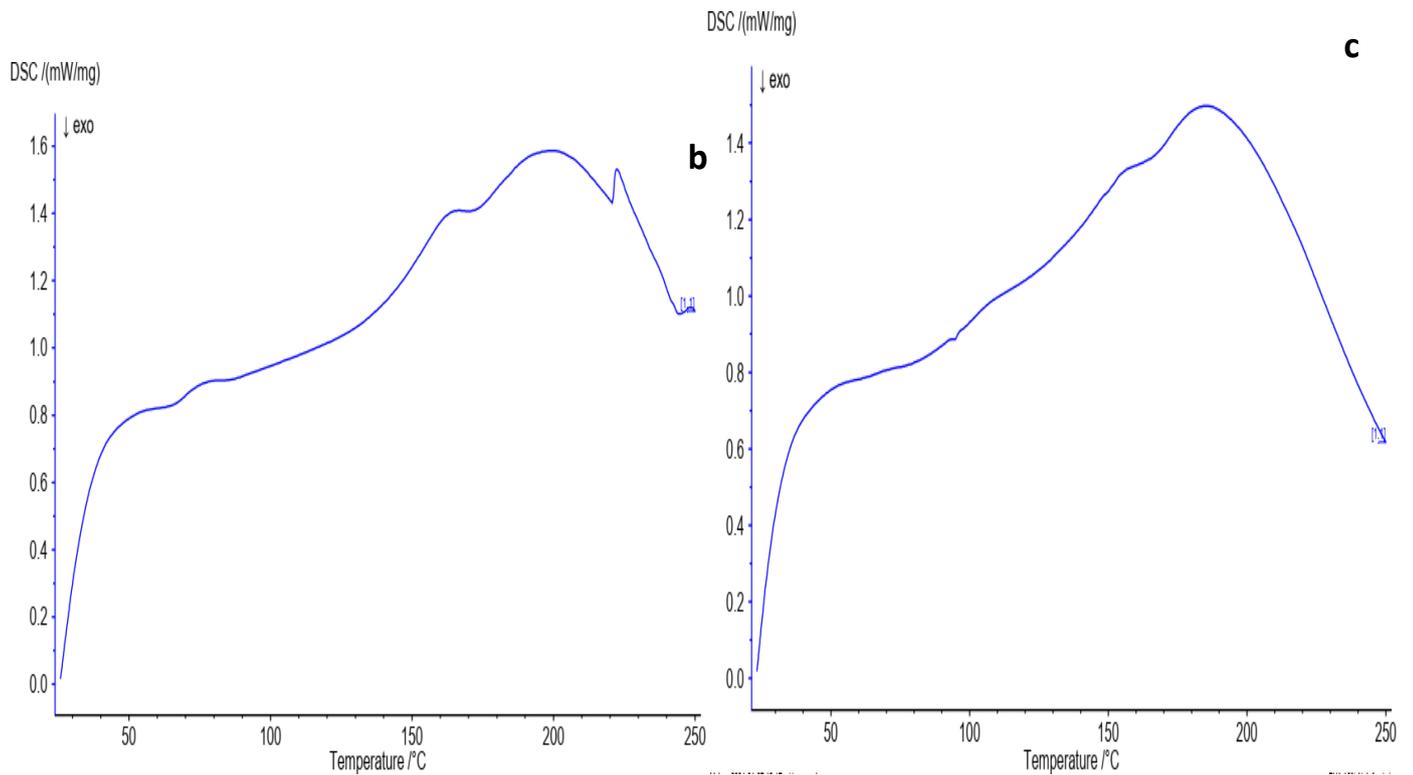


Figure IV.27 (a). Thermogrammes DSC des films PVA modifier par 20% de la gélatine.

Selon la figure IV.27.a, qui présente le thermogramme DSC des films composites à base de PVA mélangé avec 20% de la gélatine.

Le PVA-G absorbe une faible énergie à 84°C, provoquant un léger changement de comportement caractérisé par la transition vitreuse (Tg) de blende. Il est bien connu que le PVA et la gélatine possèdent des valeurs de Tg assez proches l'une de l'autre, tandis que les thermogrammes montre un seul pic de transition large, dont la valeur se situe entre les deux valeurs de Tg des deux polymères pur. Cela explique leurs compatibilités et confirme le comportement monophasé des mélanges. De plus, l'apparition d'un pic endothermique aux environ de 115°C est

attribuée à un changement de phase du copolymère PVA-G. Ce pic pourrait indiquer des réarrangements moléculaires dans la phase cristalline du PVA ou des changements structuraux significatifs dans le matériau. Des résultats similaires ont été obtenus par Mengwen et al [24] lorsqu'ils ont étudié les effets de la gélatine sur les propriétés du PVA, en particulier sa stabilité thermique et sa microstructure, afin d'évaluer son potentiel dans des applications biomédicales telles que l'ingénierie tissulaire. Les autres processus endothermiques apparaissant à des températures d'environ de 203°C correspondant à l'état de fusion du PVA.



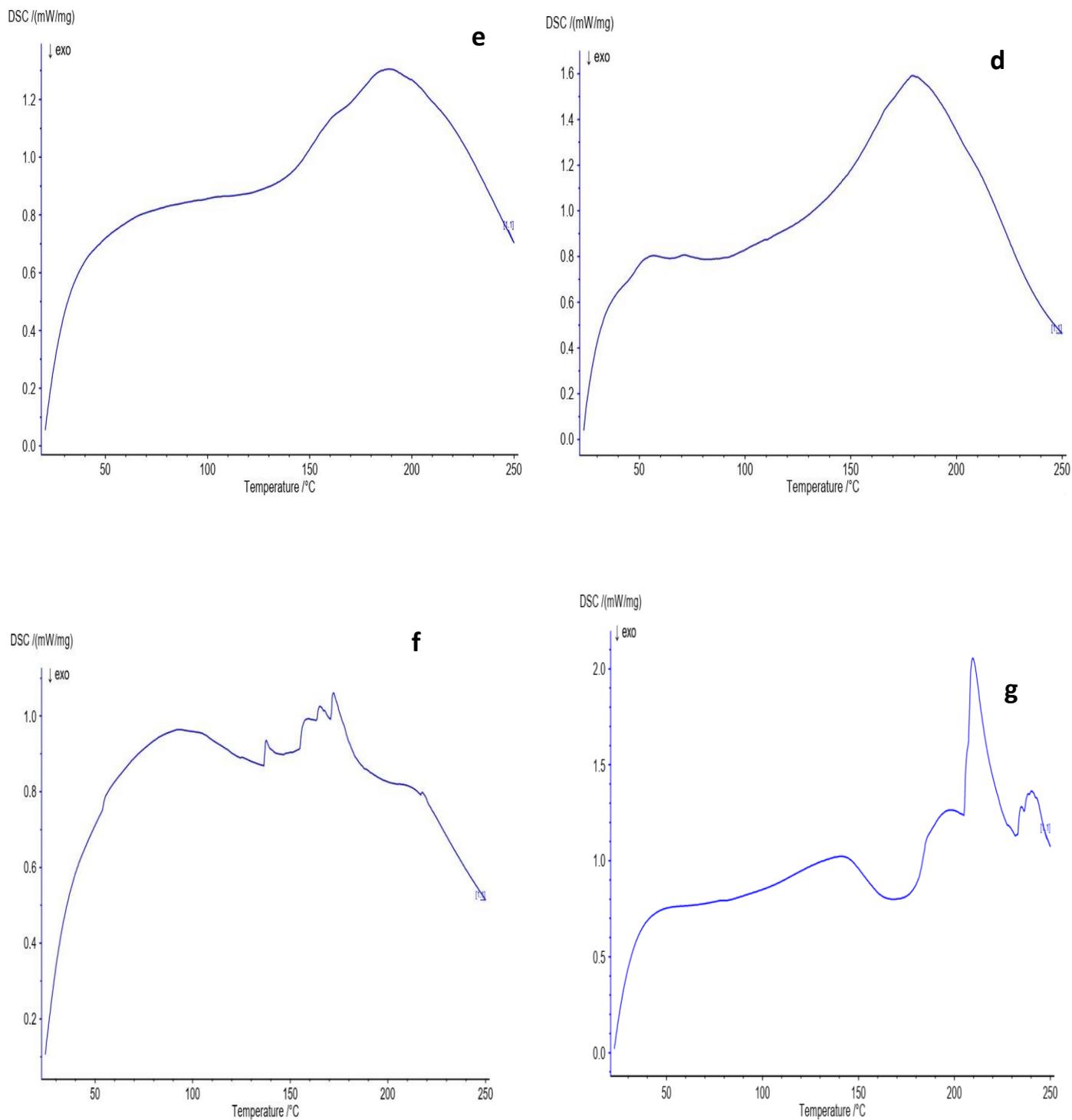


Figure IV.27 (b-g). Thermogrammes DSC des films PVA-G à différents pourcentages de PANi-OxM (b: 5%, c: 10%, d: 20%, e: 30%, f: 40%, g: 50%)

Tous les thermogrammes présentent un phénomène d'absorption endothermique très large situé entre 60 °C et 200°C caractérisé par un processus d'élimination des molécules d'eau et les impuretés présentes au sein du matériau. Ce type de transition est lié aux différents états thermodynamiques de l'eau. Selon les thermogrammes, on observe que la surface occupée par cette bande d'absorption est plus importante, en particulier dans les échantillons à forte teneur en PVA-G et décroît avec l'addition de différents taux de PANi-OxM. Cela indique que l'enthalpie de la déshydratation augmente avec l'augmentation de la fraction massique de PVA-G. Ce phénomène peut être expliqué de plusieurs façons. D'une part, en raison de la nature hydrophile du PVA-G, la structure chimique de ce copolymère possède de nombreux groupes hydroxyles (-OH) et des groupes amines (-NH₂) libres qui peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, favorisant ainsi une absorption importante de ces molécules. D'autre part, la présence de fortes interactions entre les molécules d'eau et les différents constituants du polymère contribue également à ce phénomène.

D'autres pics endothermiques ont été observés à différents points de température. Des faibles absorptions endothermiques entre 55°C et 75°C attribuées aux températures de transition vitreuse des échantillons à différents taux de PANi-OxM. Un pic intense indique une transition aiguë causée par un processus de fusion endothermique à 210°C. Cette valeur de température de fusion (T_m) est en accord avec celle trouvée par Raghad [25].

IV.3.6 Comportement des films composites sous l'effet de l'humidité :

Au cours de cette partie, nous allons examiner le comportement de différents films composites élaborés exposés à différentes conditions d'humidité et étudier la variation de la résistivité de chaque film en fonction de la teneur en humidité.

a. Les Films composites PVA-G@PANI-ZnO :*✓ Variation de la résistivité électrique des films en fonction de l'humidité :*

Nous avons étudié expérimentalement la réponse de chaque film composite de PVA-G@PANI-ZnO contenant différents pourcentages de nanoparticules de PANi-ZnO (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%) en fonction des différents taux d'humidité relative allant de 11% à 96% sous une température ambiante. Les résultats montrent que la résistivité électrique des films composites présente une variation inversement proportionnelle à l'humidité relative. La résistivité de tous les films présente une valeur maximale dans un milieu sec (RH = 11 %), tandis que pour les autres milieux, ces valeurs subissent des diminutions pour atteindre des valeurs minimales.

La variation de la résistivité électrique des films contenant de 5% et 10% en poids décroît d'une manière presque linéaire en fonction de la variation du taux d'humidité. Tandis que les films contenant 20%, 30%, 40% et 50% en poids de poudre conductrice PANi-ZnO présentent une diminution importante, traduisant une réponse non linéaire de la résistivité en fonction de l'humidité. Cette diminution montre une stabilité à des valeurs distinctes. Pour les films contenant 20% et 30% les valeurs de la résistivité électrique commencent à se stabiliser lorsque le taux d'humidité dépasse 75%. Alors que les films contenant 40% et 50% de PANi-ZnO montrent une stabilité dans la variation de résistivité électrique lorsque le RH dépasse 30%.

L'analyse comparative entre la nature du changement des valeurs de résistivité des films PVA-G dopés avec différents teneurs en PANi-ZnO permet de constater que la concentration en PANi-ZnO affecte la résistivité électrique globale des films et la sensibilité aux variations de la teneur en humidité.

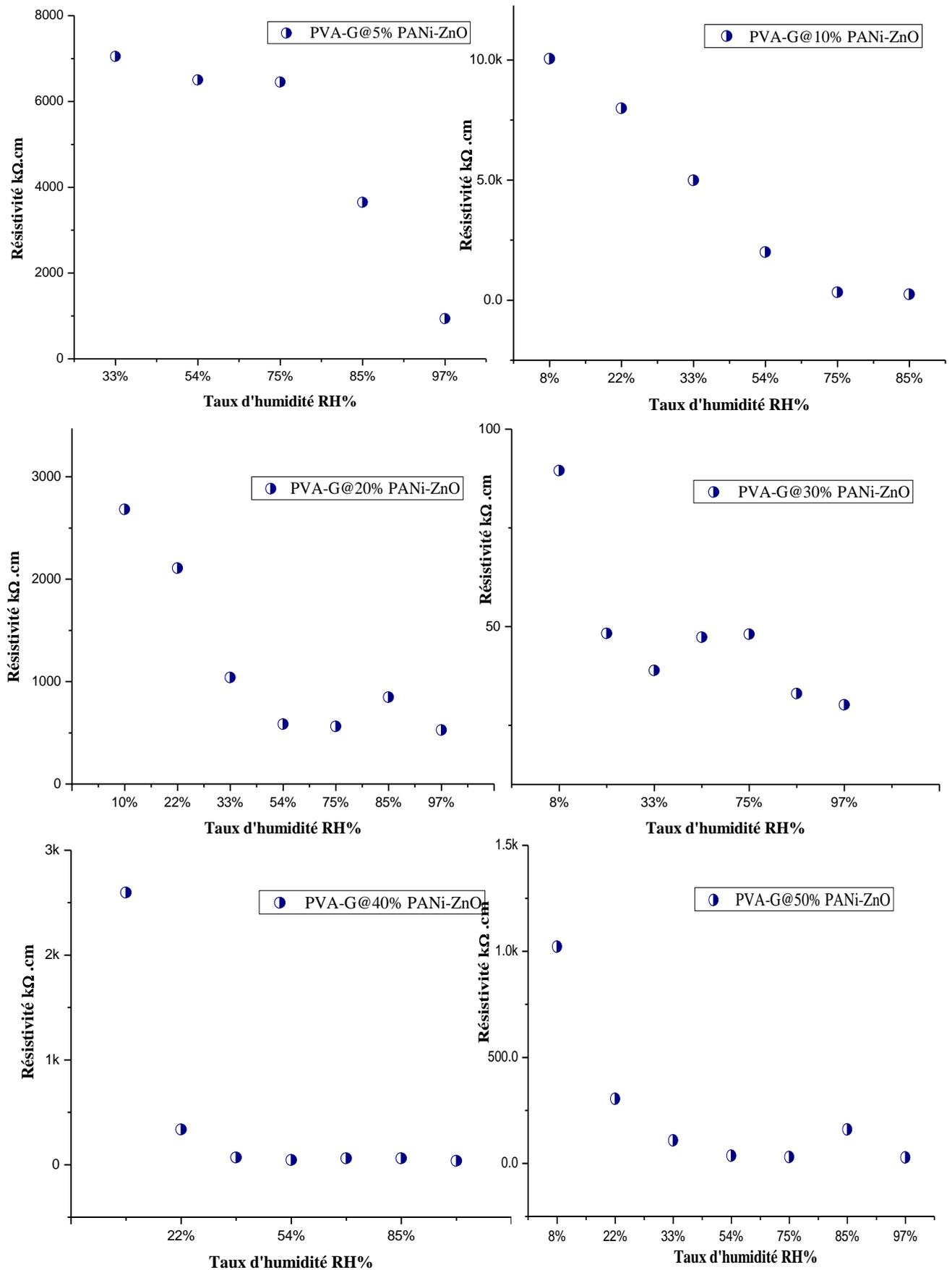


Figure IV.28. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-ZnO en fonction RH %

b. Les Films composites PVA-G@PANI-Fe₂O₃ :*✓ Variation de la résistivité électrique des films en fonction de l'humidité :*

Les films composites PVA-G@PANI-Fe₂O₃ contenant différents pourcentages de nanoparticules PANi-Fe₂O₃ (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %) ont été soumis à différents niveaux d'humidité relative allant de 11 % à 96 % sous des températures ambiantes. Selon les figures IV.29 (a-f) obtenus, on observe que la résistivité électrique des films composites varie inversement à l'humidité relative. Elle atteint sa valeur maximale dans un milieu sec (RH = 11 %), alors que dans les autres milieux, ces valeurs diminuent jusqu'à atteindre des valeurs minimales.

Pour des films contenant 5% et 10% de PANi-Fe₂O₃ aucune valeur n'est détectée dans la plage de RH < 30%, ce qui indique que les valeurs de la résistivité sont plus élevées et dépasse 60 MΩ cm. Cette dernière subit une diminution rapide dès que l'humidité dépasse un taux de 30%, Ces films sont donc particulièrement réactifs aux variations d'humidité dans cette gamme

Dans le cas des films contenant 20%, 30%,40% et 50% de PANi-Fe₂O₃, on observe une résistivité initiale relativement élevée à 10% d'humidité relative, avec des valeurs comprises entre 30 MΩ.cm et 50 MΩ.cm. Comme les autres films de 5% et 10% de PANi-Fe₂O₃, ces films présentent une diminution de la résistivité en réponse à une augmentation de l'humidité, mais cette diminution connaît une stabilité à des valeurs distinctes. On trouve les films contenant 20% et 50% de PANi-Fe₂O₃ la stabilité commence environ de RH = 54%, pour les échantillons contenant 30% de PANi-Fe₂O₃ la stabilité commence à RH = 33%. Tandis que les échantillons contenant 40% de PANi-Fe₂O₃ la résistivité montre une stabilité environ de RH= 85%.

En comparant la nature du changement dans les valeurs de la résistivité les films du PVA-G dopés par différents teneurs en PANi-Fe₂O₃. On constate que, la concentration en PANi-Fe₂O₃ affecte à la fois la résistivité globale des films, et la sensibilité à la variation en fonction du taux d'humidité. On trouve les films du PVA-G contenant 5% et 10% de PANi-Fe₂O₃ présente l'avantage de détecter des valeurs plus élevés de RH avec des variations significatives de leur résistivité, mais leurs inconvénients résident dans la faible détection des taux d'humidité inférieur à RH = 30%. De plus, les autres films présentent une forte sensibilité aux faible taux d'humidité relative, avec une certaine stabilité à une humidité relative élevée. Cette stabilité se traduit par l'état de saturation des films détecteurs par la vapeur d'eau.

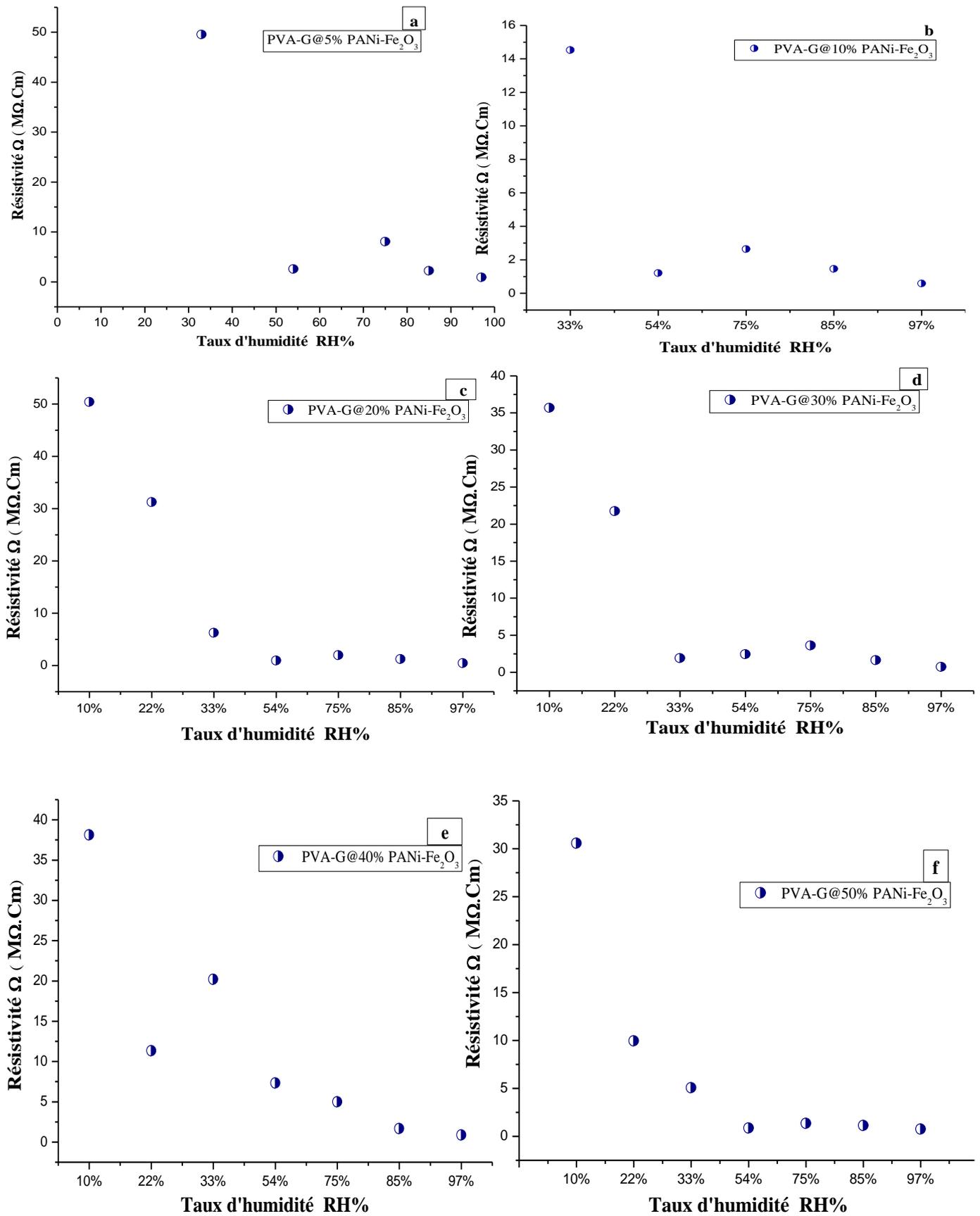


Figure IV.29. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-Fe₂O₃ en fonction RH %

c. Les Films composites PVA-G@PANI-TiO₂ :✓ Variation de la résistivité électrique des films en fonction de l'humidité :

La réponse de chacun des films composites PVA-G@ PANi-TiO₂ contenant différents pourcentages de nanoparticules PANi-TiO₂ (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %) à différents niveaux d'humidité relative allant de 11 % à 96 % à la température ambiante a été étudiée expérimentalement. Les figures IV.30 (a-f) montrent l'évolution de la résistivité électrique des films composites en fonction de l'humidité relative. Elle atteint sa valeur maximale dans un milieu sec RH = 11%, alors que dans les autres milieux, ces valeurs diminuent jusqu'à atteindre des valeurs minimales.

Dans le cas des films PVA-G contenant 5% de PANi-TiO₂, aucune valeur de résistivité électrique n'est détectée pour une humidité relative <30%, mais cette dernière montre une variation importante lorsque 30% <RH < 85%. Les films contenant 10% de PANi-TiO₂ présentent une stabilité au niveau des valeurs de la résistivité électrique à RH >30%, et aucune n'est détectée à RH <20%. Cependant, pour les films qui contiennent 20%, 30%, 40% et 50% de PANi-TiO₂ révèle un changement significatif de valeurs de la résistivité électrique dans une plage de RH < 30%, la résistivité de ces films reste relativement stable avec certaines fluctuations mineures lorsque RH >30%. Ces résultats nous permettent de supposer que tous ces films ont un degré de saturation en humidité au point que la capacité d'absorption de la vapeur d'eau n'a plus d'influence significative sur leur résistivité électrique.

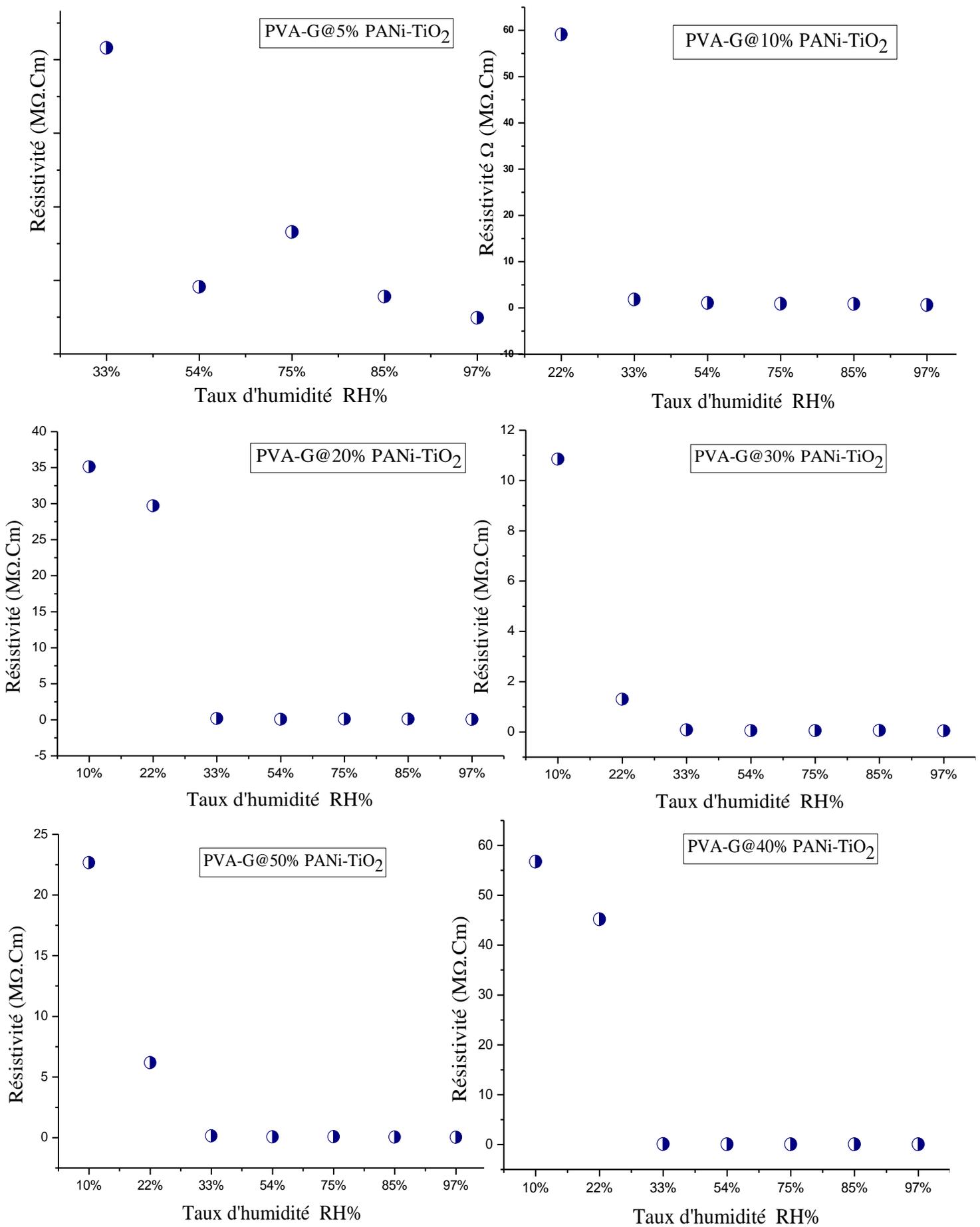


Figure IV.30. La variation de la résistivité électrique des films PVA-G@PANi-TiO₂ en fonction RH %

Références :

- [1] YAKUPHANOGLU, Fahrettin, BASARAN, Emrah, ŞENKAL, B. F., et al. Electrical and optical properties of an organic semiconductor based on polyaniline prepared by emulsion polymerization and fabrication of Ag/polyaniline/n-Si Schottky diode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no 34, p. 16908-16913.
- [2] PING, Zhao. In situ FTIR–attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base–acid transitions of polyaniline. Base–acid transition in the emeraldine form of polyaniline. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, vol. 92, no 17, p. 3063-3067.
- [3] ŠEDĚNKOVÁ, Ivana, TRCHOVÁ, Miroslava, et STEJSKAL, Jaroslav. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water–FTIR and Raman spectroscopic studies. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, vol. 93, no 12, p. 2147-2157.
- [4] ESKIZEYBEK, Volkan, SARI, Fahriye, GÜLCE, Handan, et al. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 119, p. 197-206.
- [5] SOMANI, Prakash R., MARIMUTHU, R., MULIK, U. P., et al. High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites. *Synthetic Metals*, 1999, vol. 106, no 1, p. 45-52.
- [6] NIU, Zhongwei, YANG, Zhenzhong, HU, Zhibing, et al. Polyaniline–silica composite conductive capsules and hollow spheres. *Advanced Functional Materials*, 2003, vol. 13, no 12, p. 949-954.
- [7] HE, Yongjun. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers. *Applied surface science*, 2005, vol. 249, no 1-4, p. 1-6.
- [8] PATIL, S. L., PAWAR, S. G., CHOUGULE, M. A., et al. Structural, morphological, optical, and electrical properties of PANi-ZnO nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials*, 2012, vol. 61, no 11, p. 809-820.
- [9] SENAPATI, Asim et CHAKRABORTY, Amit K. Flowerlike Fe₂O₃–polyaniline nanocomposite as electrode for supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, vol. 32, no 23, p. 27794-27800.

- [10] YAN, Jun, WEI, Tong, FAN, Zhuangjun, et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, no 9, p. 3041-3045.
- [11] SHI, Li, WANG, Xin, LU, Lude, et al. Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution. *Synthetic Metals*, 2009, vol. 159, no 23-24, p. 2525-2529.
- [12] MOSTAFAEI, Amir et ZOLRIASATEIN, Ashkan. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in natural science: Materials International*, 2012, vol. 22, no 4, p. 273-280.
- [13] FANG, F. F., SUNG, J. H., et CHOI, H. J. Shear stress and dielectric characteristics of polyaniline/TiO₂ composite-based electrorheological fluid. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2006, vol. 45, no 5, p. 923-932.
- [14] LI, Jianpeng, QIU, Si, LIU, Bifu, et al. Strong interaction between polyaniline and carbon fibers for flexible supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 483, p. 229219.
- [15] HUYEN, Duong Ngoc, TUNG, Nguyen Trong, THIEN, Nguyen Duc, et al. Effect of TiO₂ on the gas sensing features of TiO₂/PANi nanocomposites. *Sensors*, 2011, vol. 11, no 2, p. 1924-1931.
- [16] JUMAT, Nur Aziera, WAI, Phang Sook, CHING, Juan Joon, et al. Synthesis of polyaniline-TiO₂ nanocomposites and their application in photocatalytic degradation. *Polymers and polymer composites*, 2017, vol. 25, no 7, p. 507-514.
- [17] BASHIR, T., SHAKOOR, A., AHMAD, E., et al. Structural, morphological, and electrical properties of polyaniline-Fe₂O₃ nanocomposites. *Polymer Science Series B*, 2015, vol. 57, p. 257-263.
- [18] PAWDE, S. M. et DESHMUKH, Kalim. Characterization of polyvinyl alcohol/gelatin blend hydrogel films for biomedical applications. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 109, no 5, p. 3431-3437.
- [19] Labus, Karolina, Radosinski, Lukasz, et Kotowski, Piotr. Functional properties of two-component hydrogel systems based on gelatin and polyvinyl alcohol—experimental studies supported by computational analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, vol. 22, no 18, p. 9909.
- [20] Abdelhamied, M. M., Abdelreheem, A. M., et Atta, Ali. Influence of ion beam and silver nanoparticles on dielectric properties of flexible PVA/PANI polymer composite films. *Plastics, Rubber and Composites*, 2022, vol. 51, no 1, p. 1-12.

- [21] Hodge, R. M., Edward, Graham H., et Simon, George P. Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films. *Polymer*, 1996, vol. 37, no 8, p. 1371-1376.
- [22] Swaruparani, H., BASA VARAJA, S., BASAVARAJA, C., et al. A new approach to soluble polyaniline and its copolymers with toluidines. *Journal of applied polymer science*, 2010, vol. 117, no 3, p. 1350-1360.
- [23] HONMUTE, Siindhu, GANACHARI, Sharanabasava V., BHAT, Ravishankar, et al. Studies on polyaniline-polyvinyl alcohol (PANI-PVA) interpenetrating polymer network (IPN) thin films. *International Journal of Science Research*, 2012, vol. 1, no 2, p. 102-106.
- [24] SUN, Mengwen, WANG, Yajuan, YAO, Lihui, et al. Fabrication and characterization of gelatin/polyvinyl alcohol composite scaffold. *Polymers*, 2022, vol. 14, no 7, p. 1400.
- [25] Raghad Subhi Abbas, AL-khafaji. Synthesis of blend polymer (PVA/PANI)/Copper (I) oxide nanocomposite: thermal analysis and UV-Vis spectra specifications. *Iraqi Journal of Science*, 2021, p. 3888-3900.

Conclusion Générale:

Dans cette étude, nous avons développé et caractérisé des films composites à base de polymères électroactifs pour la détection de l'humidité. Pour ce faire, différentes techniques de préparation ont été employées. La polymérisation in-situ a été employée pour incorporer et fixer des nanoparticules d'oxydes métalliques au sein de la polyaniline (PANi), avec pour objectif d'améliorer ses propriétés électriques. Les nanocomposites obtenus ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques afin d'étudier leur structure, de confirmer la formation des groupements désirés, ainsi que pour évaluer leur conductivité électrique. Par ailleurs, la méthode de mélange en solution a été utilisée pour préparer la matrice biocomposite, composée de polyvinyle alcool (PVA) modifié par la gélatine à différents pourcentages. Les composites obtenus ont été soumis à des tests mécaniques. Ces deux composites ont ensuite été combinés pour créer des films sensibles à la variation de l'humidité, qui ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques, mécaniques et thermiques, et ont été testés pour leur capacité à détecter l'humidité.

Les caractérisations structurales et morphologiques des nanocomposites à base de polyaniline (PANi) ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), de la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse par spectroscopie FT-IR a confirmé la synthèse de la polyaniline ainsi que la formation réussie des nanocomposites PANi-OxM, par l'interaction qui s'est produite entre le PANi et les nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃) révélée par l'apparition des pics caractéristiques. De plus, les diagrammes DRX ont montré une augmentation significative de la taille des cristallites avec l'accroissement de la teneur en Oxydes métalliques (OxM). Conformément à l'étude par imagerie MEB, la forme de la structure des composites varie en fonction de la quantité d'oxydes métalliques présente, influençant ainsi la texture et l'apparence des nanocomposites. Il est intéressant de noter que les résultats structurels du processus de synthèse ont montré une gamme variée de formes pour les nanocomposites obtenus. L'analyse électrique de ces matériaux a démontré que la présence d'oxydes métalliques affecte considérablement la conductivité électrique du PANi. La conductivité électrique varie proportionnellement à la teneur en oxyde de zinc (ZnO) et atteint une valeur maximale de 1.58 S.m⁻¹ avec 5% de ZnO, dans le cas de dioxyde de titane (TiO₂) la variation de la conductivité se stabilise à 3% de TiO₂ avec une valeur maximale de 1.34 S.m⁻¹, tandis qu'une teneur de 3% en oxyde ferrique (Fe₂O₃) atteint une conductivité maximale égale 1.23 S.m⁻¹.

Concernant la matrice PVA-G, l'analyse FT-IR a révélé la formation de nouveaux groupements ester dans la structure, indiquant une réaction d'estérification réussie et la formation d'interactions chimiques entre les groupes hydroxyle du PVA et les groupes carboxyles présents dans la gélatine. Cela a conduit à la création d'un composite homogène, intégrant de manière uniforme les propriétés des deux polymères. Les analyses mécaniques de traction et de dureté ont montré l'effet de la gélatine sur le PVA, en mettant en évidence des variations du module de Young et de l'allongement à la rupture pour la matrice PVA-G. Notamment, l'échantillon contenant 20% de gélatine a présenté les meilleures propriétés mécaniques et une flexibilité optimale, ce qui en fait un choix préféré pour notre application.

Pour les films composites PVA-G@PANi-OxM élaborés, L'analyse par FT-IR fait apparaître des pics indiquant la présence de PVA et de PANi, ce qui est confirmé par le test Uv-Visible. L'analyse DRX a également révélé que l'ajout de la poudre PANi-OxM au PVA-G provoque une augmentation de la cristallinité des échantillons PVA-G@PANi-OxM, proportionnelle à la teneur en PANi-OxM. Les analyses mécaniques de traction et de dureté traduisent l'effet de la présence de la poudre conductrice de PANi-OxM sur les propriétés mécaniques du PVA-G, indiquant des variations du module d'Young et de l'allongement à la rupture. Les échantillons contenant 10% et 50% de la poudre de PANi-OxM ont montré un comportement ductile remarquable, avec un allongement à la rupture de 150% et 156 respectivement.

Le comportement des films composites a été étudié sous différents niveaux d'humidité relative (RH), allant de 11% à 97 %. Les résultats expérimentaux ont montré que la résistivité électrique des films diminuait de manière significative avec l'augmentation de l'humidité, en raison de l'adsorption de molécules d'eau, qui améliore la conductivité ionique. En comparant la réponse à l'humidité des différents composites, on constate que le composite PVA-G@5%PANi-TiO₂ présente des variations significatives de résistivité lorsque $33\% < RH < 97\%$. Pour le composite PVA-G@40%PANi-Fe₂O₃, des variations significatives de résistivité sont observées dans la plage $10\% < RH < 97\%$. Enfin, les composites PVA-G@PANi-ZnO, avec des teneurs de 5 %, 10 %, 20 % et 30 % de PANi-ZnO, présentent des variations marquées de la résistivité dans la plage $10\% < RH < 97\%$. On peut donc en déduire que le type d'oxyde métallique utilisé a un impact significatif sur la capacité des composites à détecter l'humidité, ce qui fait de ces matériaux des candidats prometteurs pour des applications dans le domaine de la détection de l'humidité.