



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

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

Soutenu le 06/07/2023

**Réalisée par :**

- ✓ MAKSEM Manel
- ✓ BAZINE Imene
- ✓ MENADI Hasna

**Encadrée par :** Dr .KRID Ferial

Année Universitaire 2022-2023

## **Remerciement**

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

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

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

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

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



**Dédicace**

*Que ce travail témoigne de mes respects :  
A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien  
moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est  
toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te  
protégé, à toi mon père. A la lumière de mes jours, la  
source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et  
mon bonheur, maman que j'adore. Aux personnes dont  
j'ai bien aimé la présence dans ce jour, A mes chère  
frère et mes chère sœur et leur enfants mes plus chères  
au monde que j'aime énormément. A la famille  
MAKSEM Ils vont trouver ici l'expression de mes  
sentiments de respect et de reconnaissance pour le  
soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.*

*Manel*





*Dédicace*



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que Ce travail est dédié tout d'abord A mes très chers parents A mes chers frères A mes chers sœurs  
A tous les membres de ma famille BAZINE A notre Encadrant . A tous mes amis sans exception présents ou absents mais présents dans le cœur et l'esprit.

*Imene*



## Dédicace

A mes Très chers Parents Je dédie ce mémoire à mes parents parents, pour l'amour Qu'ils m' ont toujours donné, leurs encouragements et Toute l'aide qu'ils m' ont apportée durant mes études. Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon Respect, mon considération, et mon Amour pour les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon instruction et mon bien-être. Trouvez ici, chère mère Hafsa et cher père Houcin , dans ce Modeste travail, le fruit de votre de dévouements et de Sacrifices ainsi que l'expression de mon gratitude et de Mon profond amour. Puisse Dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et Longue vie afin que je puisse un jour combler de joie Leurs vieux jours. A ma chère sœur Hanane et chères frères Houssemeddine et Mohamed Al Amine qui ma toujours aider dans les moments difficiles et qui me remontent le moral quand je me fatigue. A mes amies et camarades sans exception A toutes les personnes qui ont participé, de loin ou de près, à la réalisation du présent travail. **HASNA**



## **Table des matières**

### **Remerciements**

### **Dédicace**

<b>Liste des figures</b> .....	I
<b>Liste des Tableaux</b> .....	III
<b>Liste des abréviations</b> .....	IV
<b>Résumé</b> .....	V
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralité sur les polymères conducteurs</b> .....	1
I.1 Histoire sur les polymères conducteurs .....	3
I.2 Définition des polymères.....	4
I.3 La structure des polymères conducteurs.....	5
I.3.1 Structure chimique .....	5
I.3.1 Structure électronique .....	6
I.4 Généralités sur les polymères conducteurs électroniques .....	8
I.4.1 Les types des polymères conducteurs .....	9
I.4.1.1 Polymères conducteurs électroniques .....	9
I.4.1.2 Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) .....	9
I.4.1.3 Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) .....	10
I.4.1.4 Polymères conducteurs ioniques .....	10
I.5 Classification des matériaux par conductivité .....	10
I.6 Classification des polymères conducteurs .....	11
I.7 Le dopage .....	12

I.7.1 Principe .....	12
I.7.2 Dopage chimique .....	13
I.7.3 Dopage électrochimique .....	13
<b>Chapitre II : Synthèse de la polyaniline.....</b>	<b>14</b>
II.1 Historique .....	14
II.2 Généralités.....	15
II.3 Synthèse de PANI .....	16
II.3.1 Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction.....	16
II.3.2 Synthèse électrochimique .....	19
II.4 Mécanisme de polymérisation de polyaniline .....	19
II.5 Les propriétés de polyaniline .....	22
II.6 Quelques applications industrielles de la polyaniline .....	22
<b>Chapitre III : Généralité sur les matériaux composites .....</b>	<b>23</b>
III.1 Généralité sur les matériaux composites.....	23
III.2 Définition d'un matériau composite .....	23
III.3 Les constituants.....	24
III.3.1 Le renfort.....	25
III.3.2 La matrice.....	25
III.3.3 Les charges .....	27
III.3.3.1 Classification des charges .....	28
III.3.3.1.1 Les charges organiques.....	28
III.3.3.1.2 Charges naturelles.....	31
III.4 Le cacaoyer .....	31
III.4.1 Description Générale du Cacaoyer.....	31
III.4.2 Composition chimique de cacao .....	32

III.5 Pin d'Alep .....	33
III.5.1 Description Pinus halepensis Mill .....	33
III.5.2 Composition chimique .....	34
<b>Chapitre IV : Matériaux et technique.....</b>	<b>35</b>
IV.1 Introduction.....	35
IV.2 Matériaux .....	35
IV .2 .1 Monomère utilisé .....	35
IV .2.2 Sels supports (oxydants) .....	35
IV.2.3 solvant .....	35
IV.3 Synthèse et Préparation de la charge .....	35
IV.3.1 Expérience N°1.....	35
IV.3.2 Réaction de synthèse PANI.....	36
IV.3.3 Filtration.....	38
IV.3.4 Séchage .....	38
IV.3.5 Expérience N°2 .....	39
IV.4 Technique de caractérisation .....	39
IV.4.1 La conductivité.....	40
IV.4.2 Ultraviolet-visible (UV).....	41
IV.4.3 La densité .....	43
<b>Chapitre V : Résultats et discussion.....</b>	<b>45</b>
V.1 Synthèse de polyaniline .....	45
V.2. Calcule le rendement de polyaniline .....	46
V.3. Caractérisation électrique (conductivité) .....	47
V.4 Caractérisation de l'Ultraviolet-visible (UV) .....	49
V.5 Caractérisation de la densité .....	52

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>53</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>54</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>60</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Structure électronique des polymères organique conducteurs .....	4
<b>Figure I.2:</b> Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques .....	4
<b>Figure I.3:</b> Exemples de polymères conducteurs $\pi$ -conjugués à l'état neutre. ....	5
<b>Figure I.4:</b> Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.....	5
<b>Figure I.5:</b> Représentation des orbitales $\pi$ et $\sigma$ de la molécule d'éthylène . ....	6
<b>Figure I.6:</b> Structure de bandes des polymères semi-conducteurs.....	7
<b>Figure I.7 :</b> Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants	8
<b>Figure I.8:</b> Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux .....	11
<b>Figure I.9:</b> Exemples de polymères conducteurs.....	12
<b>Figure II.1 :</b> Structures chimiques des différentes formes de polyaniline.....	15
<b>Figure II.2 :</b> structures de polyanilinen+m = 1, x = degré de polymérisation.....	16
<b>Figure II.3:</b> Formation du cation radical de l'aniline .....	20
<b>Figure II.4 :</b> Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	20
<b>Figure II.5:</b> Couplage de deux cations-radicaux. ....	20
<b>Figure II.6:</b> Propagation de la chaîne polymère de polyaniline. ....	21
<b>Figure II.7 :</b> Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline. ....	21
<b>Figure II.8 :</b> Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.....	21
<b>Figure III.1:</b> Compostion d'un matériau composite.....	24
<b>Figure III.2:</b> Matériau composite .....	24
<b>Figure III.3:</b> Types de renfort.....	25
<b>Figure III.4:</b> Différentes familles de matrice.....	26
<b>Figure III.5 :</b> l'arbre de cacaoyer.....	32
<b>Figure III.6:</b> Fruits et graines .....	32
<b>Figure III.7:</b> photographies de l'arbre de Pinus halepensis (a), des cônes (b), des aiguilles (c), des graines (d). ....	33
<b>Figure IV.1:</b> Processus de synthèse de polyaniline. ....	36
<b>Figure IV.2 :</b> Montage de synthèse de poly aniline.....	37
<b>Figure IV.3:</b> Polyaniline après changement de couleur (vert foncé). ....	37



<b>Figure IV.4:</b> Filtration sous vide.....	38
<b>Figure IV.5:</b> Polyaniline après le séchage. ....	38
<b>Figure IV.6:</b> Processus de synthèse de polyaniline avec la charge. ....	38
<b>Figure IV.7:</b> Les solutions de (polyaniline + la charge) dans l'eau distillée. ....	39
<b>Figure IV.8:</b> La conductimètre. ....	41
<b>Figure IV.9:</b> UV-VIS Spectrophotomètre. ....	42
<b>Figure IV.10:</b> Pycnomètre .....	44
<b>Figure V.1:</b> mécanisme de polycondensation de l'aniline avec persulfate d'ammonium. ....	45
<b>Figure V.2:</b> Pourcentage de rendement(le pin). ....	46
<b>Figure V.3:</b> Pourcentage de rendement (cacao). ....	47
<b>Figure V.4:</b> Evaluation de la conductivité en fonction de la charge ajoutée (le pin). ....	48
<b>Figure V.5 :</b> Evaluation de la conductivité en fonction de la charge ajoutée(cacao) .....	49
<b>Figure V.6:</b> Représente la variation de l'Abs des solutions de polyniline en fonction de C (le pin). ....	51
<b>Figure V.7:</b> Représente la variation de l'Abs des solutions de polyaniline en fonction de C (cacao). ....	51
<b>Figure V.8 :</b> La variation d'absorbance de polyaniline non dopé .....	60
<b>Figure V.9 :</b> Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 3 PPC et 4.3PPC (le pin). ....	60
<b>Figure V.10:</b> Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 4.3 PPC et 6.4 PPC (Le pin). ...	60
<b>Figure V.11:</b> La variation d'absorbance de polyaniline dopé 43 PPC (Le pin). ....	61
<b>Figure V.12 :</b> Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 3 PPC et 4.3 PPC (cacao). ....	61
<b>Figure V.13 :</b> Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 3 PPC et 6.4 PPC (cacao). ....	61
<b>Figure V.14:</b> La variation d'absorbance de polyaniline dopé 43 PPC (cacao). ....	62

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1:</b> la conductivité de quelques polymères conducteurs .....	9
<b>Tableau II.1:</b> Oxydants généralement utilisés et leurs potentiels d'oxydation .....	17
<b>Tableau V.1:</b> les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (Le pin).....	46
<b>Tableau V.2:</b> les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (cacao). .....	46
<b>Tableau V.3:</b> les valeurs de la conductivité en fonction de la charge ajoutée (Le pin). .....	48
<b>Tableau V.4:</b> les valeurs de la conductivité en fonction de la charge ajoutée (Cacao). .....	48
<b>Tableau V.5:</b> Les valeurs du $\lambda$ et Abs en fonction de la charge ajouté (le pin ) .....	49
<b>Tableau V.6:</b> Les valeurs du $\lambda$ et Abs en fonction de la charge ajouté (cacao ).....	50
<b>Tableau V.7:</b> Les variations de l'absorbance A en fonction de sa concentration C (le pin) .....	50
<b>Tableau V.8:</b> Les variations de l'absorbance A en fonction de sa concentration C(cacao).....	50
<b>Tableau V.9:</b> Les valeurs de la densité en fonction de la charge ajoutée (Le pin). .....	52
<b>Tableau V.10 :</b> Les valeurs de la densité en fonction de la charge ajoutée (Cacao). .....	52



## **Liste des abréviations**

**EB** :Emeraldine base

**LEB** : Leucoéméraldine base

**N** : Négatif

**P** : Positif

**PANI** : Polyaniline

**PB** : Pernigraniline base

**PCE** : Polymères conducteurs extrinsèques

**PCI** : Polymères conducteurs intrinsèques

**PD** :Polydispersité

**PF** : poly furanne

**Ppy** :Polypyrrole

**PPV** :polyparaphénylène vinylite

**PTH** : poly thiophènes

**PVC** : polychlorure de vinyle

**THF** :Tétrahydrofurane

## **Résumé**

L'objectif de ce travail est de synthétiser un polymère semi-conducteur et d'évaluer ses caractéristiques électriques et mécaniques, telles que la conductivité, la densité. Nous avons effectué une vérification pour étudier l'effet de l'ajout de charges sur les propriétés électriques et mécaniques du produit, afin de déterminer les conditions optimales pour obtenir les meilleures propriétés. Les résultats montrent que l'addition de charges a un effet positif sur la conductivité de notre polymère.

**Mots clés :** polyaniline ; poudre du pin ; poudre de cacaoyer ; synthèse ; conductivité

## **ملخص**

الهدف من هذا العمل هو توليف بوليمر شبه موصل وتقييم الخصائص الكهربائية والميكانيكية له، مثل التوصيلية والكثافة . قمنا بإجراء التحقق لدراسة تأثير إضافة المواد المشحونة على الخصائص الكهربائية والميكانيكية للمنتج، بهدف تحديد الظروف المثلى للحصول على أفضل الخصائص. تُظهر النتائج أن إضافة المواد المشحونة لها تأثير إيجابي على توصيلية بوليمرنا.  
**الكلمات الرئيسية:** البوليانيلين ؛ مسحوق الصنوبر ؛ مسحوق الكاكاو ؛ تخليق ؛ التوصيلية

## **Abstract**

The objective of this work is to synthesize a semiconductor polymer and evaluate its electrical and mechanical characteristics, such as conductivity, density. We conducted an investigation to study the effect of adding fillers on the electrical and mechanical properties of the product, in order to determine the optimal conditions for obtaining the best properties. The results show that the addition of fillers has a positive effect on the conductivity of our polymer.

**Keywords:** polyaniline; pine powder; cacao powder; synthesis; conductivity



# *Introduction générale*

## Introduction générale

Depuis les travaux d'A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa à l'Université de Pennsylvanie [1][2] En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [3]. En raison de cette découverte ils ont été recomposés du prix Nobel de Chimie en 2000. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline occupe une place importante grâce à sa conductivité électrique élevée et sa facilité de synthèse. En 1910, Green et Woodhead effectuent la synthèse de la polyaniline [4]. Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [5].

Les polymères conducteurs ont des propriétés électriques et optiques exceptionnelles Intéressant semblable aux métaux ou aux semi-conducteurs. Ces matériaux font encore Aujourd'hui, de nombreux sujets de recherche sont au niveau de base et leur niveau applications potentielles. Souples, faciles à fabriquer et peu coûteux, ils sont susceptibles d'être Applicable à certains domaines de la microélectronique, par exemple la fabrication capteur. Parmi ces matériaux, la polyaniline (PANI) est sans doute la plus utilisée et la plus concernée. Prometteur car facile à élaborer.

Un grand nombre de mélanges à base des polymères conducteurs ont été étudiés ces dernières années. Depuis, l'élaboration de polymère conducteur à base de polyaniline (PANI) est intensivement étudiée, grâce à son rendement de synthèse qui est élevé, sa conductivité électrique contrôlable, son comportement électrochimique, et une bonne stabilité thermique et chimique. La polyaniline peut être obtenue aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à une échelle industrielle car le polymère est déposé sur un substrat conducteur, ce qui ne peut être réalisé que sur un substrat de petite taille. En revanche, la synthèse chimique conduit à un polymère sous forme de poudre, ce qui permet une mise en œuvre dans des électrodes de grandes tailles et rend plus simple le passage à l'échelle industrielle [6].

Les travaux développés dans ce mémoire se sont focalisés à l'effet des additifs sur les propriétés d'un polymère semi-conducteur à base de polyaniline -synthèse et caractérisation

Cette mémoire comporte de cinq chapitres déclinés comme suit :

**Le premier chapitre** montre la définition des polymères conducteurs et leurs types et classification des polymères conducteurs, les méthodes de dopage.

**Le deuxième chapitre** présente la polyaniline et sa notion théorique et sa réaction et son application.

**Le troisième chapitre** est consacré pour une généralité sur les matériaux composites. Nous avons parlés de leurs composants, des charges naturelles généralement et le pin d'Alep et cacaoyer en particulier. Ainsi que les différents types et les applications des matériaux composites.

**Le quatrième chapitre** présente la préparation des solutions et l'opération de synthèse et les définitions des techniques de caractérisation.

**Le cinquième chapitre** les résultats obtenus sont exposé .La conclusion générale montre tous l'intérêt de notre travail et les but et objectifs atteints.

*Chapitre I : Généralité sur  
les polymères conducteurs*

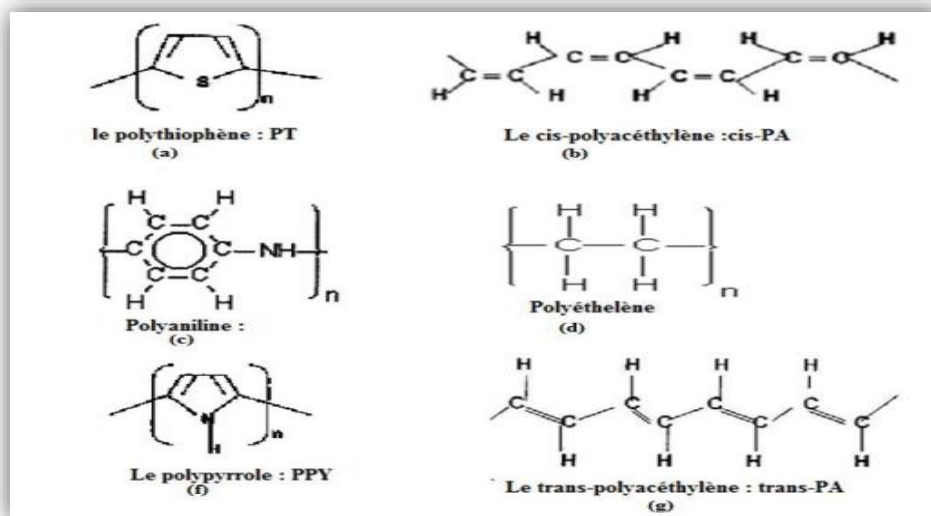
## I.1 Histoire sur les polymères conducteurs

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. À travers son histoire, l'homme a toujours utilisé les macromolécules, principalement sous leur forme naturelle, tels que le bois, les peaux et les fibres textiles. On les retrouve aussi sous différentes formes qui vont des emballages plastiques (le polyéthylène aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) et le nylon. A côté de ces polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi prometteuse [7] :

Les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons (par exemple le polyacétylène (Figure I.1 .b) et en noyaux aromatiques la polyaniline (Figure. I.2.c). Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte de polymère de soufre [-S=N-) X] qui présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal (103 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (figure. I.1.b) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteurs.

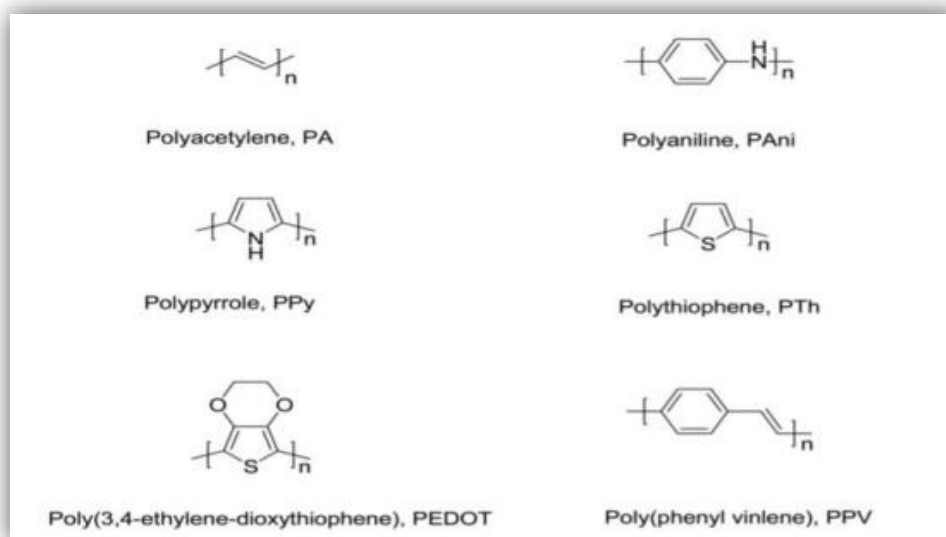
En 1979 Diaz et ses collaborateurs ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole d'une grande conductivité (100 S.cm<sup>-1</sup>). En 1982 Tourillon et Garnier ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de poly thiophènes (PTH), de poly furanne (PFU), ou de polypyrrole (PPY). Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.



**Figure I.1:** Structure électronique des polymères organique conducteurs. [7]

## I.2 Définition des polymères

Le terme « polymère conducteur » est un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [8]



**Figure I.2:** Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques.[8]

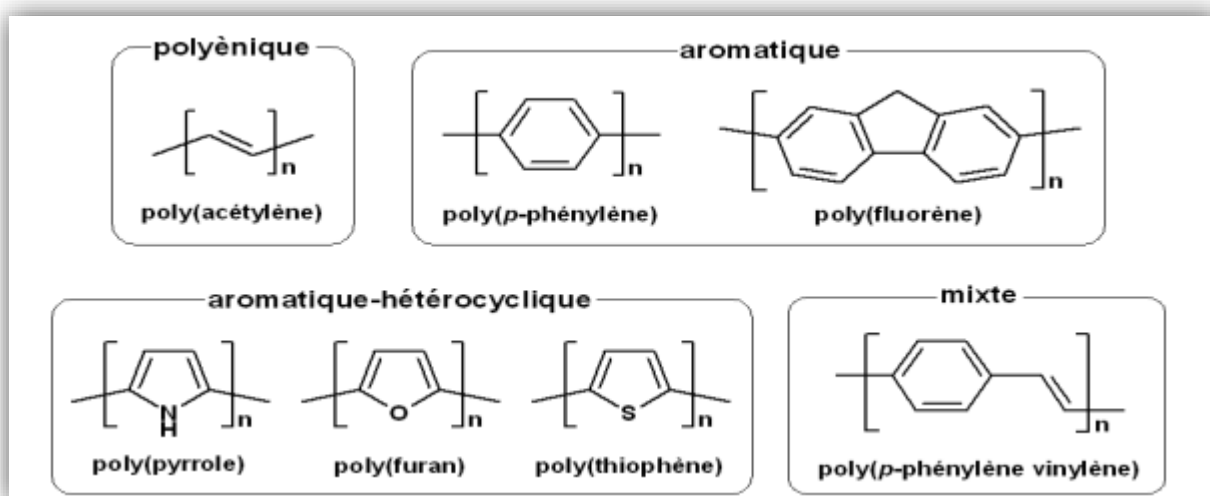
## I.3 La structure des polymères conducteurs

### I.3.1 Structure chimique

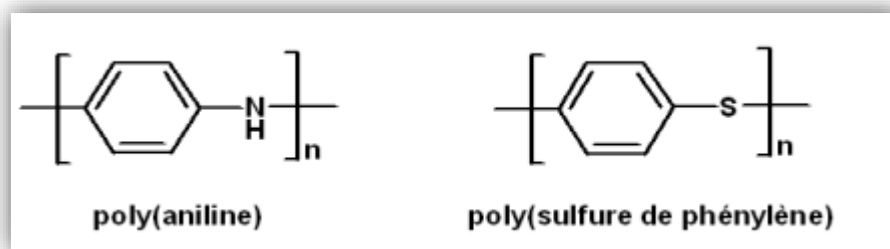
Les polymères conjugués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- ❖ Systèmes polyèniques, comme le polyacétylène ;
- ❖ Systèmes aromatiques, comme le pol (p-phénylène) ;
- ❖ Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène) ;
- ❖ Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane ;
- ❖ Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués :



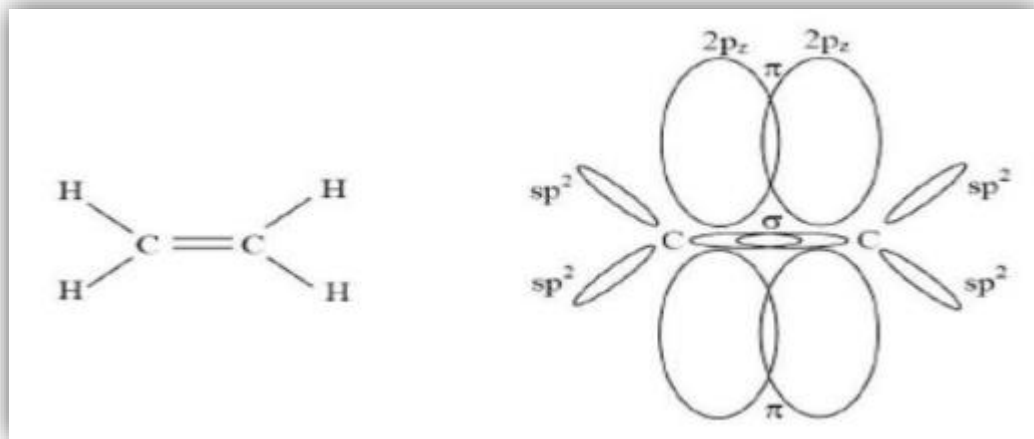
**Figure I.3:** Exemples de polymères conducteurs  $\pi$ -conjugués à l'état neutre. [7]



**Figure I.4:** Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale. [7]

Le caractère conducteur (ou semi-conducteur) d'un polymère est dû à la présence d'un système conjugué c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

Le recouvrement de deux orbitales atomiques Pz de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ) (Figure.I.5). Les doubles liaisons (liaisons  $\pi$ ) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.



**Figure I.5:** Représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.[7]

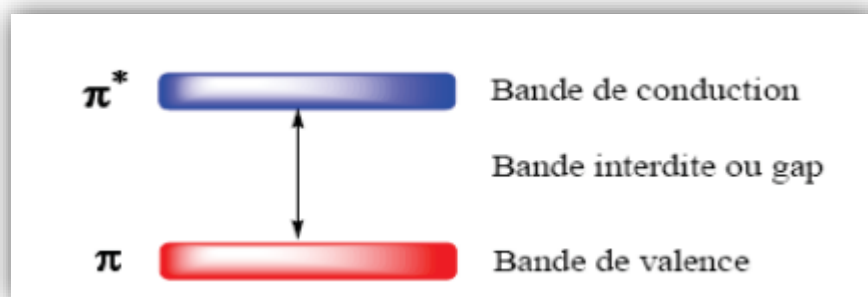
L'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitales Pz, un système d'orbitales délocalisé se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons  $\pi$  est à l'origine de la conduction dans les polymères conducteurs.

### I.3.1 Structure électronique

La structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués peut être décrite par une structure de bande [8]. Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV). La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique.

Etant donné leur similitude avec les semi-conducteurs, les chercheurs du domaine ont pris l'habitude de représenter la configuration électronique des polymères conducteurs avec des schémas de bandes.[7]

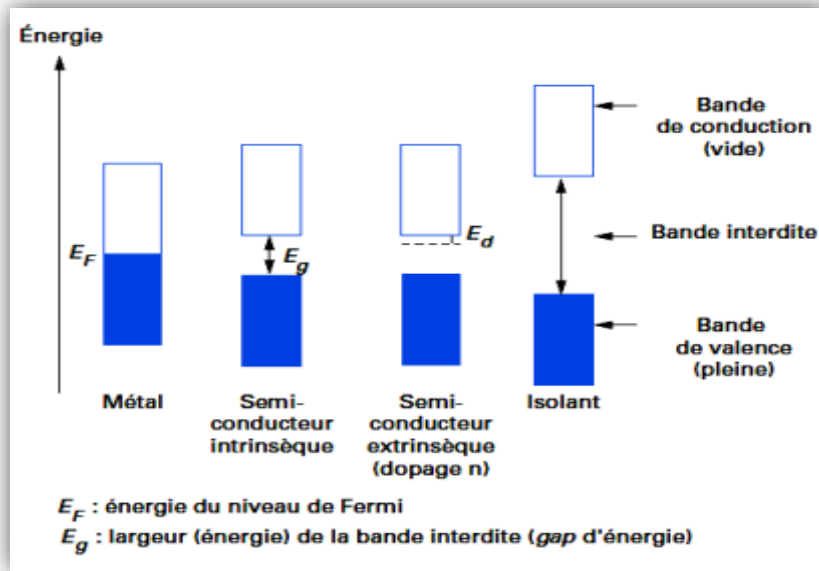
Les électrons  $\pi$ , formant la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) se trouve dans la bande de valence et les orbitales antiliantes  $\pi^*$ , formant la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) composent la bande de conduction (Figure.I.6).[7]



**Figure I.6:** Structure de bandes des polymères semi-conducteurs.[7]

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée couramment « gap » (Figure.I.6). Dans un isolant, le gap est si grand ( $>5\text{eV}$ ) que les électrons ne peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, la valeur du gap est plus faible ( $1,12\text{eV}$  pour le silicium,  $0,66\text{ eV}$  pour le germanium).[7]

Si on fournit une énergie supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...), les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau .[7]




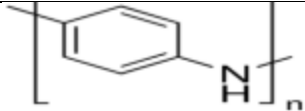
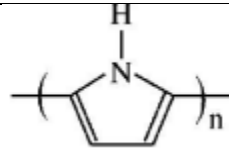
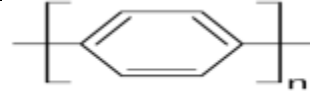
**Figure I.7 :** Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants.[10]

Les polymères conducteurs ont un gap relativement (de l'ordre de 3eV pour le polyfluorène par exemple) ils sont donc naturellement isolants. Mais, comme il a été dit précédemment les orbitales  $\pi$  permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur. Quand  $0 < E_g < 2$  eV le composé est semi-conducteur et quand  $E_g \leq 0$ , le composé est conducteur [11]

#### I.4 Généralités sur les polymères conducteurs électroniques

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  S/m à  $10^{-7}$  S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est appelée, "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (105 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs) [12].

**Tableau I.1:** la conductivité de quelques polymères conducteurs. [7]

Polymères		Conductivité (S/Cm)	
		Etatréduit	Etatdopé
	polyacétylène	$10^{-7}$	$10^5$
	polyaniline	$10^{-12}$	500
	polypyrrole	$10^{-10}$	100
	Poly (p-phénylène)	$10^{-15}$	500

#### I.4.1 Les types des polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques [13]. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère; soit des ions ou des électrons.

##### I.4.1.1 Polymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

On distingue deux types de polymères conducteurs électroniques :

##### I.4.1.2 Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Sont constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone. La conduction du polymère chargé est assurée par la percolation des particules introduites. Des valeurs de conductivité, de l'ordre de 10 S/cm sont atteintes tout en préservant les propriétés mécaniques du polymère [13].

### **I.4.1.3 Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... (Tels que dans le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) qui participent à la délocalisation des électrons. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage [13].

### **I.4.1.4 Polymères conducteurs ioniques**

Les polymères conducteurs ioniques sont généralement des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [14].

## **I.5 Classification des matériaux par conductivité**

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes, les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité  $\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$  (diamant  $10^{-14} \text{ S/cm}$ ), comme semi-conducteurs les matériaux tels que  $10^{-8} < \sigma < 10^3 \text{ S/cm}$  (silicium  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $10^3 \text{ S/cm}$ ) et comme conducteurs les matériaux tels que  $10^3 \text{ S/cm} < \sigma$  (argent  $10^6 \text{ S/cm}$ ) [15].

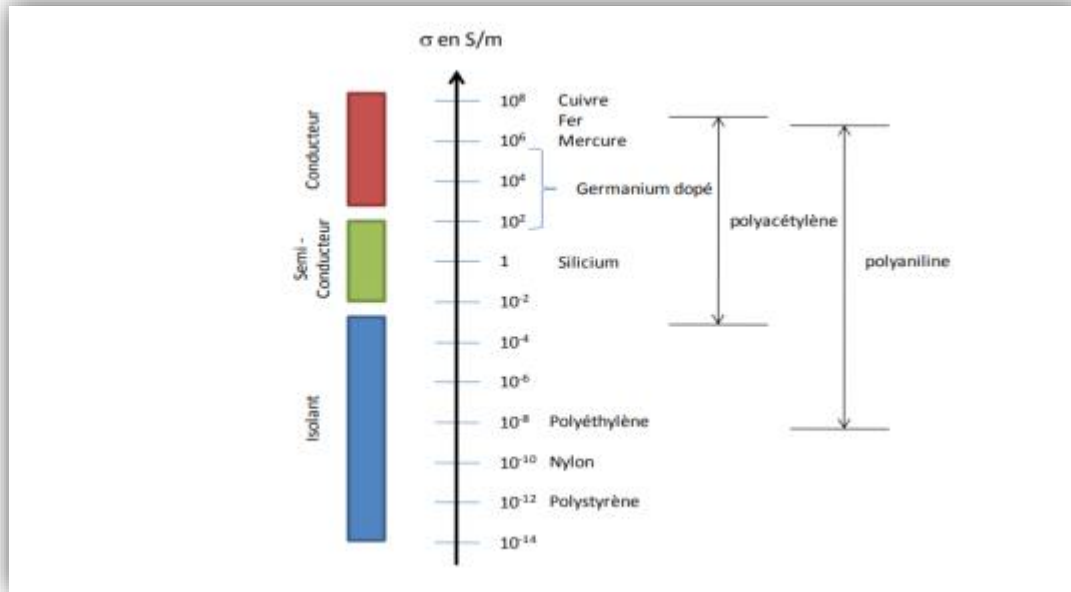



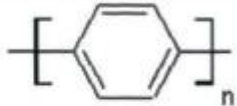
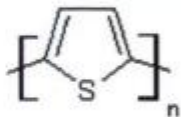

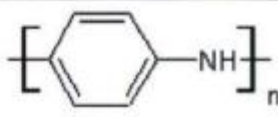
Figure I.8: Ordre de grandeur de la conductivité de différents matériaux. [15]

## I.6 Classification des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques sont généralement classés en polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques. Néanmoins, le premier semble peu approprié puisqu'il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres conductrices, etc.).

La conductivité provient de la percolation de la phase conductrice, la matrice polymère est isolante. Par conséquent, le terme polymère conducteur électronique (ou polymère conducteur) sera utilisé dans le présent mémoire pour décrire les polymères conducteurs intrinsèques uniquement. Ces derniers ont la propriété de transporter des charges ; des électrons ou des trous d'électrons. [15]

La figure I.9 présente les principales familles de polymères conducteurs.

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

**Figure I.9:** Exemples de polymères conducteurs. [16]

## I.7 Le dopage

### I.7.1 Principe

Le dopage est en général, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. [7]

**I.7.2 Dopage chimique**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué. Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) à celui-ci des électrons, ce qui modifie le nombre total de ses derniers. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (géométrie) et même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. [7]

**I.7.3 Dopage électrochimique**

Le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique.[17]

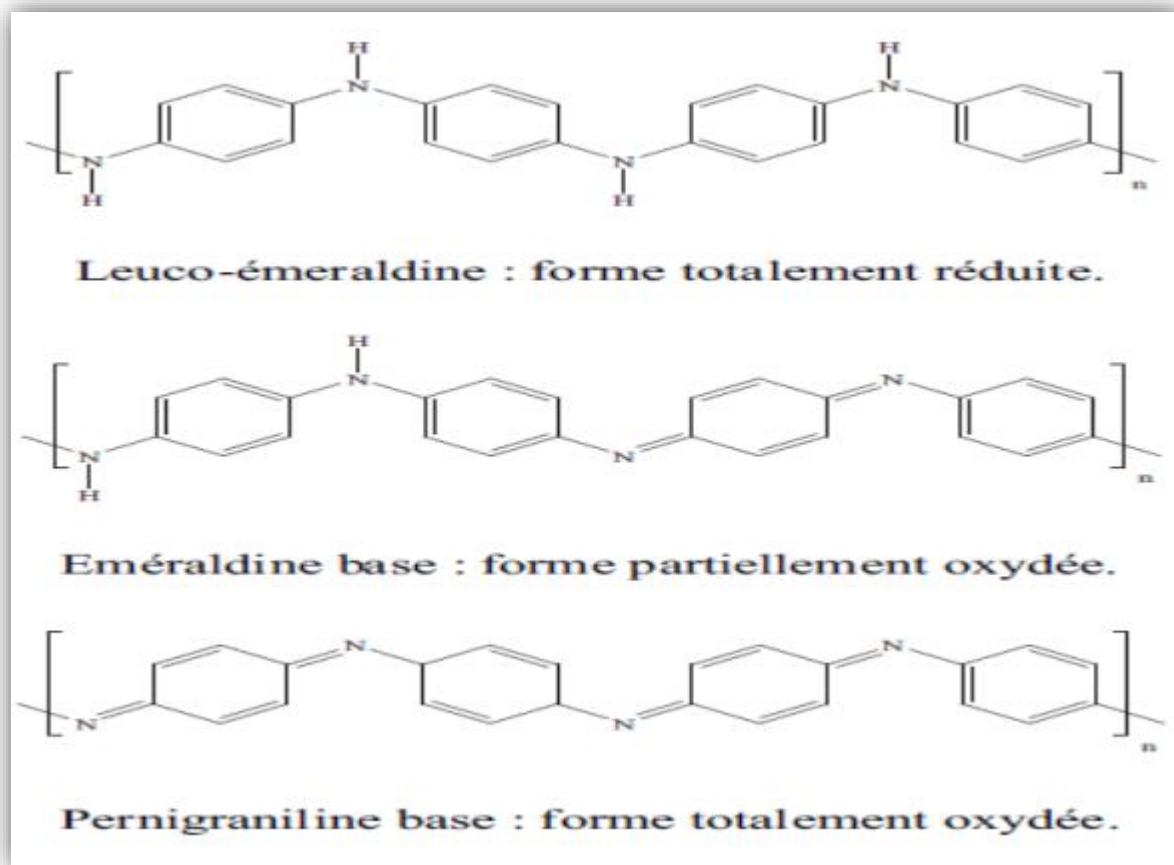
# **Chapitre II : Synthèse de la polyaniline**

## II.1 Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANI) de Runge datent des années 1830[18]. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ». En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel utilisé pour la teinture du coton, et fait de la PANI le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction. En 1910, les travaux de Green [19], déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation. Mais l'élan sur les études de la PANI a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. Après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANI, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 [20], et les travaux de MacDiarmid et ses collaborateurs, la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, elle présente une conductivité électrique intéressante, avec une grande facilité de synthèse [21-22]. Sa préparation est réalisée par différentes méthodes avec succès [23,24]. Ces méthodes diffèrent par leur efficacité et leur facilité. Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont:

- la leucoéméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide vert qui est stable dans les conditions ambiantes).
- la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge). La formeéméraldine base qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI vue qu'elle est composée d'autant de groupements benzènes que de groupements quinone d'imines.



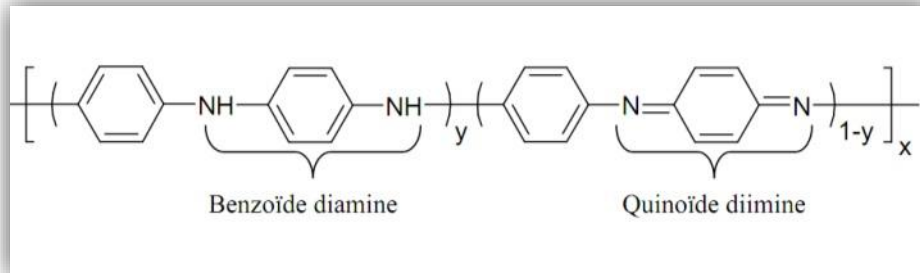
**Figure II.1 :** Structures chimiques des différentes formes de polyaniline.[25]

## II.2 Généralités

Dans ce mémoire, nous intéresserons à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.[26]

### II.3 Synthèse de PANI

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour la polyaniline, ils ont été étudiés et optimisés depuis une trentaine d'années [26]. La structure de la polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante:



**Figure II.2** : structures de polyaniline  $n+m = 1$ ,  $x =$  degré de polymérisation.

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de  $y$  sont :

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

Le polymère peut atteindre son état hautement conducteur par la protonation des imines  $=N-H$  dans son état éméraldine ou par oxydation des  $-NH-$  dans son état leucoéméraldine.

#### II.3.1 Synthèse par voie chimique : Facteurs influents sur la réaction

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.l<sup>-1</sup>, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)/aniline) inférieur ou égal à 1,2 [27] et un temps de polymérisation d'une à deux heures [28, 29]. L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

### ❖ **Température de polymérisation**

L'effet de la température, du milieu de réaction a été également étudié comme variable du processus. Il s'est avéré que la température a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur son poids moléculaire.

Des polymérisations chimiques de l'aniline avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ont été effectuées à température ambiante [30, 31].

Cependant, des études postérieures ont prouvé que la PANI obtenue avait relativement de faible masse moléculaire et comporte de nombreux défauts structuraux dus à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée [30]. Plus tard, MacDiarmid et al ont montré que pour la polymérisation chimique des monomères d'aniline la température optimale est de 1 à 5°C, la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC) [27, 32]. Pour les applications industrielles il est souhaitable qu'une PANI ait une masse moléculaire grande ( $\text{MW} = 100.000$ ) et une basse polydispersité ( $\text{PD} < 2.0$ ).

L'utilisation de basses températures entre - 30° C à - 40°C réalisée par l'addition des sels tels que LiCl et  $\text{CaF}_2$  a mené à la formation d'une PANI avec des masses moléculaires beaucoup plus élevés (jusqu'à 400.000). [33-34] mais ces réactions exigent généralement plus de 48 h pour s'accomplir, et la polydispersité est relativement haute ( $\text{PD} > 2.5$ ). Les chercheurs de Dupont ont récemment rapporté que les meilleurs résultats sont réalisés par polymérisation à 0°C en présence des concentrations élevées de LiCl, la polymérisation est complète en moins de 3 h avec un rendement important (80%) et une polydispersité ( $\text{PD} < 2.0$ ) [35].

### ❖ **Nature de l'Oxydant**

**Tableau II.1:** Oxydants généralement utilisés et leurs potentiels d'oxydation. [36]

<b>Oxydant</b>	<b>E° (V, versus Standard Hydrogen Electrode)</b>
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1.94
$\text{H}_2\text{O}_2$	1.78
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1.72
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.23

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  l'iodate de potassium  $(\text{KIO}_3)$ , le permanganate de potassium  $(\text{KMnO}_4)$ , le chromate de potassium  $(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ , le bromate de potassium  $(\text{KBrO}_3)$ , le trioxochlorate de potassium  $(\text{KClO}_3)$ , le trichlorure de fer.  $(\text{FeCl}_3)$  ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée ( $35^\circ\text{C}$ ), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau [36].

#### ❖ Nature et concentration de l'acide dopant

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique  $(\text{HCl})$  et l'acide sulfurique  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère (aniline) dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [37, 38].

A titre d'exemple, le temps de polymérisation avec  $\text{HClO}_4$  comme acide dopant est deux fois plus lent que celui enregistré avec  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . D'autres articles indiquent que la PANI peut être développée par oxydation chimique de l'aniline dans les solutions basiques de  $\text{NaOH}$  aqueux, les espèces obtenues possèdent des nanostructures uniques tels que les nanotubes [39, 40].

#### ❖ Nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [41].

#### ❖ Rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère /oxydant ( $n$  aniline / $n$  oxydant). Ce problème a été étudié par Pron et al. Étant donné, que différents oxydants sont capables d'accepter un nombre différent d'électrons, ces auteurs ont proposé un coefficient  $k$ . Ce coefficient  $k$  doit être  $\gg 1$  (grand excès d'aniline), quand un polymère de bonne qualité est exigé [42].

$$k = \frac{2,5 * n_{aniline}}{E * n_{oxydant}}$$

Où 2,5 est le nombre d'électrons échangés lors du passage de l'aniline à l'éméraldine et E est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant.

### II.3.2 Synthèse électrochimique

Dans la synthèse électrochimique La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de

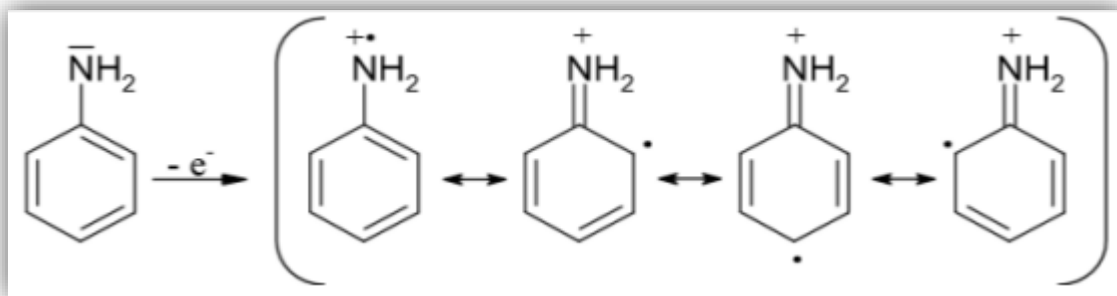
Trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une Électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres Électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées. L'avantage de cette méthode est L'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non).

Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est Limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment Dans le cas d'une application industrielle [43].

### II.4 Mécanisme de polymérisation de polyaniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [44-45] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

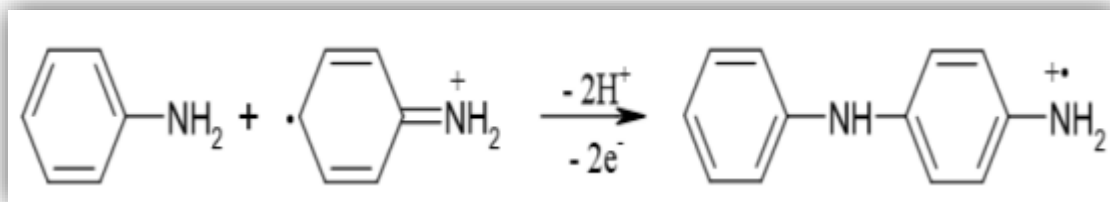
- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure. II.3).



**Figure II.3:** Formation du cation radical de l'aniline.

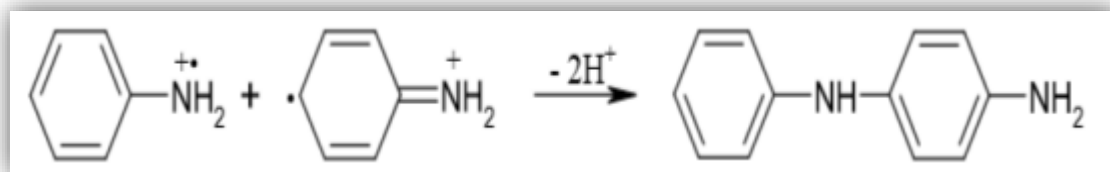
➤ Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (Figure.II.4).



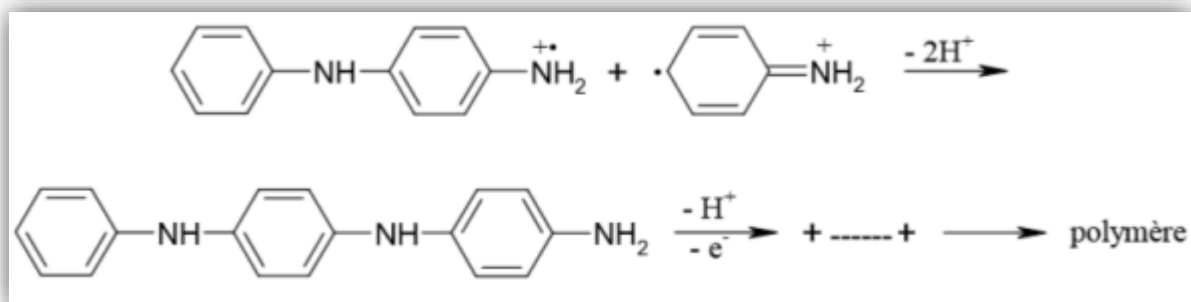
**Figure II.4 :** Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

➤ Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure. II.5).



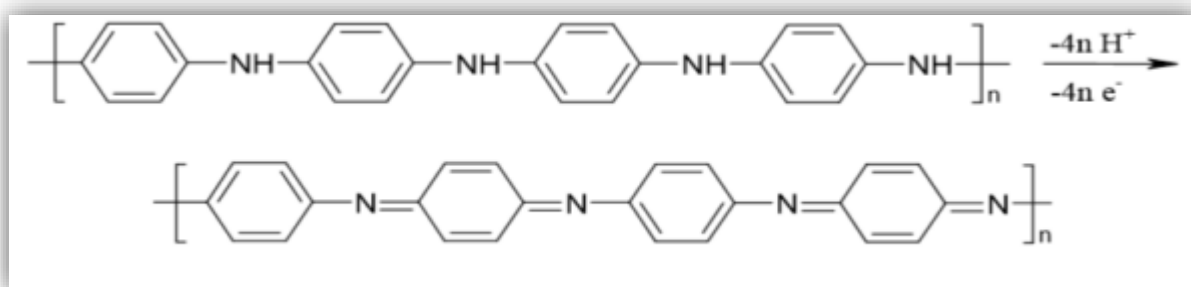
**Figure II.5:** Couplage de deux cations-radicaux.

➤ Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.  $\pi$   
L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (Figure. II.6), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).



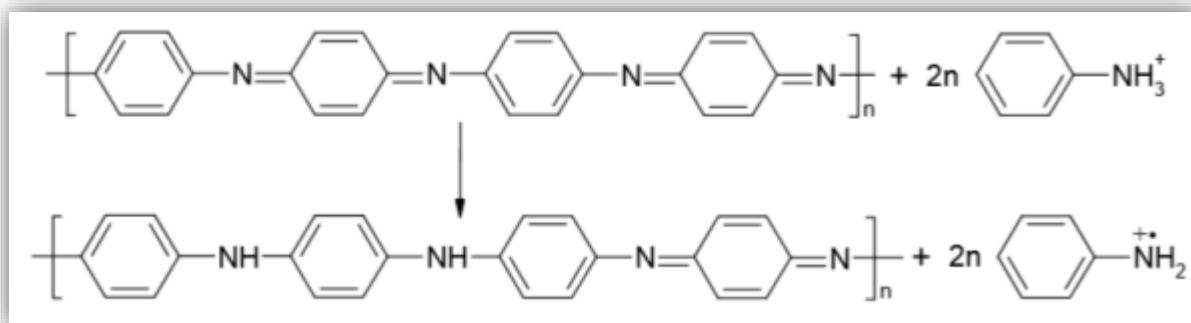
**Figure II.6:** Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

- D'après la Figure, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (Figure. II.7).



**Figure II.7 :** Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

- Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure. II.8).



**Figure II.8 :** Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.

## II.5 Les propriétés de polyaniline

- ✚ Faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère.
- ✚ La facilité de synthèse du polymère.
- ✚ Le poids léger.
- ✚ La bonne stabilité environnementale.
- ✚ La conductivité électrique élevée [46].

## II.6 Quelques applications industrielles de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes par rapport à d'autres matériaux, mais commencent à percer en ce début de millénaire. On peut citer:

- ✚ Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées) ;
- ✚ Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes) ;
- ✚ Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) ;
- ✚ Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) ;
- ✚ L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les supercondensateurs et les Cellules photovoltaïques ;
- ✚ La protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice [47].

# **Chapitre III : Généralité sur les matériaux composites**

### **III.1 Généralité sur les matériaux composites**

Dans les matériaux composites on combine des composants ayant des propriétés physiques et mécaniques complémentaires. L'insertion des renforts de bonne résistance à la traction, de modules très élevés dans une matrice polymérique, permet d'améliorer les qualités mécaniques et thermiques. L'avantage des composites à matrice polymère, par rapport aux métaux, est le procédé de fabrication qui permet la réalisation de pièces de forme complexe et leur densité plus faible, d'où une consommation moindre de carburant (pour l'aviation et l'automobile), une vitesse supérieure dans le sport de compétition ou une portée plus longue pour les missiles et une charge utile plus élevée (dans les transports) [48].

L'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Les fibres naturelles sont mises en avant pour des raisons environnementales et économiques; elles sont issues de ressources renouvelables, elles sont biodégradables, elles réduisent l'abrasion des outillages (en comparaison des fibres minérales), elles sont moins irritantes pour la peau et le système respiratoire des personnes qui les manipulent. Par ailleurs, les fibres naturelles ont une densité plus faible que les fibres minérales. Pour l'industrie de l'automobile cela représente un gain de poids et par conséquent une réduction de la consommation de carburant [49]

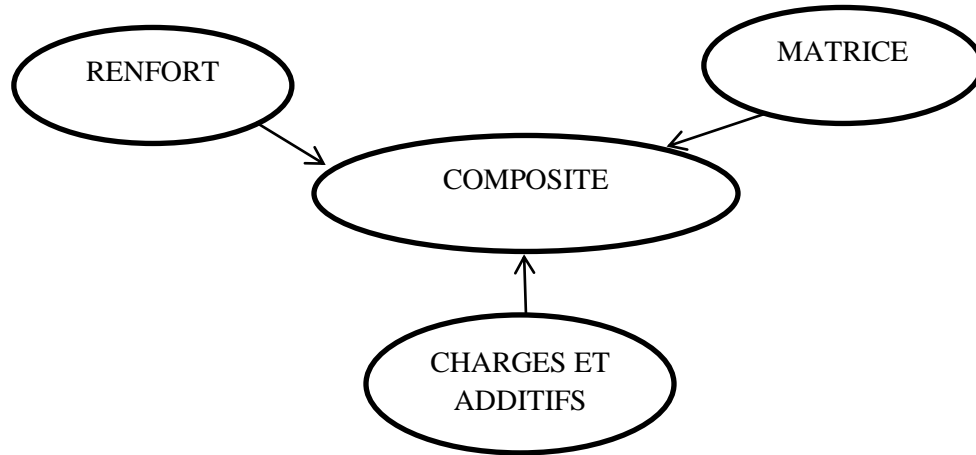
Les matrices communément utilisées dans l'élaboration de composites à fibres naturelles vont des thermoplastiques, tels le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), aux thermodurcissables tel le polyester.

### **III.2 Définition d'un matériau composite**

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. [50]

Les matériaux composites sont des matériaux à hautes performances mécaniques, façonnable à volonté et au gré du concepteur, ainsi le développement de l'utilisation des matériaux composites dans les structures nécessite de mettre en place les outils nécessaires à la modélisation et du comportement mécanique et à l'analyse des structures stratifiées Ce

phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.

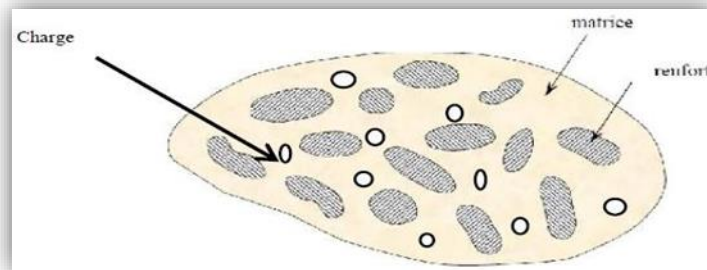


**Figure III.1:** Composition d'un matériau composite.

### III.3 Les constituants

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont :

- La matrice.
- Le renfort.
- Les charges et les additifs



**Figure III.2:** Matériau composite. [51]

### III.3.1 Le renfort

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes :

- Linéique (fils, mèches)
- Tissus surfaciques (tissus, mats)
- Multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure 1[52].

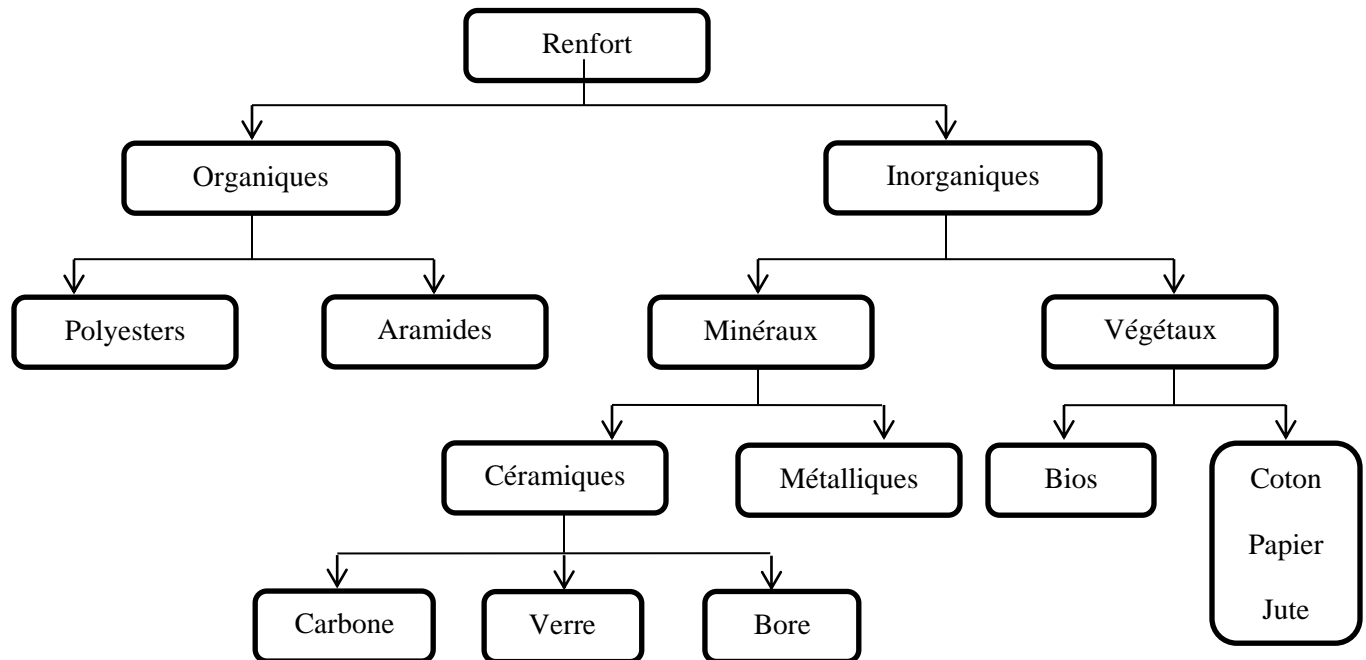
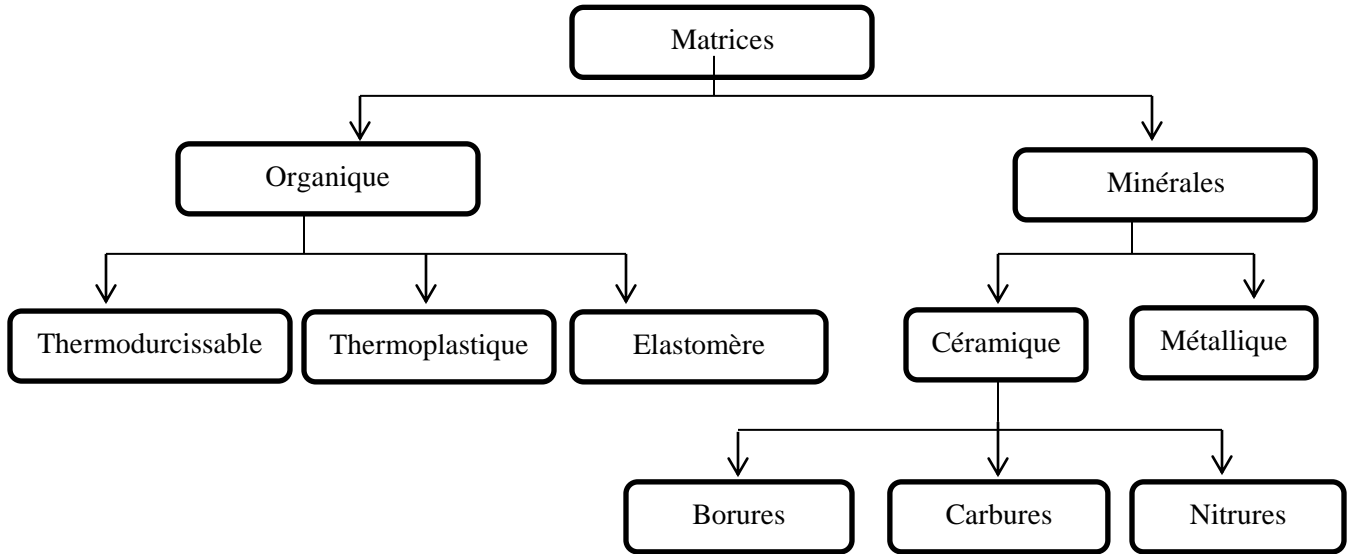


Figure III.3: Types de renfort. [52]

### III.3.2 La matrice

La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres . Elle répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres.

La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure :



**Figure III.4:** Différentes familles de matrice[52].

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques

#### A. Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées (traitement thermique ou physico-chimique). Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois. Les principales résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites sont par ordre décroissant en tonnage : les résines polyester insaturées, les résines de condensation, les résines époxydes.

##### ❖ Les résines époxydes

Les résines les plus utilisées après les résines polyester insaturées sont les résines époxydes. Elles ne représentent cependant que 5 % du marché composite, à cause de leur prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyester). [51]

Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, les résines époxydes, généralement utilisées sans charges, sont les matrices des composites à hautes performances (constructions aéronautiques, espace, missiles, etc.).

Les caractéristiques mécaniques générales des résines époxydes sont les suivantes:

- Masse volumique 1100 à 1500 kg/m<sup>3</sup>
- Module d'élasticité en traction 3 à 5 GPa
- Contrainte à la rupture en traction 60 à 80 Mpa
- Contrainte à la rupture en flexion 100 à 150 Mpa
- Allongement à la rupture 2 à 5 %
- Résistance au cisaillement 30 à 50 MPa
- Température de fléchissement sous charge 290 °C

### **B. Résinesthermoplastiques**

Ce sont des polymères pouvant être alternativement ramollis par chauffage et durcis par refroidissement dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. Les résines thermoplastiques présentent l'aptitude à l'état ramolli, de se mouler aisément par plasticité.

### **C. Résinesthermostables**

Ce sont des polymères présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (>200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000h sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques. [51]

### **III.3.3 Les charges**

Les charges On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte minérale ou végétale qui ajoutée un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, Electriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé. L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite forme :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques).
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, la compression, au cisaillement).
- propriétés Electriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance).
- facilité de mise en œuvre et réduction du cout [53-54].

### III.3.3.1 Classification des charges

Il n'y a pas un système unique et pratique pour classifier les charges particulières destinées à l'industrie des polymères et pour faciliter leur distinction on assiste généralement des classifications d'ordre technique. [53-54]

#### III.3.3.1.1 Les charges organiques

##### ➤ Noirs de Carbone

Les Noirs de Carbone sont les charges les plus utilisées travers le monde. Le Noir de Carbone est obtenu dans des fours spéciaux par décomposition thermique partielle de gaz naturels ou d'hydrocarbures lourds. Un avantage des Noirs de Carbone est leur incorporation aisée dans les Elastomères hydrocarbonés du fait de leur nature chimique proche, comme c'est aussi le cas pour la silice dans les silicones. On retrouve généralement le Noir de Carbone sous forme d'agrégats de taille de l'ordre de la dizaine de nm, « organisés » en agglomérats de tailles comprises entre quelques centaines de nm jusqu'au micron.[55-56]

##### ➤ Les charges minérales

Elles comprennent la plupart des charges minérales ayant des compositions chimiques différentes comme l'oxyde de plomb, l'argile, le mica, le talc, l'amiante, le carbonate de calcium, la silice et le carbonate de magnésium. Les charges claires sont utilisées non seulement pour réduire le prix de revient des mélanges (utilisation de la craie) mais aussi pour faciliter leur mise en œuvre (c'est le cas des kaolins), ou encore améliorer certaines propriétés telles que la dureté, la résistance à la rupture ou au déchirement (utilisation de la silice principalement).

Les silices de précipitation sont les deuxièmes charges renforcées les plus utilisées, après le Noir de Carbone et résultent de l'action d'un acide sur un silicate alcalin. Elles ont des tailles de particules élémentaires assez petites (de l'ordre de 7 nm) et leur chimie est plus simple que celle des Noirs de Carbone (groupement hydroxyles). L'incorporation des silices est en général assez difficile en raison de leur nombre élevé d'agglomérats et de la faible compatibilité des groupements hydroxyles superficiels avec les chaînes hydrocarbonées, il est alors indispensable d'employer un traitement de surface au préalable. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions, soit d'agents de couplage qui permettent

l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. Parmi les améliorations les plus intéressantes de l'incorporation des silices, on peut signaler selon le traitement chimique celles concernant les allongements, la résistance au déchirement et le vieillissement la chaleur.[55-56]

#### ▪ Carbonates de calcium

Les carbonates de calcium sont très répandus dans la nature l'état de roches calcaires formées de carbonate de calcium plus ou moins pur, certaines variétés de calcaires sont nettement cristallisées, d'autres possèdent seulement une texture plus ou moins cristallisée, d'autres sont amorphes. Les carbonates de calcium sont des poudres blanches, non toxiques, inodores, insolubles dans l'eau pure mais se dissolvent dans l'eau chargée de gaz CO<sub>2</sub>. Le carbonate de calcium représente la charge la plus employée dans le secteur des polymères. La présence de carbonate de calcium dans les polyoléfinnes modifie évidemment les conditions de mise en œuvre des mélanges, les propriétés mécaniques et physicochimiques, permet d'améliorer la rigidité des pièces fabriquées, mais au prix d'une certaine perte de la résistance au choc. Cela est dû la nature chimique de la charge et l'absence d'adhérence entre les polymères et la charge. Donc une modification superficielle de la charge par un traitement chimique adéquat est souhaitable.[57]

Le traitement de surface du carbonate de calcium est effectué essentiellement pour réduire la tension superficielle et améliorer la dispersion de charge dans la matrice. Plusieurs méthodes ont été employées citons l'utilisation des acides gras comme l'acide stéarique, ou bien la modification faite par des agents de couplage. La modification de surface entre la charge et l'agent de couplage offre plusieurs avantages comme l'amélioration de la stabilité dimensionnelle, la modification des caractéristiques de surface et la dispersion de la charge ce qui améliorent les propriétés des composites.[58]

#### ▪ La silice(SiO<sub>2</sub>)

La silice est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre. La silice sous toutes ses formes, propose de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700°C, viscosité, dureté) qui la destinent des applications industrielles très diverses. Qu'elle soit sous forme cristalline ou amorphe, poreuse ou gel, la silice se retrouve dans une très large gamme de produits traditionnels ou plus de haute technologie: caoutchouc, agroalimentaire, dentifrice,

papier, peinture, médicaments, batteries, microélectronique. Le milieu industriel classe ces différentes silices par leur mode d'élaboration dictant le type d'application.[59]

#### **a) La silice naturelle**

A l'état naturel, elle se présente sous une forme cristalline (quartz, cristobalite, tridymite) ou semi-cristalline (diatomées). Elle est issue de la roche d'origine animale formée par sédimentation de carapaces d'organismes variés, minérale (sable, silex.) ou autres (silicates ou aluminosilicates, pyroxènes et amphiboles, micas, zéolites, kaolinite, talc). Les premières industries consommatrices de silice naturelle sont celles de la verrerie. D'autres domaines de l'industrie l'utilisent comme la fonderie pour la fabrication des moules de fours, dans le bâtiment elle est utilisée comme charge minérale dans les enduits, les bétons, ou encore les peintures.[59-60]

#### **b) Les silices de synthèses**

La silice pyrogène propose des surfaces très actives, de haute pureté, elle est utilisée dans le renforcement des silicones. En tant qu'additif, elle améliore la résistance la traction, la rigidité, la couleur, l'opacité et la brillance. Les silices pyrogènes sont obtenues par réduction très haute température (1000 °C) du tétrachlorure de silicium, puis oxydation du silicium de silice. [60]

#### **➤ Le kaolin**

Le terme kaolin est utilisé pour un groupe de minéraux argileux, les aluminosilicates issus de l'altération de feldspath, qui comprend un groupe de quatre minéraux: la kaolinite, l'halloysite, la nacrite et la dickite. Mais seules les deux premières sont d'importance commerciale. Ces minéraux ont une structure cristalline très proche et ne diffèrent que dans l'arrangement des ions qui occupent les sites octaédriques. Chimiquement, les argiles sont des aluminosilicates hydratés qui peuvent présenter, dans leur structure du fer, des métaux alcalins et alcalino-terreux. Ses principales applications sont, actuellement, dans la préparation du papier et dans la composition des pâtes céramiques. A plus petite échelle, la kaolinite est utilisée dans la fabrication des peintures, des colles, des ciments, des matières plastiques, du caoutchouc, des insecticides, des pesticides aliments et produits pharmaceutiques.[61]

### III.3.3.1.2 Charges naturelles

#### ➤ Charges cellulosiques

Les poudres cellulosiques sont utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.

#### ➤ Farines de bois

Elles sont obtenues par broyage de bois tendre (pin de Scandinavie, sapin, peuplier). La farine, broyée et séchée, est passée à travers différents tamis pour séparer les particules suivant leurs dimensions (comprises entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  de longueur pour quelques dizaines de micromètres de diamètre).

Elles sont utilisées avec les résines phénoliques et aminoplastes, pour augmenter la résistance aux chocs, abaisser le retrait au moulage et conférer une meilleure stabilité dimensionnelle aux pièces moulées (articles spécialisés sur les matières thermodurcissables dans la rubrique Monographies de ce traité). Lors de l'extrusion de compositions thermoplastiques (PP, PE, PS), les charges diminuent le gonflement à la filière ; elles conservent une bonne adhérence dans la matrice polymérique jusqu'à un taux d'incorporation de 5 % en masse et ne modifient pas les caractéristiques des plastiques chargés. Les farines obtenues à partir de l'écorce de chêne-liège donnent une bonne souplesse aux pièces moulées. On les utilise comme charge dans les joints, les mastics, les compositions pour pavage (revêtements de sol) .[62]

## III.4 Le cacaoyer

### III.4.1 Description Générale du Cacaoyer

Le cacaoyer est un arbre de petite taille, pouvant atteindre 5 à 7 m de hauteur moyenne, parfois plus lorsqu'il pousse à l'état sauvage de la forêt. Sa taille ainsi que l'importance et le développement de sa floraison dépendent beaucoup de l'environnement. En plantation, les écartements habituellement pratiqués ne permettent pas aux cacaoyers d'étaler leur frondaison aussi largement qu'ils pourraient le faire s'ils se développaient librement. Le cacaoyer atteint son plein développement vers l'âge de dix ans. Sa longévité est difficile à établir. On estime qu'en plantation il doit se maintenir de vingt-cinq à trente ans . Ses fruits, les « cabosses » , sont de grosses baies allongées ressemblant à un petit ballon de football américain. Chaque

cabosse peut peser jusqu'à 400 g pour 15 à 20 cm de long. Elles ont la particularité de grossir à la fois sur les branches maîtresses mais aussi directement sur le tronc de l'arbre. Leurs caractéristiques sont très variables d'une population à l'autre mais aussi au sein d'une même population.[63]



**Figure III.5:** l'arbre de cacaoyer.[63]    **Figure III.6:** Fruits et graines.[64]

Les cabosses contiennent de nombreuses graines (entre 25 et 75) regroupées en épis et appelées fèves de cacao riches en amidon, en matières grasses et en alcaloïdes. Chaque graine mûre est entourée d'une pulpe appelée « mucilage ». Il est blanc, aqueux et sucré et constitue une protubérance de la testa, qui conditionne la fermentation nécessaire à la production du cacao marchand.[63]

#### **III.4.2 Composition chimique de cacao**

Les fèves de cacao non fermentées représentent 4,2% d'eau, 21,6% de protéines, 55,2% d'acide gras, et 15,5% de glucides. Après fermentation ces valeurs diminuent légèrement à 4,0% d'eau, 18,8% de protéines, 53,4% d'acide gras et 21,0% de glucides. La pulpe de cacao contient entre 82 et 87% d'eau, 10 à 15% de sucres (60% de saccharose et 39% du mélange de glucose et fructose), 1 à 1,5% de pectine et 1 à 3% d'acide citrique. Les protéines, les acides aminés, les vitamines (principalement la vitamine C), et sels minéraux constituent également la pulpe de cabosse mûre.[64]

### III.5 Pin d'Alep

#### III.5.1 Description *Pinus halepensis* Mill

Pin de Jérusalem, pin blanc (Provence), Aleppo pine, ce pin fut décrit pour la première fois par DuRoi en 1755, sous le nom de *Pinus hierosolimitana*. Plus tard, Miller l'a réécrit en 1768 sous le nom de *Pinus halepensis* Mill. [65]

C'est une espèce appartenant à la famille des *Pineaceae*, ce sont des arbres conifères de 2 à 100 m de haut, leurs feuilles sont des aiguilles vertes, piquantes ou non, plus ou moins longues, attachées seules aux rameaux, ou réunies par deux ou en rosettes. Il est naturellement réparti dans la région méditerranéenne où il couvre plus de 25 000 km<sup>2</sup> et domine les formations forestières dans les régions semi-arides et arides. Il envahit également certaines zones de l'hémisphère sud. *Pinus halepensis* Mill a été largement planté dans le bassin méditerranéen occidental au cours de ce siècle, mais en Afrique du Nord, il prédomine, notamment en Algérie et Tunisie. [66]

Cette espèce est souvent utilisée en cosmétique pour ses épines, riche en huiles essentielles aromatiques. Cependant, les huiles des graines de pin sont une source non négligeable de composés phénoliques et d'huiles essentielles qui sont de très bons agents thérapeutiques qui pourraient être orientés vers l'utilisation de ces graines en pharmacie et industries cosmétiques et elles sont également utilisés en médecine traditionnelle et dans de nombreuses cuisines où ils ornent les pains traditionnels, les salades, le riz et le poisson. [66]



**Figure III.7:** photographies de l'arbre de *Pinus halepensis* (a), des cônes (b), des aiguilles (c), des graines (d). [66]

**III.5.2 Composition chimique**

L'analyse moyenne des graines a montré la composition suivante (en pourcentage du poids sec) : protéines 22,7% ; huile 43,3% ; cendres 8,3% et les hydrates de carbone totaux 25,7%, polyphénols totaux 3,71 et les flavonoïdes 0,80. Le potassium, magnésium et calcium étaient les minéraux dominants présents dans les graines et atteignent ensemble les 1%.

Les acides oléiques et linoléiques étaient les acides gras insaturés principaux (27,3 et 48,8% ; respectivement), alors que le principal acide gras saturé était l'acide palmitique (8,75%) .[66]

# **Chapitre IV : Matériaux et technique**

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons abordé une méthode de synthèse de polyaniline au technique de polymérisation de l'aniline qui est la polycondensation avec la présence de la charge le pin d'Alep et cacaoyer (3 PPC, 4.3 PPC 6,4PPC,9 PPC) de déférent pourcentage , les polymères obtenue sont caractérisée sur plans physique et électrique .

## IV.2 Matériaux

### IV .2 .1 Monomère utilisé

Le monomère qu'on a utilisé est l'aniline, sa structure est  $C_6H_7N$ , son masse moléculaire est 93.13 g /mol. L'étiquette de ce produit indique qu'il est pur à 100 % et a une densité de 1,02 . L'aniline est produite par VWR DRH /CHEMICALS avec une marque d'UN 1547.

### IV .2.2 Sels supports (oxydants)

L'oxydant utilisé est le persulfate d'ammonium, dont la structure est  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  et sa masse moléculaire est de 228,19 g/mol. La pureté indiquée sur l'étiquette du produit est 98 %. Le persulfate fabriqué par BIOCHEM CHEMOPHARMER.

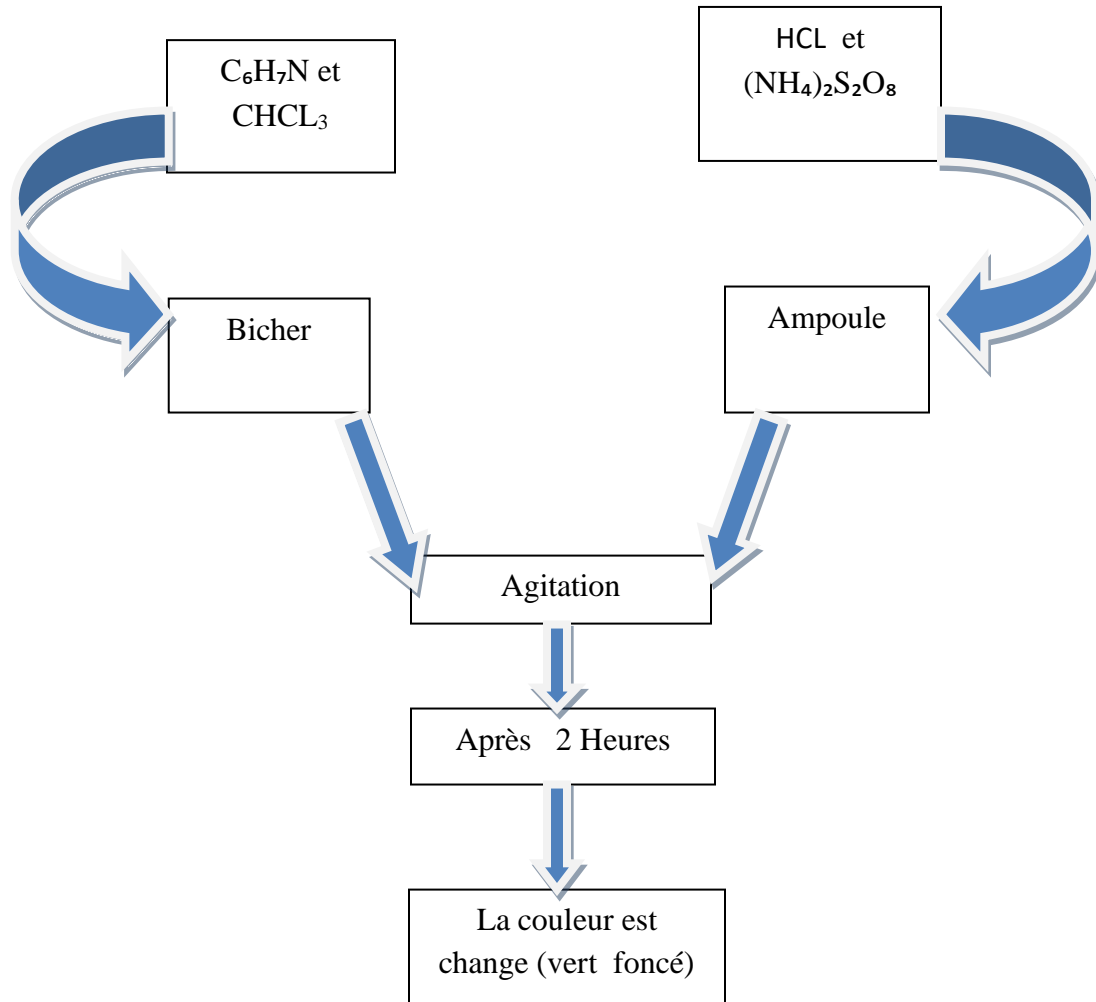
### IV.2.3 solvant

- L'acide chlorhydrique est utilisé comme solvant, sa structure est HCL, sa masse moléculaire est de 36,46 g /mol. Mentionner la pureté du produit sur l'étiquette min 36 % . L'acide chlorhydrique fabriqué par VWR DRH /CHEMICALS marqué UN 1830.

## IV.3 Synthèse et Préparation de la charge

### IV.3.1 Expérience N°1

La polymérisation de poly aniline par ((HCL) et  $[(NH_4)_2S_2O_8]$ ) dans 1000 ml d'eau distille + Aniline ( $C_6H_7N$ ) dans Acide chloroforme ( $CHCl_3$ ) T= 4C°



**Figure IV.1:** Processus de synthèse de polyaniline.

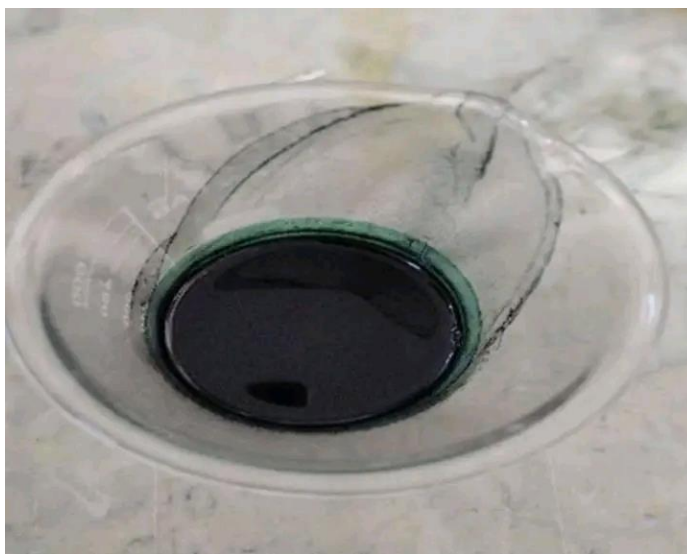
### IV.3.2 Réaction de synthèse PANI

Pendant ce temps, le montage réactionnel représenté schématiquement sur la figure IV.2 a été réalisé, on a Versé le contenu du persulfate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique auparavant dans l'ampoule goutte à goutte. Dans un bécher, on met la solution d'aniline, et le bécher a été refroidi avec de la glace jusqu'à ce que la température de synthèse ( $4^{\circ}C$ ) soit atteinte. Après avoir atteint cette température, on ajoute goutte à goutte la solution de persulfate Ammonium (oxydation) à l'aide d'une ampoule.



**Figure IV.2 :**Montage de synthèse de polyaniline.

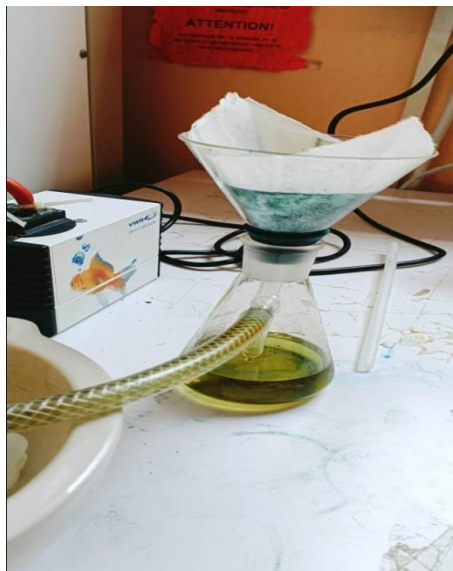
Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on a laissé le tout sous agitation pendant 2 heure, le mélange se colore après 3 à 5 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé.



**Figure IV.3:** Polyaniline après changement de couleur (vert foncé).

### IV.3.3 Filtration

Une fois la synthèse terminée, le mélange résultant est filtré pour récupérer le polymère synthétique (poly aniline).



**Figure IV.4:** Filtration sous vide.

### IV.3.4 Séchage

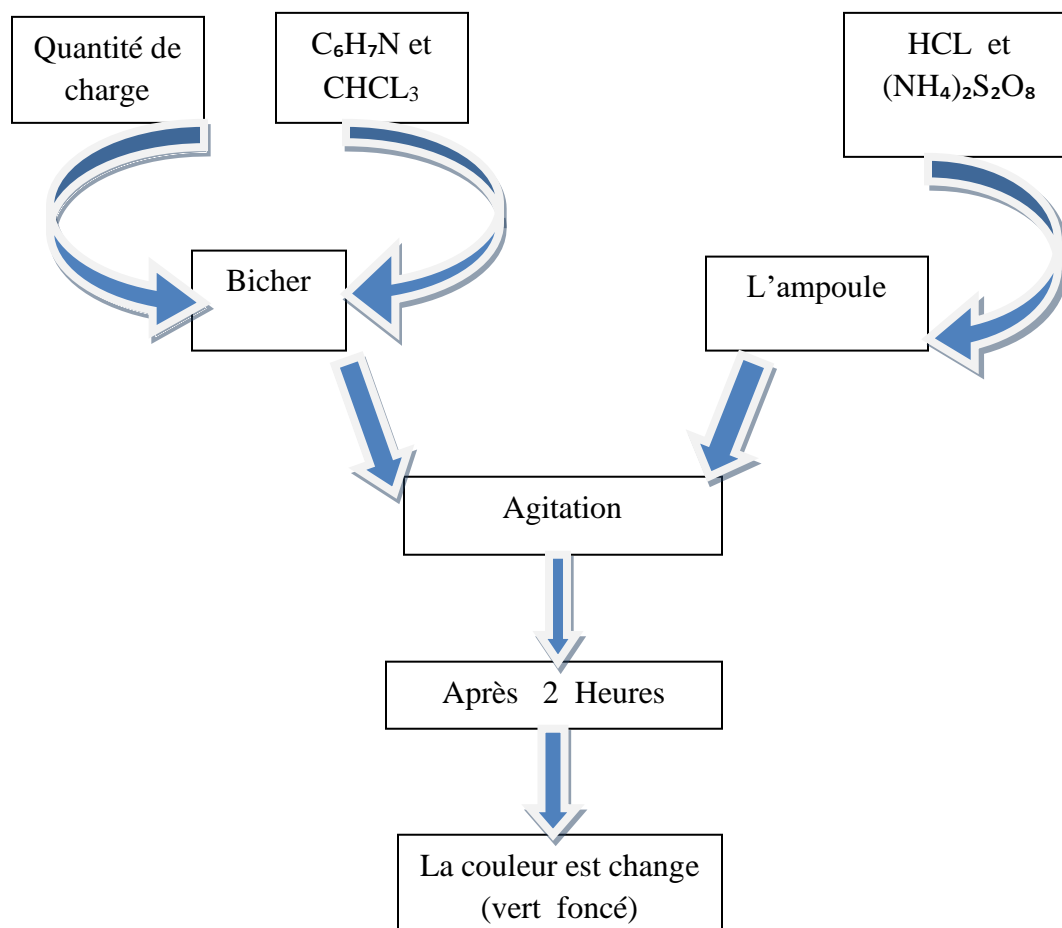
On a séché le polymère obtenu à l'aide d'une étuve à 70°C.



**Figure IV.5:** Polyaniline après le séchage.

### IV.3.5 Expérience N°2

On a fait la même synthèse d'une poly aniline avec l'ajoute un pourcentage d'une charge dopant (le pin, cacao) avec les autres réactifs.

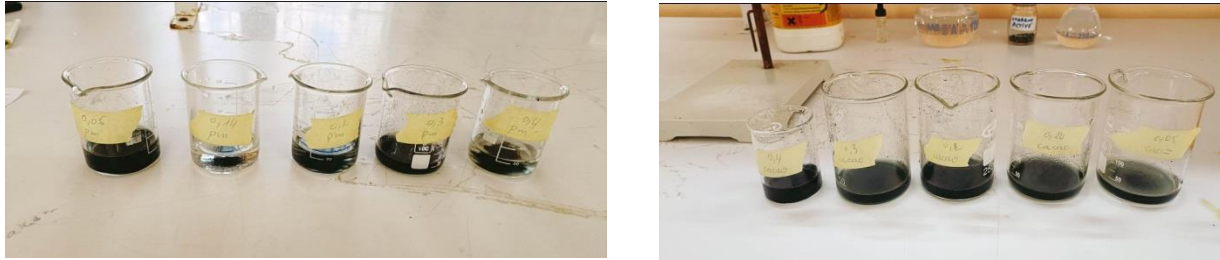


**Figure IV.6:** Processus de synthèse de polyaniline avec la charge.

### IV.4 Technique de caractérisation

Technologie de caractérisation pour mesurer la conductivité et le UV diluer 0,04 polyaniline sans dopé (poudre) dans 20 ml éther de pétrole.

Technologie de caractérisation pour mesurer la conductivité et le UV diluer 0,04 polyaniline (poudre) + charge dans 20 ml eau distillée .



**Figure IV. 7:** Les solutions de (polyaniline + la charge) dans l'eau distillée.

#### IV.4.1 La conductivité

La conductivité mesurée à l'aide d'un conductimètre Cond7310 Niveau au laboratoire de génie des procédés de l'Université de Skikda le 20 août 1955. Une cellule de conductivité se compose de deux électrodes, Feuilles identiques et parallèles, peintes en noir platine. Ces électrodes sont connectées au générateur de tension. Une fois la cellule immergée dans la solution ionique, on fait varier la tension à ses bornes et on mesure l'intensité du courant qui la traverse.

##### ➤ Conductimètre

Un conductimètre, est un appareil permettant de mesurer la conductance. Le conductimètre est un appareil qui mesure la résistance électrique exercée par le volume d'une solution enfermée entre les deux électrodes. Il est la base d'un salinomètre et des TDS-mètres. L'appareil mesure la résistance et, en fonction de l'électrode, effectue les opérations nécessaires et affiche la conductivité à l'écran. L'unité de mesure de la conductivité électrique  $\gamma$  est le siemens par mètre (S/m). [67]



**Figure IV.8:** Le conductimètre.

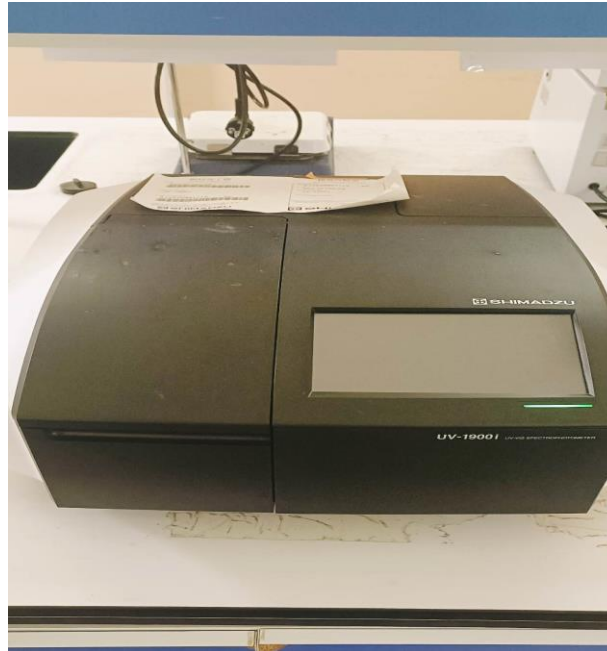
#### ➤ Mode opératoire

On prépare une solution de ( polyaniline ) formée de 0.04g de chaque échantillon dissous dans 20ml de l'eau distillée, Après cela, l'électrode est placée dans la solution en peut lire ensuite sur l'écran de conductimètre la valeur de la conductivité de la solution. Nous avons préparé cinq solutions pour chaque échantillon et mesuré la conductivité.

#### IV.4.2 Ultraviolet-visible (UV)

L'UV-visible de la polyaniline est le spectre d'absorption de cette substance dans la plage des ultraviolets (UV) et du visible. La polyaniline est un polymère conducteur qui présente des propriétés optiques intéressantes, notamment une absorption dans la gamme des UV et du visible. Le spectre d'absorption UV-visible de la polyaniline est généralement caractérisé par une forte absorption dans la région des ultraviolets, typiquement entre 200 et 400 nanomètres (nm), ainsi qu'une absorption plus faible mais encore significative dans la région visible, entre 400 et 800 nm. Cette absorption est due aux transitions électroniques dans la structure moléculaire de la polyaniline. La

polyaniline présente une bande interdite relativement étroite, ce qui lui permet d'absorber efficacement la lumière dans la plage des



**Figure IV.9:** UV-VIS Spectrophotomètre.

La loi de Beer-Lambert, également connue sous le nom de loi de Beer-Lambert-Bouguer, est une relation fondamentale en spectroscopie qui décrit la relation entre la concentration d'une substance dissoute et l'absorbance de la lumière lorsqu'elle traverse cette substance. La loi de Beer-Lambert s'exprime mathématiquement par l'équation :

$$A = \varepsilon * c * l$$

- A représente l'absorbance de la lumière par la substance,
- $\varepsilon$  (epsilon) est le coefficient d'absorption molaire (ou coefficient d'extinction molaire), qui dépend à la fois de la substance et de la longueur d'onde de la lumière utilisée,
- c est la concentration de la substance en solution,
- l est la longueur du trajet optique, c'est-à-dire la distance parcourue par la lumière à travers la solution.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une substance est directement proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique. Plus la concentration de la substance est élevée, plus l'absorbance de la lumière sera importante. De même, plus la longueur du trajet optique est grande, plus l'absorbance sera élevée. Cette loi est largement

utilisée en chimie analytique et en spectroscopie pour mesurer la concentration d'une substance dans une solution en utilisant la relation entre l'absorbance de la lumière et la concentration. Elle est particulièrement utile dans les domaines tels que la spectrophotométrie UV-visible, où la quantification de la concentration d'une substance est souvent basée sur l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde spécifique.

#### **IV.4.3 La densité**

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence. Le corps de référence est l'eau pure à 4 °C pour les liquides et les solides. Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression. La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure. [68]

##### **➤ Pycnomètre**

La densité est mesurée avec des pycnomètres à bouchon capillaire. Il est généralement composé de deux éléments en verre Précisément à travers le joint en verre dépoli, le premier élément est un flacon d'une capacité de 100 ml et Le deuxième élément est un capuchon avec un tube très fin (capillaire). Il suffit de pesé au moyen d'une balance de précision le pycnomètre rempli d'eau et le pycnomètre contenant notre échantillon pour déterminer par calcule la densité.



**Figure IV. 10:** Pycnomètre.[69]

➤ **Mode opératoire**

On remplit la fiole du pycnomètre d'eau et puis on ajuste le bouchon capillaire, un certain volume d'eau va déborder à travers le tube capillaire qu'on essuie, on pèse le pycnomètre rempli et on note cette masse. Ensuite on pèse un morceau de petite dimension, on note cette masse . Puis on introduit le petit morceau dans la fiole on ajuste ensuite le bouchon et on essuie l'excès d'eau qui déborde, on pèse une nouvelle fois le pycnomètre contenant notre échantillon et on note cette masse. Enfin on calcule la densité à partir de la formule suivante :

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} \times d(\text{eau})$$

m1: la masse du pycnomètre rempli d'eau.

m2: la masse de l'échantillon.

m3: la masse du pycnomètre rempli d'eau avec l'échantillon.

# **Chapitre V : Résultats et discussion**

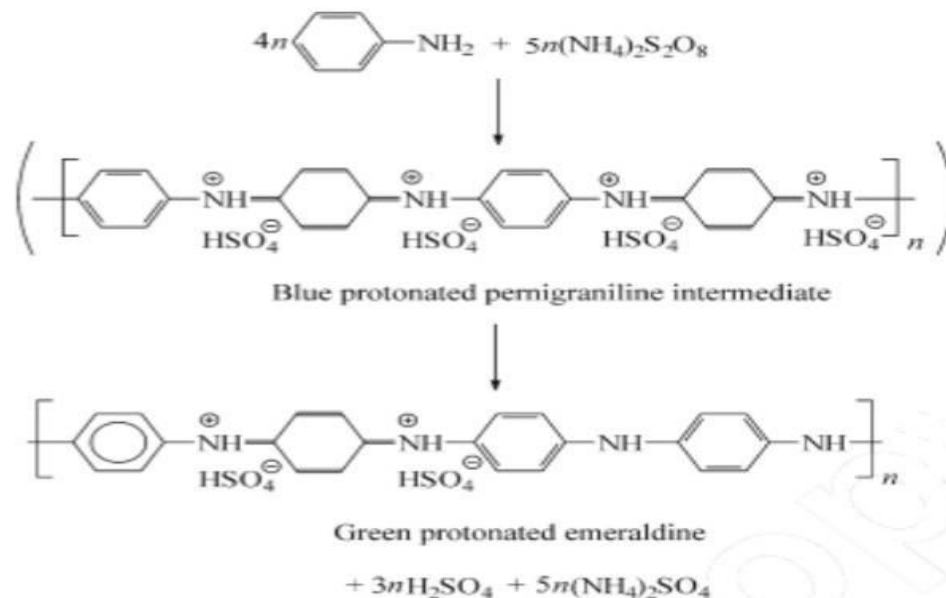
## V.1 Synthèse de polyaniline

La polyaniline est un polymère conducteur, qui est produit par la réaction de polycondensation et oxydation de l'aniline (aniline et persulfate d'ammonium) sont dans le milieu réactionnel à  $\text{pH} \leq 2$ .

Le montage réactionnel représenté schématiquement sur la figure a été réalisé,

Deux solutions ont été préparées : dans la première (s1), le monomère d'aniline a été dissous dans chloroforme pour obtenir une concentration spécifique. La seconde solution (s2) a été préparée en dissolvant de persulfate d'ammonium dans HCl . L'addition goutte à goutte de s2 à s1 a été faite avec précaution et laissée pour un moment. Ensuite, la polyaniline a été produite à la séparation des deux solutions non miscibles. Il s'agissait d'une couche de polymère vert. Après 24 heures, la couleur vert-noir du polymère formé s'est encore intensifiée . La couche de polymère solide a été filtrée et laissée à sécher à température ambiante et dans l'étuve [70].

Le changement du couleur indique le début de la polycondensation entre les deux monomères, le mécanisme de cette polymérisation dans la figure V. 1.



**Figure V.1** : Mécanisme de polycondensation de l'aniline avec persulfate d'ammonium.

## V.2. Calcul du rendement du polyaniline

Le rendement de cette réaction est obtenu par la relation :

$$P = \frac{m_0 - m_f}{m_0}$$

P : le rendement (%).

$m_0$  : la masse de l'aniline monomère.

$m_f$  : la masse du polymère obtenu.

**Tableau V.1:** les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (Le pin).

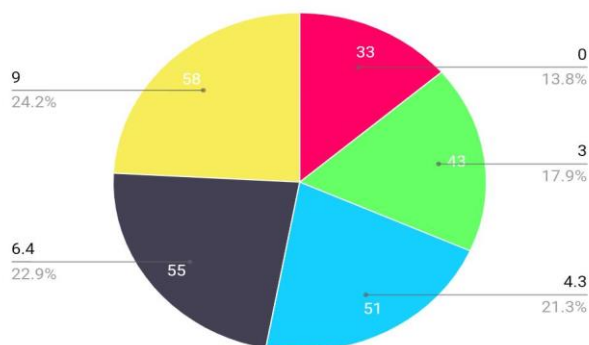
<b>La charge (PPC)</b>	0	3	4.3	6.4	9
<b>Rendement (%)</b>	33	43	51	55	58

**Tableau V.2 :** les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (cacao).

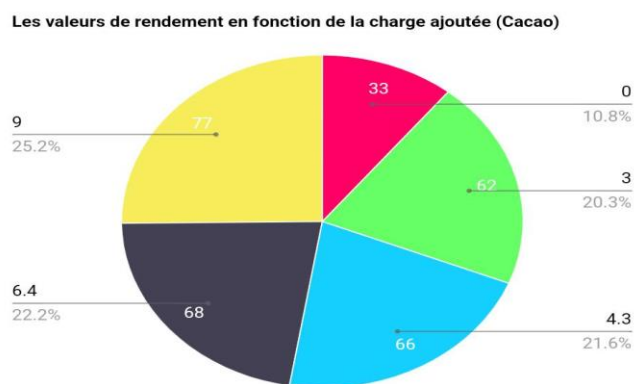
**Tableau V.2:** les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (cacao).

<b>La charge (PPC)</b>	0	3	4.3	6.4	9
<b>Rendement (%)</b>	33	62	66	68	77

Les valeurs de rendement en fonction de la charge ajoutée (Le pin)



**Figure V.2:** Pourcentage de rendement (le pin).



**Figure V.3:** Pourcentage de rendement (cacao).

Après les résultats de rendement nous avons observé que le rendement augmentait Pour 3 PPC, 4.3 PPC, 6.4 PPC, 9 PPC et de polyaniline (0,14g, 0,2g, 0,3 g et 0,4g de charge ajoutée) par a port polyaniline non dopé donc Le rendement de la polyaniline augmente avec l'augmentation de la masse de la charge ajoutée, ce qui est dû à une charge excessive affecte positivement les propriétés de nos polymères.

Donc on peut dire que la présence de charge ajoutée favorise la réaction de polymérisation où la charge (le pin et cacaoyer) joue un rôle de catalyseur pour cette réaction.

### V.3. Caractérisation électrique (conductivité)

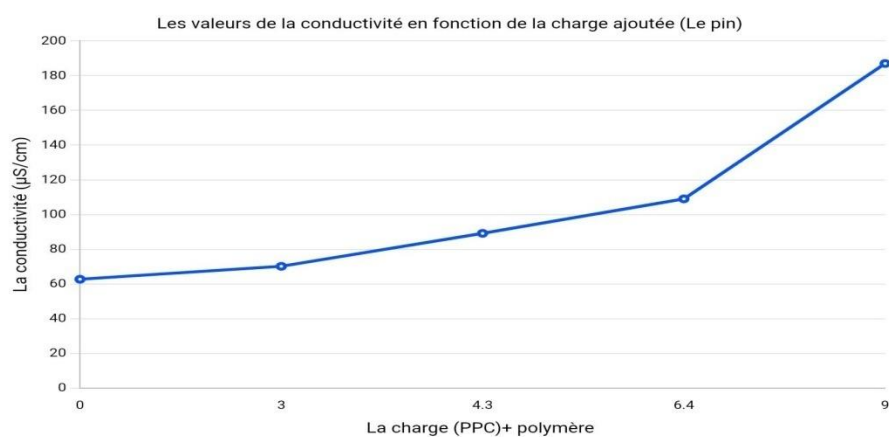
La conductivité se mesure en appliquant un courant électrique alternatif (I) à deux électrodes immergées dans une solution et en mesurant la tension (V) qui en résulte. Lors de cette expérience, les cations migrent en direction de l'électrode négative, les anions se dirigent vers l'électrode positive et la solution se comporte comme un conducteur électrique Les résultats est donné dans les tableaux V.3 et V.4.

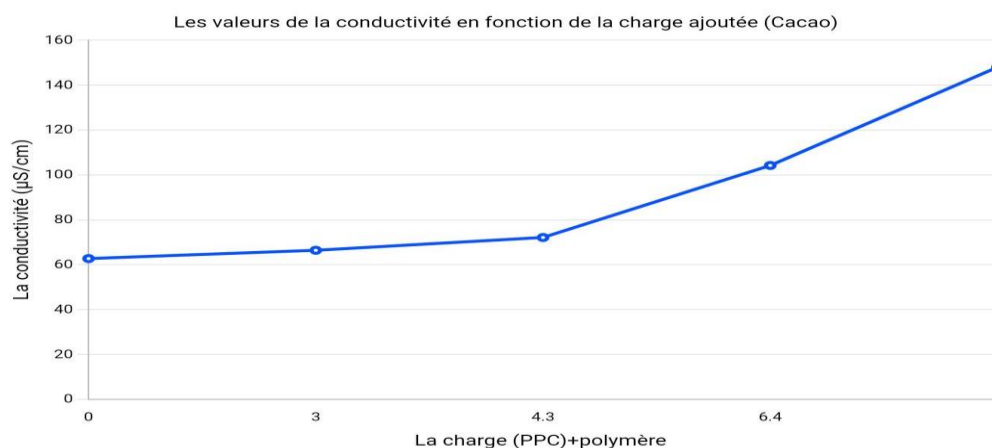
**Table V.3:** les valeurs de la conductivité en fonction de la charge ajoutée (Le pin).

La charge (PPC) + polymère	La conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
0	62.7
3	70.15
4.3	89.15
6.4	109
9	187

**Tableau V.4:** les valeurs de la conductivité en fonction de la charge ajoutée (Cacao).

La charge (PPC) + polymère	La conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
0	62.7
3	66.4
4.3	72.1
6.4	104.2
9	148

**Figure V.4:** Evaluation de la conductivité en fonction de la charge ajoutée.



**Figure V.5 :** Evaluation de la conductivité en fonction de la charge ajoutée.

Les figures V.4 et V.5 présente la variation de la conductivité en fonction de la charge ajoutée, à travers cette courbe nous observons qu'il y a une augmentation de la conductivité de la polyaniline pour 3 PPC, 4.3PPC, 6.4PPC et 9 PPC (0.14g, 0.2g et 0.3g et 0.4 de la charge ajoutée). Donc la conductivité de la polyaniline augmente avec moins de masse de la charge ajoutée.

#### V.4 Caractérisation de l'Ultraviolet-visible (UV)

La spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des bandes d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation. Les résultats sont donnés dans les tableaux tableau V.5 et V.6.

**Tableau V.5** Les valeurs du  $\lambda$  et Abs en fonction de la charge ajoutée (le pin).

Charge (PPC)	$\lambda$	Abs
0	660	0.078
3	634	0.116
4.3	714	0.118
6	461	0.154
9	685	0.166

**Tableau V .6:** Les valeurs du  $\lambda$  et Abs en fonction de la charge ajouté (Cacao).

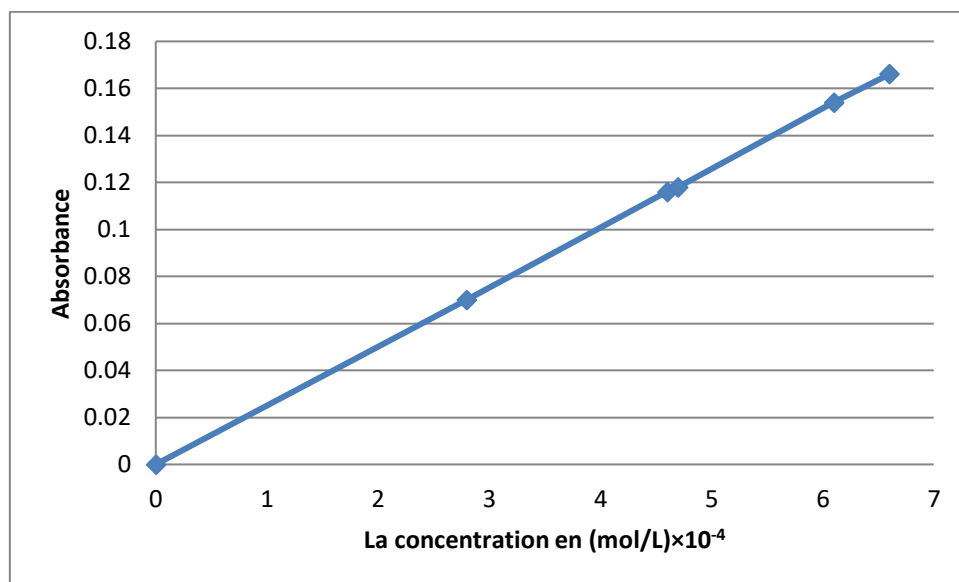
Charge (PPC)	$\lambda$	Abs
0	660	0.078
3	418	0.146
4.3	675	0.160
6.4	566	0.176
9	716	0.196

**Tableau V.7 :** Les variations de l'absorbance de polyaniline en fonction de sa concentration (Le pin).

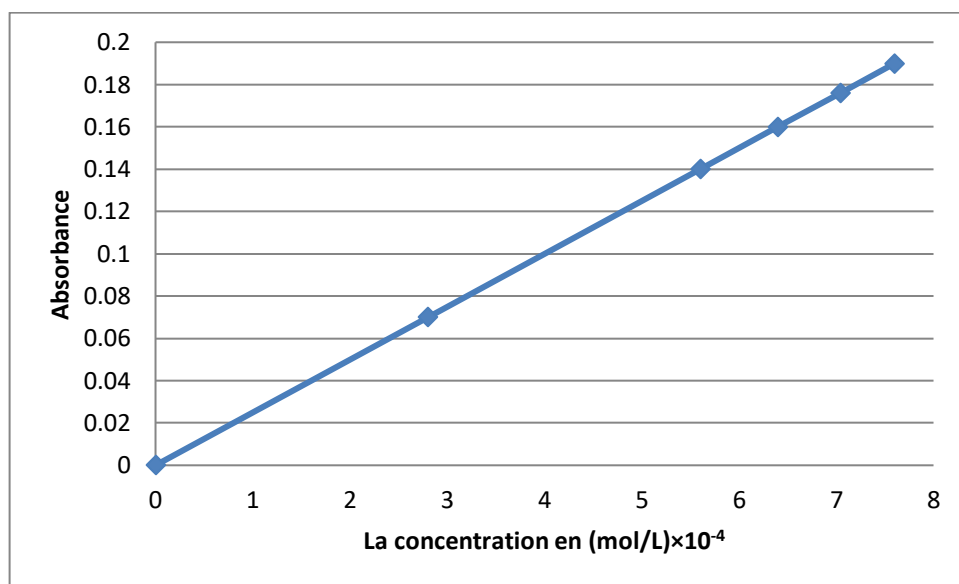
Charge (PPC)	Abs	C (mol /l) $\times 10^{-4}$
0	0.078	2.8
3	0.116	4.6
4.3	0.118	4.7
6.4	0.154	6.1
9	0.166	6.6

**Tableau V.8 :** Les variations de l'absorbance de polyaniline en fonction de sa concentration (cacao).

Charge (PPC)	Abs	C (mol / l) $\times 10^{-4}$
0	0.078	2.8
3	0.146	5.6
4.3	0.160	6.4
6.4	0.176	7.04
9	0.196	7.6



**Figure V.6:** Représente la variation de l'Abs des solutions de polyaniline en fonction de C (Le pin).



**Figure V.7:** Représente la variation de l'Abs des solutions de polyaniline en fonction de C (cacao).

On remarque que la valeur de l'absorbance A varie en fonction de la concentration en quantité de matière C de la solution. La courbe est une droite qui passe par l'origine :

l'absorbance A de la solution est donc proportionnelle a la concentration en quantité de matière C de la solution.

## V.5 Caractérisation de la densité

La méthode pour mesurer la densité est basée sur la détermination de la masse du matériel testé qui est placé dans une petite coupe (pycnomètre) d'un volume connu à une température donnée. Les résultats sont donnés dans Les tableaux V.8 et V.9.

**Tableau V.9:** Les valeurs de la densité en fonction de la charge ajoutée (Le pin).

La charge(PPC)	La densité
0	0.04146
3	0.0401
4.3	0.0447
6.4	0.0597
9	0.0838

**Tableau V.10 :** Les valeurs de la densité en fonction de la charge ajoutée (Cacao).

La charge (PPC)	La densité
0	0.04146
3	0.0345
4.3	0.0468
6.4	0.0525
9	0.0546

On note une diminution de la densité pour 3ppcpar rapport la polyaniline sans charge après nous remarquons une amélioration pour 4.3ppc, 6.4 ppc, 9ppc la charge ajoutée ceci due au la densité de la poudre le plus légère que celle de polymère. Donc la densité est augment avec l'augmentation de la masse de la charge ajoutée ça peut être que la quantité de la charge ajoute est grand que la matière polymérique.

# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale**

Les polymères conducteurs sont désormais un domaine de recherche, une innovation majeure dans les nouvelles technologies. Ils sont largement utilisés ceux-ci peuvent être très diverses dans de nombreuses applications. Pour les rendre plus attractifs dans leur domaine d'utilisation, il faut trouver comment améliorer leurs performances électriques à long terme. La recherche aide à la synthèse de composites à base de polyaniline dopé et non dopé les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Augmentation de la conductivité ;
- ❖ Augmentation de rendement de Pani d'une façon remarquable ;
- ❖ Augmentation de la densité avec diminution de la charge ajoutée.

# *Références bibliographiques*

**Références bibliographiques**

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1977 (1977) 578.
- [2] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gwa, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
- [3] J. Nkongo « Les polymères dans l'industrie », mémoire de master, Université de Douala, Cameroun (2005).
- [4] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, « Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline.», Article, Journal. Am. Chem. Soc., vol 121, P 71–78, (1999)
- [5] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [6] S. Mouzali « Synthèse de polymère semi-conducteur, sa Caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage » mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif, A1
- [7] Dellys, H, ;Thilali ;A. Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag<sup>+</sup> par la polyaniline chimique, Etude de l'activité antibactérienne. Diss. université de bouira, 2017.
- [8] Hasseni.M .Effet d'additif sur les propriétés d'un polymère semi\_conducteur à base de polyaniline Modélisation .Mémoire master Génie des procédés de l'environnement.Université Mohamed Khider de Biskra.2020.
- [9] Attias.A.J .Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Tech. Ing. vol. E1862. 2002.
- [10] François-Xavier. Perrin. Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux. Diss. Toulon, 2014.
- [11] Nalwa, H.S.Handbook of Organic Conducive Molecules and polyrnerns".Ed Wley; p.1-4.1997.
- [12] Chiang.C.K;Park.Y.W; HeegerA.J; Shirakawa.H. The Journal of Chemical Physics,1978, 69, 5098.

- [13] Jean-Claud Dubois. Philippe Michel polymères conducteurs Techniques d'Ingénieur 1993, Traité Electronique, E1860, 1-13.
- [14] Etienne.SandDavid.L .Introduction à la physique des polymères - 2e éd. Dunod, 2012.
- [15] Tabet ,H; Slimane Ben Ali ,D.Synthese et Caracterisation de Polyaniline. Master Industrie pétrochimique. Université de 20 Août 1955 Skikda.2021.
- [16] A. Champagne .synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline .mémoire de magister, université Laval, Québec (2011)
- [17]Gourgues- Lorenzon. A.F et J –M.Haudin Matériaux pour l'ingénieur.2006 ger, (2017).
- [18]Genies. E.M, Lapkowski.M et Tsintavis.C, La polyaniline : Préparation, Propriétés et applications, New Journal of Chemistry ,1988, 12, p.181-196.
- [19] Green. A.G etWoodhead. A.E, CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I, Journal of the Chemical Society, Transactions,1910, 97, p.2388-2403.
- [20] MacDiarmid. A.G., Chiang. J.C,Richter. A.F. et Epstein. A.J., Polyaniline:a new concept in conducting polymers, Synthetic Metals,1987, 18, p.285-290.
- [21]Chan. H. S. O, Ng. S. C, Hor. T. S. A, Sun,J, Tan.K. L, Tan. B. T. G, Eur. Polym. J.,1991,27, 1303
- [22]Biaggio. S. R, Oliveira. C. L. F, Aguirre. M. J,Zagal. J. H, J.Appl. Electrochem.,1994, 24, 1059.
- [23]Sherman. B, Euler. W. B, Ren.F. R., J. Chem. Educ.,1994, 71, 94.
- [24]Yang,J, Zhao.C, Cui.D, Hou.J,Wan.M, Xu.M,J. Appl.Polym. Sci.,1995, 56, 831.
- [25]Mounia Guergouri épouse Bensegueni. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères, Thèse de doctorat ès-sciences, Spécialité : Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri de Constantine,2012.
- [26] S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, "Polyaniline" In: J. E. MARK, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Inc. 1999, pp 271-275
- [27] P. C. Wang, E. C. Venancio, D. M. Sarno, A. G. MacDiarmid, Reactive and Functional Polymers, 69, 4, 217–223 (2009).
- [28]G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, Conductive Electroactive Polymers (Intelligent Polymer Systems), Third ed., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).

- [29] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somarisi, In *Conducting Polymers, Special Applications*. L. Alcacer (ed). Reidel, Dordrecht, 105 (1987).
- [30] L. H. C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, Epstein, A. J. *Synth. Met.*, 68, 1 (1994).
- [31] P. N. Adams, A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 87, 165 (1997).
- [32] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, 95, 29, (1998).
- [33] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, R. Holler, *Synth. Met.*, 96, 55 (1998).
- [34] Y. Cao et al., *Polymer*, 30, 12, 2305–2311 (1989).
- [35] G. M. Morales, M. C. Miras, and C. Barbero, Anion effects on aniline polymerisation. *Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic*, 101, 1–3, 686 (1999).
- [36] Y. Long, Z. Chen, Y. Ma, Z. Zhang, A. Jin, C. Gu, L. Zhang, Z. Wei, M. Wan, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2205 (2004).
- [37] X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei, *Chem. Lett.*, 34, 42, (2005).
- [38] Y. Geng, et al., *Synthetic Metals*, 96, 1, 1–6 (1998).
- [39] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 25, 193 (1988).
- [40] D. M. Mohilner, R.N. Adams, and W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84,19, 3618–3622 (1962).
- [41] Z. Huang, et al., Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl– Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. *Langmuir*, 13, 24, 6480–6484, (1997).
- [42] F. Guan, et al., *Applied Surface Science*, 230, 1–4, 131–137, (2004).
- [43] A. I. Kuestan, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press (2013)
- [44] Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239, p. 387-396
- [45] Breitenbach, M. and Heckner, K.-H., Elektrochemischeuntersuchungen der bildungundeigenschaften vonpolyanilinfilmen aufplatin-undkohleelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 43, p. 267-286.

- [46] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017).
- [47] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [48] B. Kechaou. « Corrélation entre Propriétés Diélectriques et Mécaniques de Composites à Matrices Epoxyde Renforcée par des Fibres de Verres E ». Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon et de la Faculté des Sciences de Sfax, France, (2003), pp. 25.
- [49] C. Zapata. « Synthèse de Matériaux Composites par Co-Broyage en Voie Sèche. Caractérisation des Propriétés Physico-Chimiques et d'Usages des Matériaux ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Université Toulouse, France, (2004), pp. 20-21.
- [50] J.-M. Berthelot, Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures, 1999.
- [51] Jean-M Berthelot mécanique et analyse des structure 5<sup>e</sup>édition 2012 Lavoisier Paris  
IBBN : 978-2-7430-14507
- [52] A. BOUDENNE, "Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo physiques d'matériaux composites à matrice polymère," Université PARIS XII, 2003.
- [53] M. Poncot, Comportements thermomécaniques de polymères charges selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de doctorat. Institute national25 polytechnique, Lorraine, 2009.
- [54] S.Zitouni.,Etude des propriétés des mélanges composites base de polypropylène/PPg-MAH/polyamide 66 renforcés par les fibres de verre, influence de la modification interfaciale,Thèse de doctorat. UniversitéFerhat Abbas, Sétif, 2008.
- [55]L.H. Sperling, Introduction to physicopolymère science, 2nd Edition, New York: Wiley Interscience, 59-72, 1992.

[56]M.Thomine, Relations viscoélasticité/tribologie des élastomères charges. Application aux joints d'Etanchéité dans les roulements billes, Thèse de doctorat. Institute National des Sciences Appliqués de LyonIV, 2004.

[57] A. Lazzeri, Y.S.Thio, R.E.Cohen, J. Appl. Polym. Sci. 91, 2, 925-935, 2004.

[58]M.Xantos, Functional fillers for plastics, Part II. In: Surface Modifiers and Coupling agents, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 58-67, 2005.

[59]C.Sung-Seen, C. Nah, S.G. Lee, B.W. Jo, Polym.Inter.52, 8, 1382-1389, 2003.

[60]O.Y.Chun, Etude des interactions l'interface silice-caoutchouc, Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace, 1994.

[61]B.K. G.Theng, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1979.

[62]<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archivesth12/archivesplastiques-et-composites-tiaam/archive-1/charges-a3220/nature-et-caracteristiquesdes-charges-a3220niv10002.html>

[63]Goran, M, E ; Guessan, A, A, G. Suivi de la Transformation des fèves de Cacao et Application de l'HACCP au niveau de l'Entreprise SACO en Côte d'Ivoire. Mémoire master Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire. Université 8 MAI 1945 GUELMA. 2015

[64]AISSA, H. Composition et procédés de fabrication de chocolat. Mémoire master Chimie Analytique. Université A. MIRA Bejaia. 2020.

[65] HafsI, A ; Bouderbai, I. Caractérisation et analyse de la structure de pin d'alep de la forêt d'el hamimet (oum el bouaghi). Mémoire master Ecologie des milieux naturels. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi. 2022

[66]RAHMANI, H ; S ; ZEMOUR, W. Effets pharmacologiques des extraits bruts des graines de Pinushalepensis Mill. Biochimie Appliquée. Université aklimohandoulhadj – bouira. 2019.

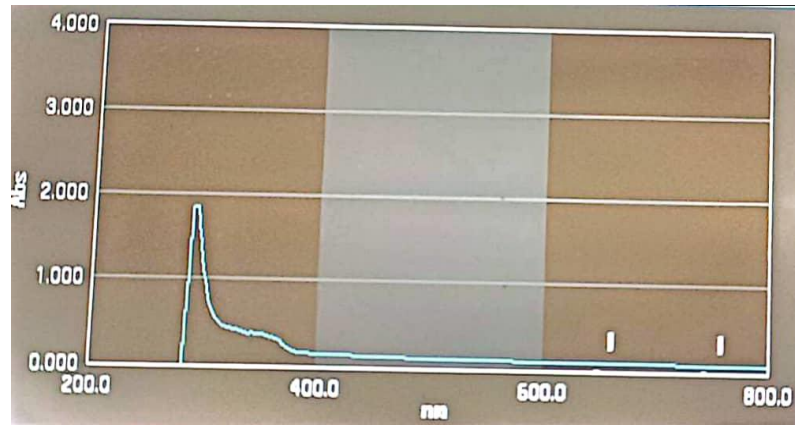
[67] : Dictionnaire Glossaire de la vie biologique (on ligne) disponible sur (<http://www.aquaportail.com/definition-1904-conductimetre.html>) consulter le 19/06/2023

[68]:Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.

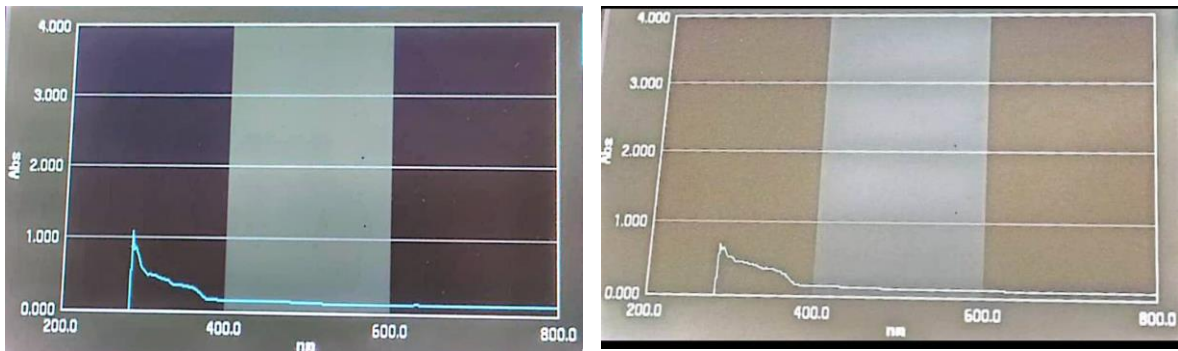
[69]: Adrien BERNARD, Jean-Yves BERNARD , Cédric DEPOND ,Isabelle GARCIA ,Alex JI ,A.REDBRAN, Pierre-Alain ,RUBBO ,Michel SANT (on ligne ) disponible sur (<http://www.techno-science.net/glossaire-definition/Densite.html>) consulter le 19/06/2023.

[70]: A.A.Ganash , R.A.Alghamdi, Fabrication of a novel polyaniline/green-synthesized, silver-nanoparticle-modified carbon paste electrode for electrochemical sensing of lead ions , Journal of the Chinese Chemical Society.68 (2021)2312-2325.

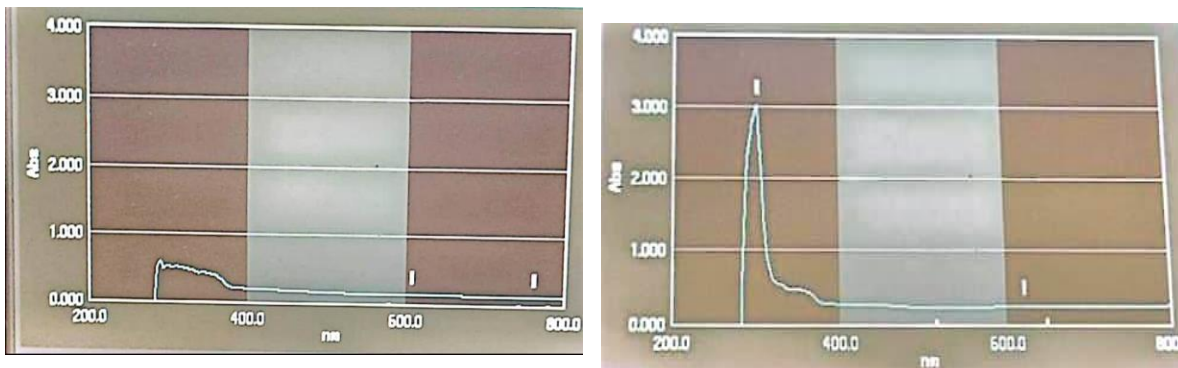
# **Annexe**



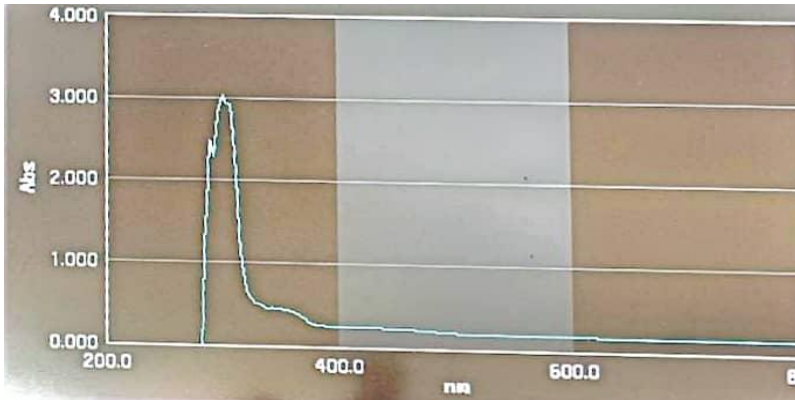
**Figure V.8 :** La variation d'absorbance de polyaniline non dopé.



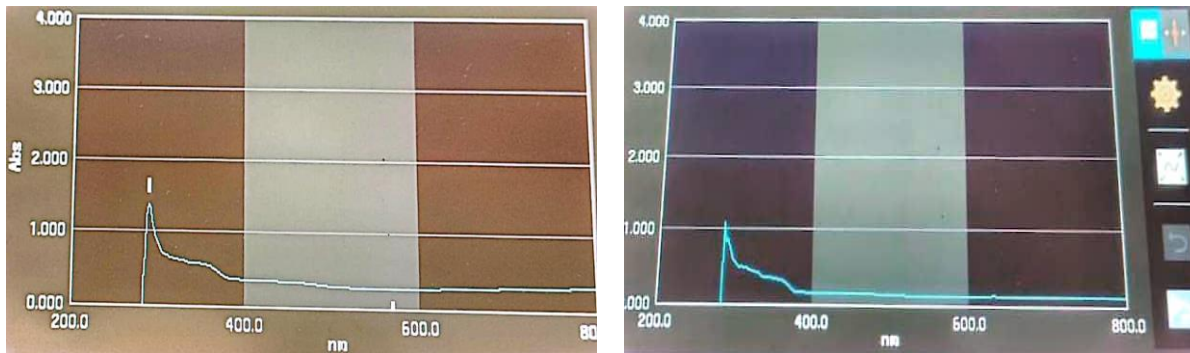
**Figure V.9 :** Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 3 PPC et 4.3 PPC (le pin).



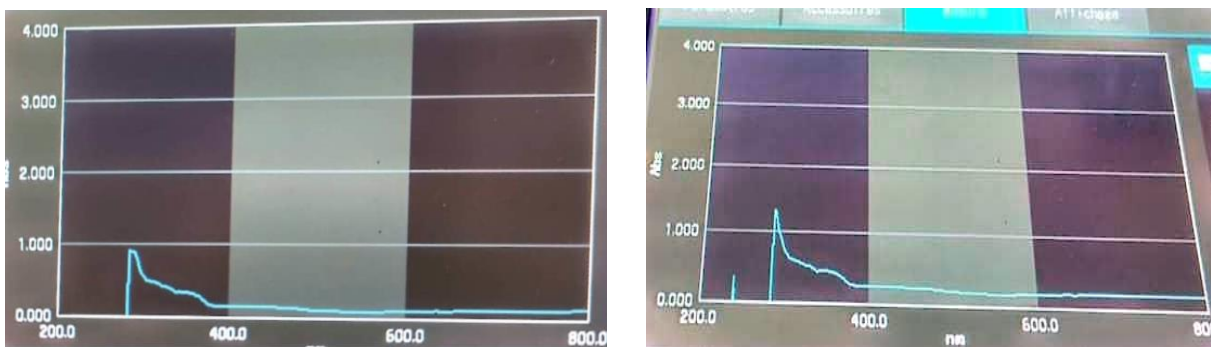
**Figure V.10 :** Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 4.3 PPC et 6.4 PPC (Le pin).



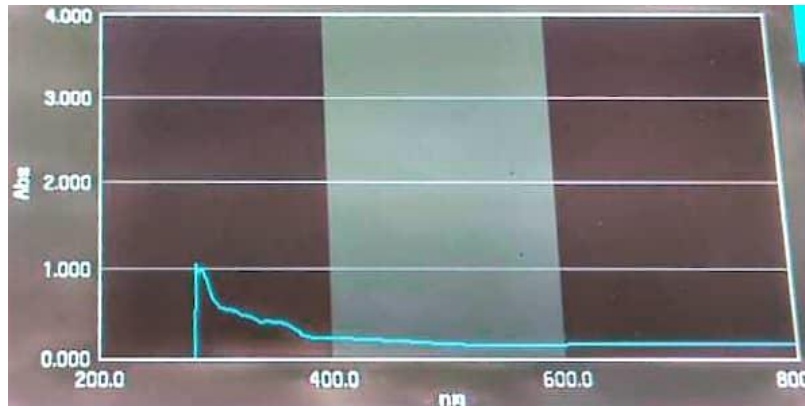
**Figure V.11:** La variation d'absorbance de polyaniline dopé 43 PPC (Le pin).



**Figure V.2 :** Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 3 PPC et 4.3 PPC (cacao).



**Figure V.13 :** Les variations d'absorbance de polyaniline dopé 6.4 PPC et 9 PPC (cacao).



**Figure V.4 :** La variation d'absorbance de polyaniline dopé 43 PPC (cacao).