



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème:

Procédé de Fabrication et Caractérisation de
Composite à Base de Polyamide 11,
Polyaniline et TiO_2

Réalisé par:

- Khaled Djazia Soundos
- Hadouar Assil Malak

Encadré par:

Dr. Lakhdari Delloula
Dr. Chelil Ouassila

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Haul technologique à l'université de Skikda avec la collaboration de l'université de Sétif et l'unité de recherche en Fabrication Additive URFA-CRTI à Setif.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre directrice de mémoire Mme. D.Lakhdari, maître de Recherche A, à l'unité de recherche en Fabrication Additive URFA-CRTI à Setif, notre Co-directrice Mme O. Chelil, pour la patience, l'orientation et les conseils durant la période de travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude et notre vif remerciement à monsieur K. Djilani Qui est malgré ses lourdes responsabilités nous a assuré le bon déroulement du travail au sein du Haul technologique à l'université de Skikda, et Mme H.Brahimi Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, sa patience et sa grande gentillesse enfin pour son soutien en toutes circonstances.

Nous adressons également nos respectueux remerciements à Mme H.Tabet, et aux membres de jury du département de la pétrochimie.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Dédicaces

Grâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté, la force pour
réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile :

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié pour moi,

Pour leur soutien indéfectible et leur amour sans limite,

Mon agréable père et ma tendre et géniale mère,

Et j'espère qu'ils seront toujours fiers de moi,

A mes belles et gentilles sœurs Insaf, Ikram et Fatima ,Pour leur compréhension et soutien,

A ma binôme Hadouar Assil Malak,

A mon grand-père maternel Farhat,

A mon oncle Salah Sandal,

A mon cher oncle paternel Fayçal, ma cher tante Leila, **l**eur fils, et leurs filles,

A mes professeurs, pour leur enseignement inspirant et leur guidance tout au long de ce
parcours.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire,

Je vous adresse ma profonde gratitude.

Ce travail vous est dédié.....

Djazia Soundous

Dédicaces

Gâce à dieu tout puissant, qui m'a donné le courage, la volonté, la force pour réaliser ce mémoire, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail que j'espère utile :

A mes très chers parents,

A mes belles et gentilles sœurs Lina , Nada ,Loudjain, Anayis et Ilef

A ma binôme Khaled Djazia Soundous ,

A ma grande famille mes grand parent , mes tante mes oncle et mes cousines.

A mes amis Amel Sirine Hadjer Issrae Meriem Ines Sara et Besma

A mes collègues

A mes professeurs, pour leur enseignement inspirant

et leur guidance tout au long de ce parcours.

A toutes les personnes qui ont contribué de

près ou de loin à la réalisation de ce mémoire,

Je vous adresse ma profonde gratitude.

Ce travail vous est dédié.....

Assil Malak Hadouar

Résumé

Ce travail de recherche a exploré la synthèse et la caractérisation de composites à base de polyamides 11 combinée à l'oxyde de TiO_2 et de la polyaniline, pour l'élimination efficace des polluants organiques tels que le bleu de méthylène dans l'eau et les eaux usées. Dans le cadre de cette recherche, nous avons exploré plusieurs aspects importants et obtenu des résultats appréciables.

Mots clés : Polyamide 11, poly aniline ; Dioxyde de Titane ; Bleu de méthylène ; Adsorption.

ملخص

في هذا البحث تم استكشاف تخليق وتوصيف المركبات القائمة على متعدد الأميد 11 مع أكسيد ثنائي التيتانيوم ومتعدد أنيلين لإزالة الملوثات مثل الميثيلين الأزرق من المياه ومياه الصرف الصحي بشكل فعال. استكشفنا في هذا البحث عدة جوانب مهمة وحصلنا على نتائج ملموسة

الكلمات المفتاحية: بولي أميد 11، متعدد أنيلين؛ ثاني أكسيد التيتانيوم؛ الميثيلين الأزرق؛ الامتصاص

Abstract

This research work explored the synthesis and characterization of composites based on polyamide 11 combined with TiO_2 oxide and polyaniline, for the effective removal of organic pollutants such as methylene blue from water and wastewater. In this research, we explored several important aspects and obtained appreciable results.

Key words: Polyamide 11, polyaniline; Titanium dioxide; Methylene blue; Adsorption.

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire.....	i
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	ix
Liste des abréviations.....	x
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

Introduction.....	5
I.1 Polymères.....	5
I.1.1 Historique sur les polymères.....	5
I.1.2. Définition.....	6
I.I.2.1 Monomère.....	6
I.I.2.2 Polymère.....	6
I.1.3. Classification des polymères.....	6
I.I.3.1 Origine.....	6
I.I.3.2 Nombre de motif	8
I.I.3.3 Architecture.....	10
I.I.3.4 Cristallinité.....	12
I.I.3.5 Comportement thermique	13
I.I.3.6 Tacticité.....	15
I.1.4 . Propriété physique et chimique du polymère industriel.....	17
I.1.5 .Mécanisme de polymérisation.....	17
I.1.5.1 Réactions de polycondensation.....	17

I.1.5.2	Processus de polymérisation en chaîne.....	17
I.2	Notion sur les polymères conducteurs.....	18
I.2.1	Découverte du polymère conducteur.....	18
I.2.2	Domaine d'application.....	19
I.2.3	Notion sur la polyaniline (PANI).....	20
I.2.3.1	Structure du polymère.....	22
I.4	Application.....	26
I.3	Polymères mixtes.....	26
I.3.1	Définition des polymères mixtes.....	26
I.3.2	Thermodynamiques des polymères mixtes.....	27
I.3.3	Domain d'application.....	28
Conclusion.....		29
Références bibliographique.....		30

CHAPITRE II : Composites et leurs applications

Introduction.....		32
II.1. Matériaux étudiés.....		32
II.1.1 Polyamide-11.....		32
II.1.1.1	Structure et synthèse.....	33
II.1.1.2	Morphologie.....	35
II.1.1.3	Propriétés et applications.....	40
II.1.2 Dioxyde de titane TiO ₂		41
II.1.2.1	Structures de dioxyde de titane TiO ₂	41
II.1.2.2	Méthodes d'élaboration de TiO ₂	43
II.1.2.4	Propriétés et applications.....	45
II.2 Adsorption.....		48
II.2.1	Définition.....	48
II.2.2	Types d'adsorption.....	49

II.2.3 Mécanisme d'adsorption.....	50
II.2.4 Facteurs influents sur l'adsorption.....	51
II.3 Composites.....	52
II.3.1 Généralités.....	52
II.3.2 Méthodes d'élaboration.....	54
II.3.3 Morphologie et propriétés des composites à base de polyamide 11.....	57
Conclusion.....	58
Références bibliographiques.....	59

CHAPITRE III : Matériaux et méthodes

III.1 Introduction.....	63
III.2 Matériaux.....	63
III.2.1 Polyamide 11.....	63
III.2.2 Polyaniline PANI.....	64
III.2.3 Dioxyde de Titanium TiO ₂	65
III.2.4 Hydroxyde de Sodium.....	66
III.2.5 Acide formique.....	66
III.2.6 Dichlorométhane.....	66
III.2.7 Acide chlorhydrique.....	67
III.2.8 Bleu de Méthyle.....	67
III.3 Dispositifs de l'élaboration des films.....	68
III.3.1 Matériels utilisés.....	68
III.3.2 Verreries utilisés.....	68
III.4 Description de la manipulation.....	69
III.4.1 Préparation des films en PA 11.....	69
III.4.2. Préparation des films en PA11\TiO ₂	70
III.4.3 Préparation des films en PA11\PANI.....	72
III.5 Dispositifs de l'élimination du colorant.....	72

III.5.1 Matériels utilisés.....	72
III.5.2 Protocole expérimental.....	72
III.6 Appareillage.....	73
III.6.1 Spectroscopie UV-Visible.....	74
III.6.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier IRTF.....	74
III.6.3 Techniques microscopiques.....	75
III.6.3.1 Microscopie optique.....	75
III.6.3.2 Microscopie à Force Atomique : AFM.....	77
Conclusion.....	77
Références bibliographiques.....	78

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Introduction.....	77
IV.1 Caractérisation optique des composites.....	77
IV.1.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	77
IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie Ultra-violet Visible.....	79
IV. 2 Caractérisation par microscope optique.....	81
IV.3 Caractérisation des dépôts par AFM.....	82
IV .4 Application.....	84
IV.4.1 Influence du pH sur le processus d'adsorption.....	85
IV.4.2 Influence de temps sur l'adsorption de colorant.....	88
IV.5 Conclusion.....	92
Références bibliographiques.....	93
Conclusion générale.....	95
Perspectives.....	96

Liste des figures

Figure I. 1 : Formation du polystyrène.....	6
Figure I. 2 : Polymères naturels : Exemple de l'amidon et de la cellulose.....	7
Figure I. 3 : Synthèse de la nitrocellulose à partir de la cellulose.	7
Figure I. 4 : Polymère synthétique : Exemple de Polypropylène.....	8
Figure I. 5 : Arrangements de copolymères : (a) Deux types différents de mers (représentés par des cercles ouverts et des cercles remplis) sont placés de manière aléatoire. (b) Les mers sont alternativement disposés. (c) Un copolymère en bloc. (d) Un copolymère greffé.....	9
Figure I. 6 : Polymère linéaire.....	11
Figure I. 7 : Polymère ramifiés.....	11
Figure I. 8 : Polymère réticulés.....	11
Figure I. 9 : Polyéthylène téréphtalate.....	12
Figure I. 10 : Polyméthacrylate.....	13
Figure I. 11 : Comportement d'un thermoplastique.....	14
Figure I.12 : Comportement d'un thermodurcissable.....	14
Figure I.13 : Type de tacticité.....	15
Figure I.14 : Différents monomères des polymères conducteurs.....	19
Figure I. 15 : Formule du monomère aniline est C_6H_7N	21
Figure I. 16 : Différent forme de la PANI selon le degré de réduction.....	21
Figure I. 17 : Structure de la préparation de la PANI selon l'oxydation chimique.....	24
Figure I.18 : Structure de la préparation de la PANI selon La méthode de préparation électrochimique.....	24
Figure II. 1 : Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque.....	34
Figure II. 2 : Réaction de polycondensation du PA11.....	35

Figure II. 3 : Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines.....	36
Figure II. 4 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en Transmission en lumière polarisée.....	37
Figure II.5 : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11. (a) Conformation parallèle, (b) conformation antiparallèle.....	38
Figure II. 6 : Maille cristalline du PA11.....	39
Figure II. 7 : Structures massives de rutile et d'anatase.....	42
Figure II. 8 : Illustrant le mécanisme synthétique sol-gel en présence d'un (a) acide, (b) base, et (c) condition basique templatisée avec P123 dans le diméthylformamide.....	44
Figure II. 9 : Illustration du processus de synthèse des nanotubes de TiO ₂ sur un substrat de FTO par la méthode hydrothermale.....	45
Figure II. 10 : Mécanisme de TiO ₂ photocatalytique: hv ₁ : pure TiO ₂ ; hv ₂ : métal-dopé TiO ₂ et hv ₃ : non métal-dopé TiO ₂	47
Figure II.11 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....	51
Figure. II.12 : Schéma d'un matériau composite.....	53
Figure.II.13 : Constituants d'un matériau composite.....	54
Figure. II.14 : Trois principales méthodes d'élaboration des composites polymères: A) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ.....	56
Figure III.1 : Photo de la polyaniline.....	65
Figure III.2 : (a)Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂ . (b) Photo de la poudre TiO ₂ anatase.....	66
Figure III.3 : Photo de bleu de méthylène poudre.....	67
Figure III.4 : Photo de montage de la synthèse des films en PA11.....	68
Figure III.5 : Photo des prélèvements à sécher dans les boîtes pétries.....	69
Figure III.6 : Photo de film PA11\TiO ₂	70

Figure III.7 : Photo des prélèvements à sécher dans les boîtes pétries.....	71
Figure III.9 : Photo représente le montage et le mélange PA 11\PANI.....	72
Figure III.10 : Photo de film PA11\PANI.....	74
Figure III.11 : Photo du spectrophotomètre AGILENT CARY 60 UV-Vis.....	75
Figure III.12 : Spectroscopie IR à Transformée de Fourier.....	76
Figure III.13 : Microscopie optique.....	76
Figure III.14 : Microscopie à force atomique AFM.....	77
Figure IV .1 : Spectres IRTF : (a) PA11 pur et PA11/PANI (1g) et PA11/PANI (0 ,5 g), (b) PANI pur.....	78
Figure IV .2 : Spectres IRTF :(a) PA11 pur et PA11/TiO ₂ (1,5%, 3% ,5% ,10% ,15%, 20%), (b)TiO ₂	79
Figure IV .3 :Spectres UV de (a) PA11pur et PA11/TiO ₂ (1,5%, 3% ,5% ,10% ,15%, 20%),(b) PANI , PA11/PANI (1g) et PA11/PANI (0 ,5g).....	81
Figure IV.4 : Micrographie optique de :(a)PA11, (b) PA11/TiO ₂ (1.5%), (c)PA11/TiO ₂ (5%), (c)PA11/TiO ₂ (15%), (d) PA11/PANI (0,5 g), (e) PA11/PANI (1g).....	82
Figure IV.5 : Image topographie par AFM (2D) et(3D) :(a) PA11, (b) PA11/TiO ₂ (1,5%), (c) PA11/TiO ₂ (5%), (d) PA11/TiO ₂ (15%), (e) PA11/PANI (0,5g) , (f) PA11/PANI (1g)	83
Figure IV.6 : Spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11 en fonction de pH.....	86
Figure IV.7 : Spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11/PANI avec divers pourcentages de TiO ₂ (0,5g et 1g) en fonction de pH.....	86
Figure IV.8 : Spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11/TiO ₂ avec divers pourcentages de TiO ₂ (1.5 % , 3%,5%,10%, 15%, 20%)en fonction de pH.....	87
Figure IV.9 : Spectres BM adsorbé par PA11 à différents temps à pH=12.....	88
Figure IV.10 :(a) Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM par PA11 pur à pH=12.....	89
Figure IV.11 :Spectres BM adsorbé par PA11/PANI (0.5g) à différents temps pH=12.....	89
Figure IV.12 : Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM par PA11/PANI (0,5 g) à pH=12.....	90

Figure IV.13: Spectres BM adsorbé par PA11/TiO₂(15) à différents temps à pH=10.....90

Figure IV.7 :Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM parPA11/TiO₂ (15%).....91

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Méthodes de synthèse de TiO ₂ et procédés associés.....	43
Tableau II.2 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.....	50
Tableau II.3 : Synthèses des différentes méthodes d'élaboration.....	56
Tableau III.1 : Principale propriété du PA11 LMNO.....	64
Tableau III.2 : Caractéristiques du bleu de méthylène.....	67
Tableau IV.1 : Longueurs d'onde des échantillons étudiées.....	80
Tableau IV.2 : Rugosité de surface (RMS) du PA11 des différents nanocomposites.....	83
Tableau IV.3 : Evolution de l'absorbance, quantité adsorbée et taux d'élimination de BM adsorbée par PA11, PA11/TiO ₂ (15%), PA11/PANI (0,5 g).....	92

Liste des abréviations

AF :	Acide formique
AFM :	Microscopie à force atomique.
B_v :	Bande de valence.
B_c :	Bande de conduction.
BM :	Bleu de méthylène.
CNC :	Nanocellulose cristallin.
DCM :	Dichlorométhane.
IRTF :	Infra rouge à transformée de Fourier.
LEB :	Leucoméraldine.
PA11 :	Polyamide 11.
PANI :	Polyaniline.
q_e :	Quantité de colorant adsorbée.
RMS :	Root men square.
R :	Taux d'élimination du colorant.
T_g :	Température de transition vitreuse.
UV-vis :	Ultra-violet visible.
ω :	Vitesse d'agitation.

INTRODUCTION GENERALE

Les composites polymères renforcés sont exploités depuis de nombreuses années de manière performante dans divers secteurs de l'économie, tels que l'automobile, pétrochimie l'aérospatiale et la construction [1]. Les charges les plus populaires sont la farine de bois [2], les fibres de carbone [3], les fibres de verre [4], les argiles [5], TiO_2 [6], la cellulose [7] et les fibres de lin [8]. Cependant, le principal défaut des produits polymères conventionnels est leur influence néfaste sur un milieu naturel résultant d'une gestion inadéquate des déchets ainsi que de la nécessité de répondre à la demande croissante des consommateurs en matière de nouveaux matériaux.

Dans ce contexte, la commercialisation de nouveaux matériaux avancés à base de biopolymères se heurte à de nombreux obstacles et a été largement étudiée dans la littérature par des chercheurs issus du monde universitaire et de l'industrie. Il a toujours été prouvé qu'un additif aux charges minérales et fibreuses a un impact positif sur les propriétés mécaniques et la stabilité thermique, et dans de nombreux cas, il permet de réduire considérablement les coûts de production, ce qui est important pour de nombreux industriels.

Les charges inorganiques utilisées dans les composites polymères présentent non seulement des avantages, mais aussi des inconvénients. En effet, les propriétés finales des matériaux conçus dépendent de l'interaction (adhésion) à l'interface entre la charge et la matrice polymère. L'amélioration des interactions à l'interface charge-polymère est une question importante pour les scientifiques.

Parmi les polymères biosourcés les plus utilisés on trouve le polyamide 11 (PA 11), un polyamide aliphatique commercial produit à partir de l'huile de ricin. Bien qu'il ne constitue qu'une petite fraction de la production mondiale de polyamide, le PA 11 a des applications dans un large spectre de domaines, et ce, du fait de sa biocompatibilité, de sa bonne résistance à l'huile et à l'eau salée, de ses excellentes propriétés piézoélectriques et cryogéniques, et de sa plus faible hydrophilie par rapport aux polyamides 6 et 6.6, plus largement utilisés [9].

De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'amélioration des propriétés du PA 11, principalement par l'incorporation de charges inorganiques [10], ou par le mélange avec d'autres polymères, notamment biosourcés, comme le poly(acide l-lactique) ou les polyhydroxyalcanoates, afin d'élargir encore le champ d'application [11].

La polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction.

En effet, les groupes N-H de la structure PANI offrent des propriétés de protonation, de déprotonation et des propriétés physico-chimiques appréciables. La PANI est principalement synthétisée par polymérisation par voie chimique et électrochimique [12].

Les travaux réalisés pendant ce mémoire visent à élaborer et développer un nouveau catalyseur par dissolvation à base de polyamide renforcé par TiO_2 et de la PANI par voie chimique pour des colorants tel que bleu de méthylène et les colorants utilisés dans l'industrie pétrochimique, [13].

Les principaux résultats obtenus ont été présentés dans quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à l'étude bibliographique sur les polymères et les polymères conducteurs. Ensuite le deuxième chapitre, présente un aperçu général sur les matériaux utilisés dans cette étude : le PA11 et le TiO_2 structures, synthèses, formules chimiques, propriétés physiques et chimiques et leurs domaines d'applications, et on conclure ce chapitre par présentation des notions sur l'adsorption et les techniques d'élaboration de matériaux composites.

Ensuite, l'optimisation des conditions de préparation des composites, leurs applications et les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons obtenus sont présentés dans le troisième chapitre.

Les discussions et les résultats expérimentaux sont abordés dans le quatrième chapitre. En effet, le manuscrit s'achève par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]. Muhammad A, Rahman Md R, Bains R, Bakri MKB. Applications of Sustainable Polymer Composites in Automobile and Aerospace Industry. In: *Advances in Sustainable Polymer Composites*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering: Cambridge, UK; 2021. p. 185–207.
- [2]. Borah JS, Kim DS. Recent development in thermoplastic/wood composites and nanocomposites: A review. *Korean J Chem Eng*. 2016;33:3035–3049.
- [3]. Durmaz BU, Aytac A. Investigation of the mechanical, thermal, morphological and rheological properties of bio-based polyamide11/poly (lactic acid) blend reinforced with short carbon fiber. *Mater Today Commun*. 2022;30:103030.
- [4]. Jubinville D, Abdelwahab M, Mohanty AK, Misra M. Comparison in composite performance after thermooxidative aging of injection molded polyamide 6 with glass fiber, talc, and a sustainable biocarbon filler. *J Appl Polym Sci*. 2020;137:48618.
- [5]. Guo F, Aryana S, Han Y, Jiao Y. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites. *Appl Sci*. 2018;8:1696.
- [6]. Brząkalski D, Przekop RE, Frydrych M, Pakuła D, Dobrosielska M, Sztorch B, Marciniak B. Where ppm Quantities of Silsesquioxanes Make a Difference—Silanes and Cage Siloxanes as TiO₂ Dispersants and Stabilizers for Pigmented Epoxy Resins. *Materials*. 2022;15:494.
- [7]. Bajwa DS, Adhikari S, Shojaeiarani J, Bajwa SG, Pandey P, Shanmugam SR. Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced bio-composites with compatibilizer. *Constr Build Mater*. 2019;204:193–202.
- [8]. More AP. Flax fiber-based polymer composites: A review. *Adv Compos Hybrid Mater*. 2022;5:1–20.
- [9]. Martino L, Basilissi L, Farina H, Ortenzi MA, Zini E, Di Silvestro G, Scandola M. Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. *Eur Polym J*. 2014;59:69–77.
- [10]. Mancic L, Osman RFM, Costa AMLM, d’Almeida JRM, Marinkovic BA, Rizzo FC. Thermal and mechanical properties of polyamide 11 based composites reinforced with surface modified titanate nanotubes. *Mater Des*. 2015;83:459–467.

[11]. Walha F, Lamnawar K, Maazouz A, Jaziri M. Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11. *Polymers*. 2016;8:61.

[12]. Deshmukh MA, Celiesiute R, Ramanaviciene A, Shirsat MD, Ramanavicius A. EDTA_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (II), lead (II) and mercury (II) ions. *Electrochim Acta*. 2018;259:930–938.

[13]. Weisang E, Valet A. Sweetening des Produits Pétroliers par Oxydation Catalysée par les Colorants au Soufre. Paper presented at: 5th World Petroleum Congress; May 1959; New York, USA.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans ce chapitre, on va explorer les polymères, en commençant par leur définition et les différents types qui les caractérisent. On abordera également les mécanismes de polymérisation, qui sont fondamentaux pour la synthèse des polymères, qu'ils soient par addition ou par condensation. Nous aborderons également les propriétés des polymères, qui jouent un rôle déterminant dans leurs performances et leurs applications.

On s'intéressera aussi aux polymères conducteurs, qui présentent des propriétés électriques uniques et des applications innovantes dans divers domaines. Enfin, on se penchera sur les polymères mixtes, qui combinent plusieurs types de polymères afin de renforcer leurs performances et d'élargir leurs applications.

I.1 Polymères

I.1.1 Historiquesur les polymères

Les polymères sont avec nous depuis le début des temps; ils constituent la base même (les éléments constitutifs) de la vie. Les animaux, les plantes - toutes les classes d'organismes vivants - sont composés de polymères. Cependant, ce n'est qu'au milieu du XXe siècle que nous avons commencé à comprendre la véritable nature des polymères [1]. Cette compréhension est venue avec le développement des plastiques, qui sont de véritables matériaux fabriqués par l'homme et qui sont le dernier hommage à la créativité et à l'ingéniosité de l'homme. Comme nous le verrons dans les discussions ultérieures, l'utilisation de matériaux polymères a imprégné tous les aspects de nos vies. Il est difficile de visualiser le monde d'aujourd'hui avec tout son luxe et tout son confort sans les matériaux polymères fabriqués par l'homme [2].

L'industrie des plastiques est reconnue comme ayant ses débuts en 1868 avec la synthèse du nitrate de cellulose. Tout a commencé avec la pénurie d'ivoire à partir duquel étaient fabriquées les boules de billard. Le fabricant de ces boules, cherchant un autre mode de production, a parrainé un concours. John Wesley Hyatt (aux États-Unis) a mélangé de la pyroxine fabriquée à partir de coton (un polymère naturel) et de l'acide nitrique avec du camphre. Le résultat était du nitrate de cellulose, qu'il a appelé celluloid. Il est cependant enregistré qu'Alexander Parkes, cherchant un meilleur matériau isolant pour l'industrie

électrique, avait en fait découvert que le camphre était un plastifiant efficace pour le nitrate de cellulose en 1862. Hyatt, dont la découverte indépendante du celluloid est venue plus tard, a été le premier à déposer des brevets pour cette découverte.

Le nitrate de cellulose est dérivé de la cellulose, un polymère naturel. Le premier plastique vraiment fabriqué par l'homme est apparu 41 ans plus tard (en 1909) lorsque le Dr Leo Hendrick Baekeland a développé des plastiques phénol-formaldéhyde (phénoliques), la source de matériaux aussi divers que les poignées de fer à repasser et de casseroles, les meules, et les prises électriques. D'autres polymères - l'acétate de cellulose (brosses à dents, peignes, poignées de couverts, montures de lunettes); urée-formaldéhyde (boutons, accessoires électriques); poly(chlorure de vinyle) (revêtements de sol, rembourrages, isolation de fils et câbles, rideaux de douche); et le nylon (poils de brosse à dents, bas, fils de suture chirurgicaux) - ont suivi dans les années 1920 [3].

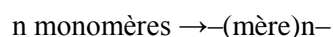
I.1.2 Définition

I.1.2.1 Monomère

Un monomère est une molécule simple capable de réagir avec d'autres monomères pour former un polymère. À la différence du polymère, les monomères sont généralement des composés chimiques de faible masse molaire ou de masses molaires peu élevées. L'unité de répétition, également appelée motif constitutif, est la plus petite unité qui résulte de la répétition de ces molécules de faible masse molaire et qui, lorsqu'elle se répète, forme une macromolécule régulière [4].

I.1.2.2 Polymère

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties [5], ce qui signifie qu'il s'agit d'une structure Macromolécule constituée de la répétition (qui définit son degré de polymérisation) d'un monomère (ou unité monomérique). On distingue les polymères synthétiques, obtenus par synthèse, les polymères naturels, issus de la nature et les polymères artificiels obtenus par modification des polymères naturels [5].



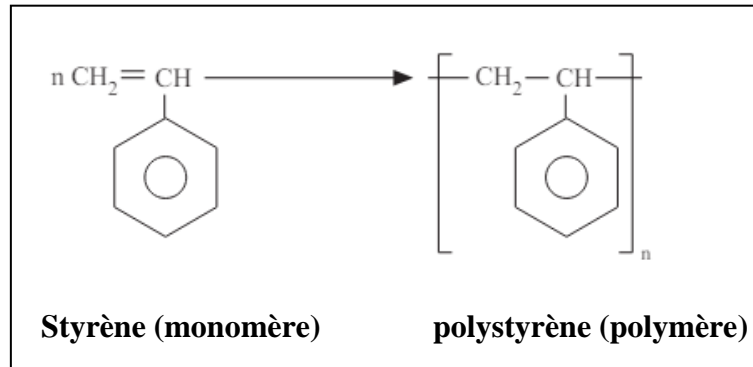


Figure I. 1 : Formation du polystyrène [7].

I.1 3 Classification des polymères

I.1.3.1 Origine

- Polymères naturels :** Les polymères naturels sont des macromolécules présentes dans les organismes vivants. Ils jouent des rôles essentiels dans les processus biologiques et sont responsables de nombreuses fonctions vitales comme La cellulose le quel est le polymère le plus abondant dans le règne végétal. Elle constitue la principale composante des parois cellulaires des plantes. Tel que Les acides nucléiques, comme l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique), sont constitués de chaînes macromoléculaires formant des polymères naturels responsables du stockage et de la transmission de l'information génétique [6].

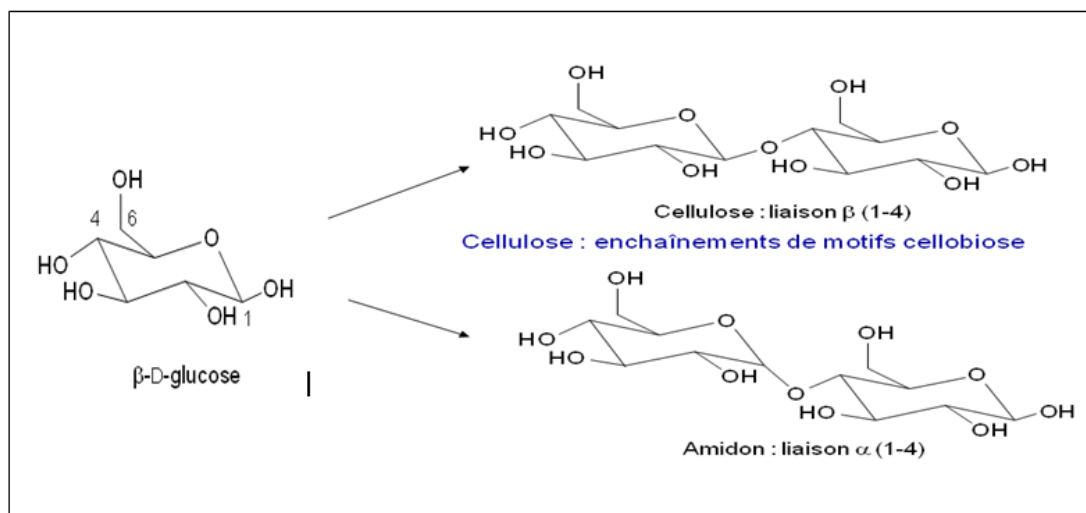


Figure I. 2 : Polymères naturels : Exemple de l'amidon et de la cellulose [7].

- **Polymères artificiels** : sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés telles que La nitrocellulose [7], qui est un ester de cellulose explosif dérivé de la cellulose, et utilisé dans des munitions. Le nitrate de cellulose est un polymère à structure fibreuse, obtenu par estérification par l'acide nitrique de la cellulose purifiée [8].

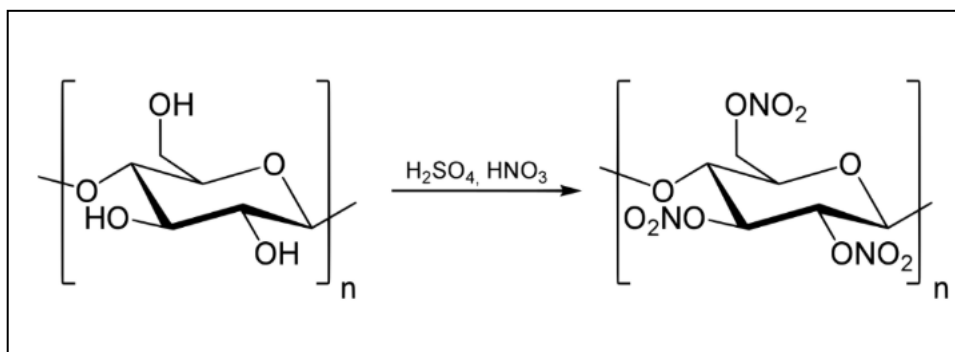


Figure I. 3 :Synthèse de la nitrocellulose à partir de la cellulose [7].

L'acétate de cellulose en modifier la cellulose de coton chimiquement par introduisant la substitution des groupements hydroxyles par des fonctions acétate, les esters obtenus par cette modification ont un caractère hydrophobe et partiellement plastifiés. Ils pourraient servir,

Entre autre, à la préparation des membranes de microfiltration. Les acétates de cellulose ont été obtenus à partir du coton via une réaction d'estérification en utilisant l'anhydride acétique comme agent acétylant. Une série d'acétates de cellulose à différents degrés de substitution a été préparée par l'hydrolyse basique partielle de l'ester totalement acétylé.

- **Polymères synthétique** : sont des macromolécules produites par des réactions chimiques contrôlées. Ils sont fabriqués à partir de monomères spécifiques et peuvent être conçus pour avoir des propriétés et des caractéristiques précises en fonction des besoins de l'application ; Parmi les polymères synthétiques les plus courants, on peut citer le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC (polychlorure de vinyle), le PET (polyéthylène téréphtalate), le nylon, le polycarbonate, le polyuréthane, et bien d'autres[9,4].

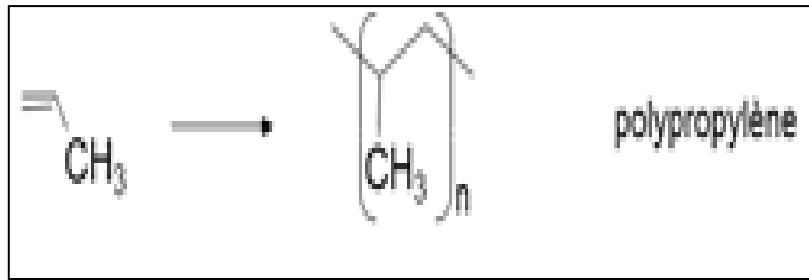


Figure I. 4: Polymère synthétique : Exemple de Polypropylène.

I.1.3.2 Nombre de motif

- **Homopolymères** : Homopolymère est un polymère qui est produit par la polymérisation d'un monomère unique. Par exemple, le polystyrène n'est composé que de résidus de monomère de styrène, ce qui en fait un homopolymère.
- **Copolymères** : Un copolymère se compose de deux monomères ou plus. Ils largement utilisés dans le commerce en sont par exemple, le polyéthylène-acétate de vinyle (PEVA), le caoutchouc nitrile et le styrène acrylonitrile-butadiène (ABS) sont tous des copolymères. La formation d'un copolymère à partir de différents monomères est appelée copolymérisation. Ce processus est souvent utilisé pour améliorer ou modifier les propriétés des plastiques.

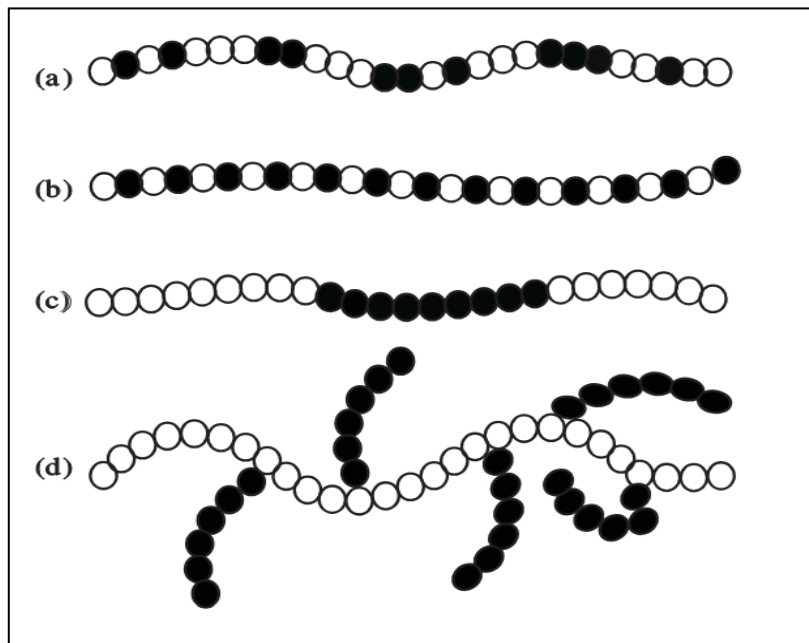


Figure I. 5 : Arrangements de copolymères : (a) Deux types différents de mers (représentés par des cercles ouverts et des cercles remplis) sont placés de manière

aléatoire. (b) Les mers sont alternativement disposés. (c) Un copolymère en bloc. (d) Un copolymère greffé.

➤ **Types de copolymères**

- **Copolymère Aléatoire (ou statistique) :** La séquence A—B est strictement régie par le hasard, soumise uniquement aux abondances relatives des unités de répétition. Pour des proportions égales de A et B, nous pourrions avoir des structures comme :



Un tel polymère pourrait être appelé poly (A-stat-B) ou poly (A-ran—B).

- **Copolymère alterné :** Un motif régulier d'alternance des unités de répétition dans poly(A—alt—B):

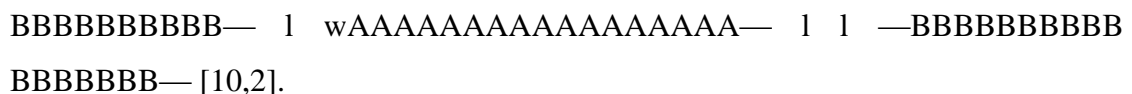


- **Copolymère bloc (séquencé) :** Une longue séquence ininterrompue de chaque monomère



La structure ci-dessus a trois blocs, et est appelée poly(A-bloc—B—bloc-A), ou un copolymère tribloc ABA. Si un copolymère est ramifié avec différentes unités de répétition se produisant dans les branches et le squelette.

Grefe : Cette ségrégation est souvent réalisée en premier lieu en homopolymérisant le squelette. Celui-ci est dissous dans le deuxième monomère, avec des sites le long de la chaîne originale devenant l'origine de la croissance des chaînes latérales du monomère :



I.I.3.3 Architecture

- **Polymères linéaires :** formés par l'assemblage de longues chaînes de monomères liés par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont stabilisées par des liaisons secondaires telles que des liaisons hydrogène ou des forces de Van der Waals, qui assurent la cohésion du polymère. En présence de ces liaisons, le matériau devient rigide et exhibe des propriétés typiques des solides.

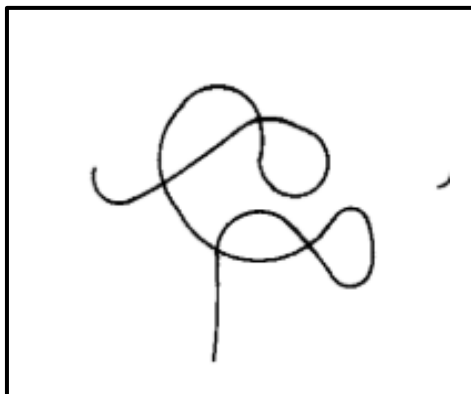


Figure I. 6 : Polymère linéaire.

- **Polymères ramifiés** : sont définis comme ayant des chaînes de polymères secondaires liées à une épine dorsale primaire, ce qui donne lieu à une variété d'architectures de polymères comme les polymères en étoile, en forme de H, en pompon et en forme de peigne.

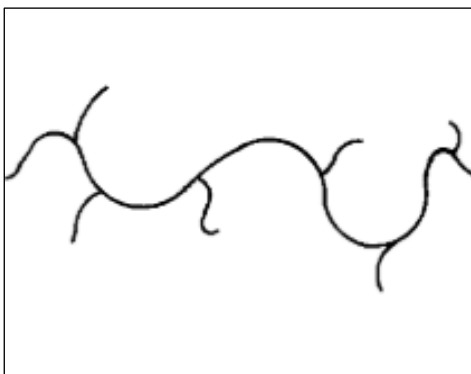


Figure I. 7: Polymère ramifiés.

- **Polymères réticulés** : se caractérisent par la formation de longues chaînes, qu'elles soient ramifiées ou linéaires, capables de créer des liaisons covalentes entre les molécules de polymère. Du fait que les liaisons covalentes dans les polymères réticulés sont bien plus robustes que les forces intermoléculaires qui attirent les autres chaînes de polymères, le résultat est un matériau considérablement plus résistant et stable.

Un exemple emblématique de ce phénomène est la vulcanisation du caoutchouc naturel. Lors de ce processus, le caoutchouc est chauffé, ce qui permet aux molécules de soufre présentes dans les chaînes de polymère de former des liaisons covalentes entre elles. Cette différence de solidité est nettement perceptible lorsque l'on compare la rigidité, la robustesse et la durabilité d'un pneu de voiture à celles d'un simple élastique [11, 12,2].

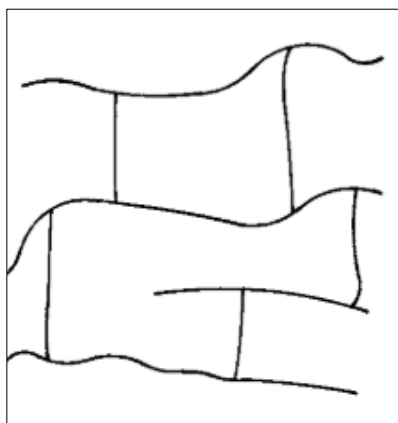


Figure I. 8: Polymère réticulés.

I.1.3.4 Cristallinité

- **Polymères cristallins** : Pour certains polymères, lors du processus de formation d'un solide, les chaînes individuelles se plient et s'emboîtent régulièrement de manière ordonnée. Le solide résultant est un polymère cristallin avec un agencement ordonné tridimensionnel à longue portée. Cependant, étant donné que les chaînes polymères sont très longues, il est impossible pour les chaînes de s'agencer parfaitement de manière équivalente à celle observée dans les matériaux de faible poids moléculaire. Une mesure d'imperfection existe toujours. Le degré de cristallinité, c'est-à-dire la fraction du polymère total dans les régions cristallines, peut varier de quelques points de pourcentage à environ 90 % en fonction des conditions de cristallisation. Des exemples de polymères cristallins comprennent le polyéthylène, le polyacrylonitrile, le poly(éthylène téréphtalate) et le polytétrafluoroéthylène .

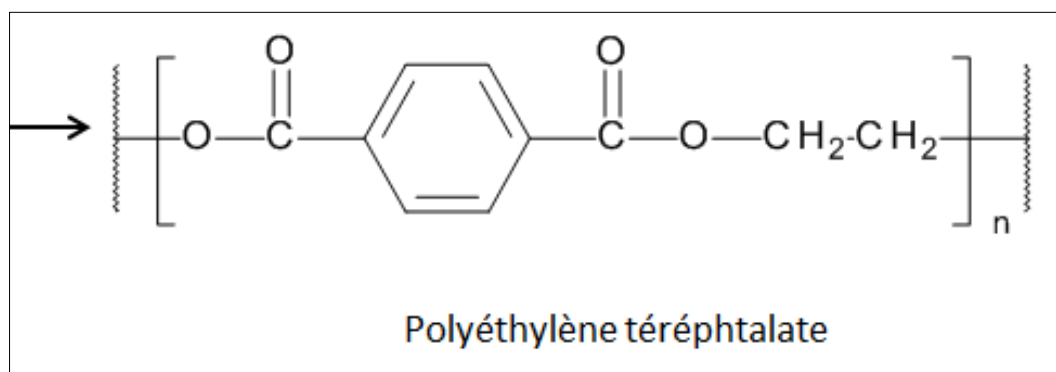


Figure I. 9: Polyéthylène téréphtalate.

- **Polymères amorphes** : Contrairement aux polymères cristallisables, les polymères amorphes possèdent des chaînes incapables de s'agencer de manière ordonnée. Ils sont caractérisés à l'état solide par un ordre à courte portée d'unités répétitives. Ces polymères vitrifient, formant un solide vitreux amorphe dans lequel les chaînes moléculaires sont arrangées de manière aléatoire et même emmêlées. Le polyméthacrylate de méthyle et le polycarbonate sont des exemples typiques.

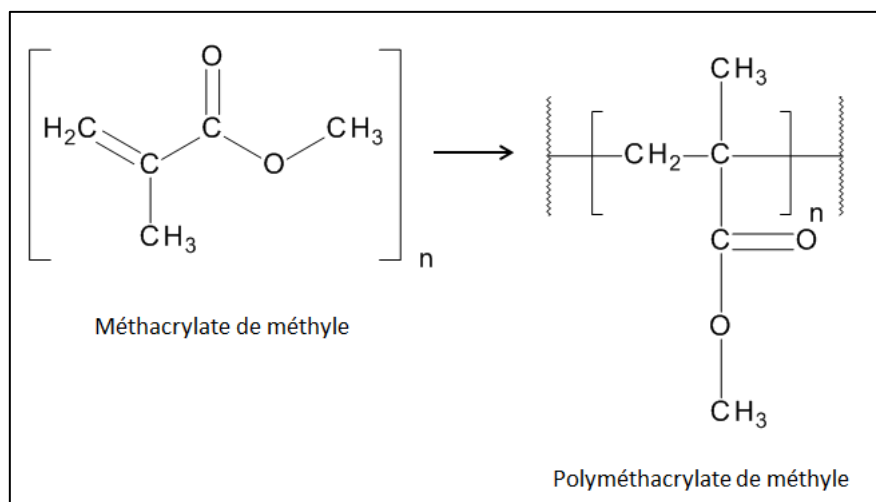


Figure I. 10: Polyméthacrylate.

- **Polymères semi-cristallins** : Les matériaux semi-cristallins ont une structure moléculaire hautement ordonnée avec des points de fusion coupants. Ils ne se ramollissent pas graduellement avec une augmentation de température, au lieu de cela, les matériaux semi-cristallins restent solides jusqu'à ce qu'une quantité donnée de chaleur soit absorbée et ensuite rapidement changer en un liquide de faible viscosité. Ces matériaux sont anisotropiques dans l'écoulement, rétrécissant moins dans la direction de l'écoulement vs. transversal à l'écoulement. Ils ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines présentent une amélioration substantielle de leurs HDT lorsqu'elles sont renforcées et conservent des niveaux utiles de résistance et de rigidité bien au-delà de leur température de transition vitreuse (T_g) [13-15].

I.I.3.5 Comportement thermique

- **Thermoplastiques** : sont des matériaux qui se ramollissent sous l'effet de la chaleur, devenant ainsi souples et malléables. En refroidissant, ils durcissent à nouveau tout en conservant leurs propriétés initiales. Ces matériaux sont également facilement

recyclables en raison de leur structure de base constituée de macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles. Ces liaisons peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, permettant aux molécules de glisser les unes par rapport aux autres pour adopter une nouvelle forme.

Lorsque la matière refroidit, les liaisons se reforment, préservant ainsi les nouvelles formes des thermoplastiques.

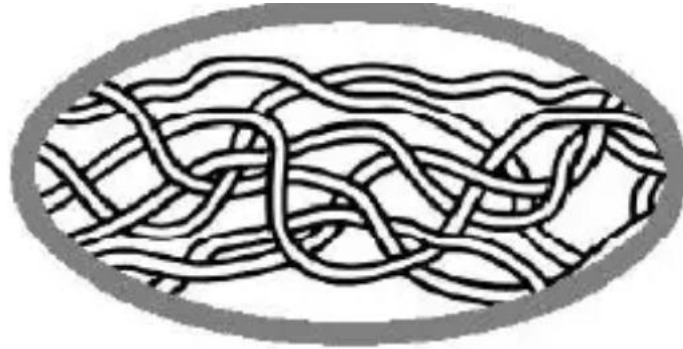


Figure I.11: Comportement d'un thermoplastique .

- **Thermodurcissables** subissent une transformation chimique lors de leur fabrication, formant des composés macromoléculaires tridimensionnels appelés matières thermodurcies ou thermorigides. Contrairement aux thermoplastiques, les chaînes moléculaires de départ sont plus courtes et réactives. Elles se lient ensemble chimiquement lors de la réaction, formant ainsi des liaisons chimiques rigides est aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel impliquant toutes les molécules présentes.

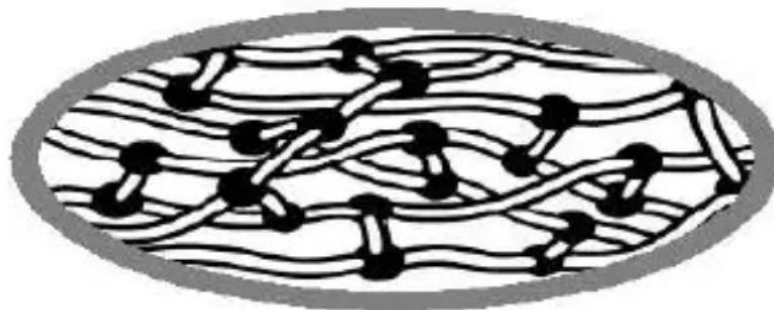


Figure I.12: Comportement d'un thermodurcissable.

- **Elastomères** :semblables au caoutchouc, possèdent des qualités élastiques. À l'état de repos, ils sont constitués de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, ces molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres, permettant ainsi la déformation de l'élastomère [16,17].

I.I.3.6 Tacticité

La tacticité se réfère à l'arrangement spatial relatif des substituants le long d'une chaîne polymère. La tacticité des polymères est pertinente sur le plan industriel car la cristallinité du polymère et des propriétés macroscopiques importantes telles que la densité, les températures de transition vitreuse et de fusion, la transparence et la rigidité d'un polymère en dépendent. Trois types principaux de tacticités ont été distingués : isotactique, syndiotactique et atactique, comme illustré dans la FigI.10 [18-19] .

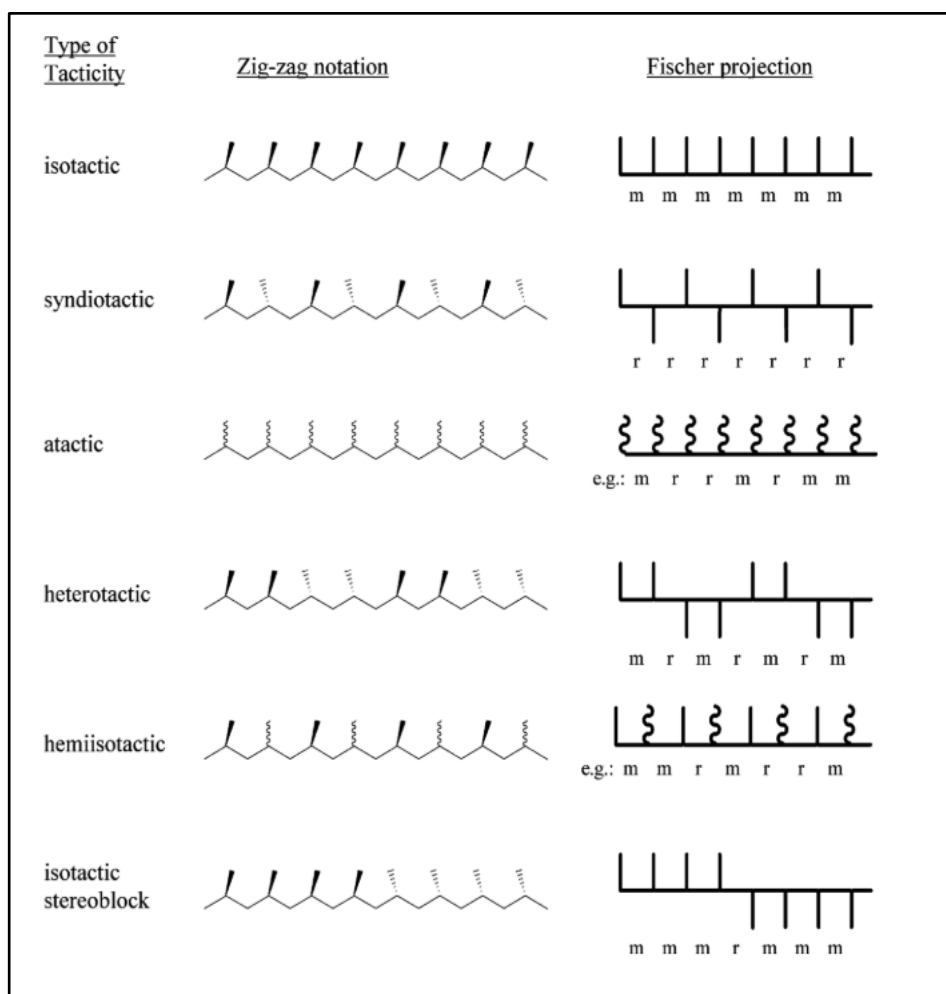


Figure I.13: Type de tacticité[20].

I.1.4 Propriété physique et chimique du polymère industriel

Les polymères synthétiques offrent en effet une multitude de propriétés et d'utilisations dans divers secteurs industriels :

- **Résistance mécanique élevée** : Les polymères synthétiques sont souvent utilisés dans des applications nécessitant une bonne résistance aux chocs, à la traction et à la flexion. Par exemple, les pièces d'automobiles, les équipements sportifs et les emballages résistants sont souvent fabriqués à partir de polymères synthétiques.
- **Résistance chimique** : Certains polymères synthétiques sont résistants à une large gamme de produits chimiques, les rendant appropriés pour des applications dans les industries chimiques et pharmaceutiques. Par exemple, les contenants pour produits chimiques et les équipements de laboratoire sont souvent fabriqués à partir de polymères résistants aux produits chimiques.
- **Isolation électrique** : De nombreux polymères synthétiques possèdent des propriétés d'isolation électrique, ce qui les rend adaptés aux applications dans l'électronique et l'électrotechnique. Par exemple, les gaines de câbles et les composants électroniques sont souvent fabriqués à partir de polymères isolants.
- **Légèreté** : Certains polymères synthétiques ont une faible densité, ce qui les rend légers et adaptés aux applications nécessitant une réduction de poids, comme dans l'industrie automobile et aérospatiale. Par exemple, les composants intérieurs des avions et des voitures, ainsi que les matériaux d'emballage légers, sont souvent fabriqués à partir de polymères synthétiques.
- **Transparence** : Certains polymères synthétiques, tels que le polystyrène et le polycarbonate, sont transparents, ce qui les rend appropriés pour les applications optiques et les vitrages. Par exemple, les fenêtres, les verrières et les lentilles optiques sont souvent fabriquées à partir de ces polymères [21].

I.1.5 Mécanisme de polymérisation

Il existe deux mécanismes fondamentaux de polymérisation. Classiquement, ils ont été différenciés en tant que polymérisation par addition et polymérisation par condensation. Dans le processus d'addition, aucun sous-produit n'est libéré, comme dans la polymérisation du chlorure de vinyle tandis que dans le processus de condensation, tout comme dans diverses réactions de condensation (par exemple, estérification, étherification, amidation, etc.) de la chimie organique, un sous-produit de faible poids moléculaire (par exemple, H₂O, HC, etc.)

est libéré. Les polymères formés par polymérisation par addition le font par l'addition successive d'unités monomères insaturées dans une réaction en chaîne favorisée par le centre actif. Par conséquent, la polymérisation par addition est appelée polymérisation en chaîne. De même, la polymérisation par condensation est désignée comme polymérisation par étapes puisque les polymères dans ce cas sont formés par condensation intermoléculaire étape par étape de groupes réactifs. Un autre processus de polymérisation qui est maintenant apparu comme un nouveau domaine de recherche d'un intérêt considérable est la polymérisation supramoléculaire.

I.1.5.1 Réactions de polycondensation

Les réactions de polycondensation sont les réactions chimiques dans lesquelles le polymère est produit par des liaisons successives entre monomères, qui émettent des molécules condensées pendant le processus de liaison. Les molécules condensées qui sont libérées dans l'environnement, en raison du processus de polycondensation dépend de la nature des monomères qui vont se lier afin de faire le polymère, par exemple, silicone-adhésifs à base de 2 composants qui sont produits au cours de la phase de polymérisation de la réaction de polycondensation émis alcools dans l'environnement, à la suite des molécules condensées produites au cours de la réaction de polycondensation. Les molécules condensées qui se forment au cours du processus de polycondensation sont des molécules de faible poids moléculaire comme l'eau, le chlorure d'hydrogène, les alcools, etc. qui sont à l'état gazeux et qui se séparent du polymère résultant par évaporation.

I.1.5.2 Processus de polymérisation en chaîne

Le processus radicalaires, cationiques ou anioniques, impliquent l'ajout successif de monomères insaturés à des centres actifs sur une chaîne de polymères en croissance. Cette méthode est caractérisée par un nombre limité de sites actifs disponibles à tout moment de la réaction.

La polymérisation en chaîne, classée par Paul Flory en 1953 et recommandée par l'UICPA, est un processus où un centre actif, tel qu'un radical libre ou un ion, se forme, permettant la polymérisation rapide de plusieurs monomères pour former une macromolécule de poids moléculaire élevé. La croissance des polymères se produit seulement à certains paramètres définis, en plus des sites actifs régénérés à chaque ajout de monomère.

Les étapes principales de la polymérisation en chaîne sont l'initiation, la propagation, le transfert et la terminaison de la chaîne. L'initiation implique la création d'un centre actif, tandis que la propagation consiste en l'ajout de monomères à ce centre actif pour allonger la chaîne polymère. Le transfert de chaîne peut survenir, où un centre actif prend un atome d'une autre molécule, générant un nouveau centre actif. Enfin, la terminaison de la chaîne se produit lorsque le centre actif disparaît, mettant fin à la croissance de la chaîne polymère.

Dans les réactions de polymérisation radicalaire, les monomères utilisés sont généralement des alcènes ou des alcènes substitués. Ces réactions d'addition procèdent par étapes via des intermédiaires réactifs, conduisant à la formation de macromolécules linéaires. La transformation des liaisons π des monomères en liaisons σ dans le polymère rend généralement ces réactions exothermiques, bien que des cas de polymérisation incontrôlée et explosive aient été signalés dans certains cas [2,4 ,3].

I.2 Notions sur les polymères conducteurs

I.2.1 Découverte du polymère conducteur

Depuis les années 50, la nécessité de créer de nouveaux matériaux se fait sentir, répondant à des besoins spécifiques qui demandent une combinaison unique de propriétés mécaniques des polymères traditionnels et des caractéristiques électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, appelés "polymères conducteurs", sont formés de polymères présentant une conductivité électrique notable.

Les débuts des polymères conducteurs ont vu le jour par l'ajout de charges conductrices externes, telles que des poudres métalliques, des fibres ou du noir de carbone, dans une matrice isolante de polymère, dite "hôte". La conductivité émerge grâce à un phénomène de percolation lorsque la concentration de ces charges conductrices dépasse un seuil spécifique. Cependant, pour garantir une conductivité efficace, le pourcentage de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale, et toute réduction du pourcentage de polymère hôte entraîne invariablement une diminution des propriétés mécaniques des composites.

En 1974, une découverte fortuite a ouvert la voie à une avancée majeure dans ce domaine. Hideki Shirakawa, chimiste à l'Université métropolitaine de Tokyo, a mis au jour par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI). Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) argenté, synthétisé avec une quantité de catalyseur largement excessive. Cette découverte inattendue a jeté les bases d'une collaboration étroite entre Hideki Shirakawa, le

chimiste Alan G. MacDiarmid et le physicien A. J. Heeger de l'Université de Pennsylvanie aux États-Unis. Leur travail conjoint sur la synthèse des PCI a abouti, en 1977, à une augmentation spectaculaire de la conductivité du PAc dopé, de l'ordre de 10^{-9} S/cm à 10^2 S/cm. Cette percée a initié une série de recherches qui, 26 ans plus tard, en 2000, ont valu aux trois chercheurs le prestigieux prix Nobel de chimie, une reconnaissance méritée de leurs contributions exceptionnelles dans ce domaine. La fabrication des polymères conducteurs peut être réalisée tant par voie chimique que par voie électrochimique, bien que l'approche électrochimique soit généralement préférée, étant la plus couramment employée [22,23].

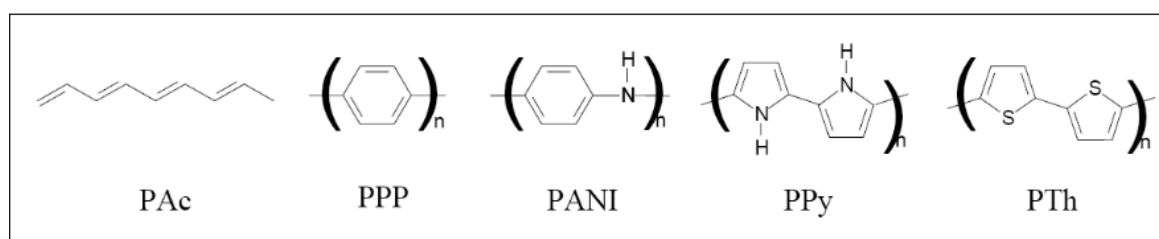


Figure I.14: Différents monomères des polymères conducteurs .

I .2.2 Domaine d'application

Les polymères conducteurs, dotés de propriétés physico-chimiques uniques, trouvent leur utilité dans une multitude de domaines, allant de la physique à la chimie, en passant par l'électrochimie. Leur polyvalence les rend incontournables dans divers secteurs tels que les composants électrochromes, le stockage d'énergie, les semi-conducteurs organiques, la protection contre la photocorrosion des semi-conducteurs, ainsi que dans les applications de catalyse, de synthèse électrochimique et d'électroanalyse.

Dans le contexte spécifique de l'électroanalyse, les polymères conducteurs sont largement exploités pour la modification des électrodes solides. Cette modification permet de créer des couches multiples d'espèces actives à la surface des électrodes, offrant ainsi un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte. En conséquence, la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques peuvent être ajustées selon les besoins. Par exemple, dans le domaine des capteurs chimiques, les électrodes modifiées par des polymères conducteurs peuvent détecter spécifiquement certaines substances chimiques dans un environnement donné, offrant ainsi des applications importantes en environnement, en médecine et en sécurité alimentaire.

De même, dans le domaine des composants électrochromes, les polymères conducteurs sont utilisés pour la fabrication de dispositifs capables de modifier leur couleur ou leur transmission optique en réponse à un stimulus électrique. Ces dispositifs trouvent des applications pratiques dans les fenêtres intelligentes, les écrans d'affichage, les rétroviseurs automobiles et les dispositifs de contrôle de la lumière.

En outre, les semi-conducteurs organiques à base de polymères conducteurs sont largement étudiés pour leur potentiel dans les dispositifs électroniques flexibles, tels que les écrans OLED, les capteurs de pression et les circuits électroniques souples. Ces matériaux offrent des avantages significatifs en termes de légèreté, de flexibilité et de faible coût de production par rapport aux semi-conducteurs inorganiques traditionnels [24,26].

I.2.3 Notions sur la polyaniline (PANI)

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur qui a été découvert en 1835 sous le nom d'aniline noire, elle a été initialement caractérisée comme tout produit obtenu par l'oxydation de l'aniline. Cependant, ce n'est qu'en 1862 que la PANI a été synthétisée pour la première fois par Lethby, par une méthode électrochimique, produisant un précipité vert foncé sur l'électrode. Au fil du temps, la PANI est devenue l'un des polymères conjugués les plus étudiés, en raison de ses propriétés uniques. Elle est réputée pour sa bonne stabilité environnementale, sa haute conductivité électrique, sa facilité de préparation et ses coûts de synthèse relativement bas. De plus, ses caractéristiques de dopage/dépolarisation acide/base réversibles en font un matériau d'intérêt pour une gamme étendue d'applications, allant des dispositifs électroniques aux capteurs et aux matériaux actifs dans les batteries[27].

En 1987, Alan G. MacDiarmid a proposé un modèle structural de la PANI qui a été largement accepté dans la communauté scientifique. Il a souligné la coexistence d'unités structurales de benzène et de quinone dans la PANI, expliquant ainsi ses propriétés conductrices. Selon MacDiarmid, la conductivité de la PANI résulte du processus de dopage et de dédopage de sa chaîne moléculaire, où des unités structurales réduites et oxydées alternent[28].

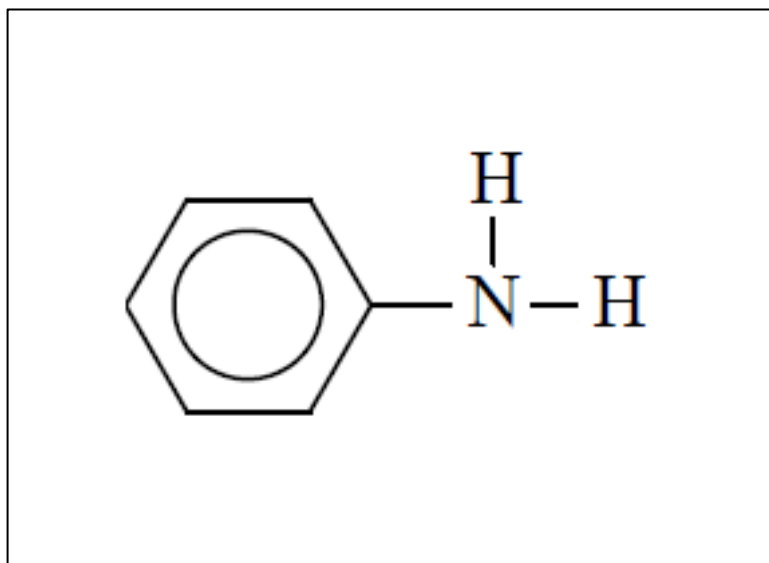


Figure I. 15 :Formule du monomère aniline est C_6H_7N .

I.2.3.1 Structure du polymère

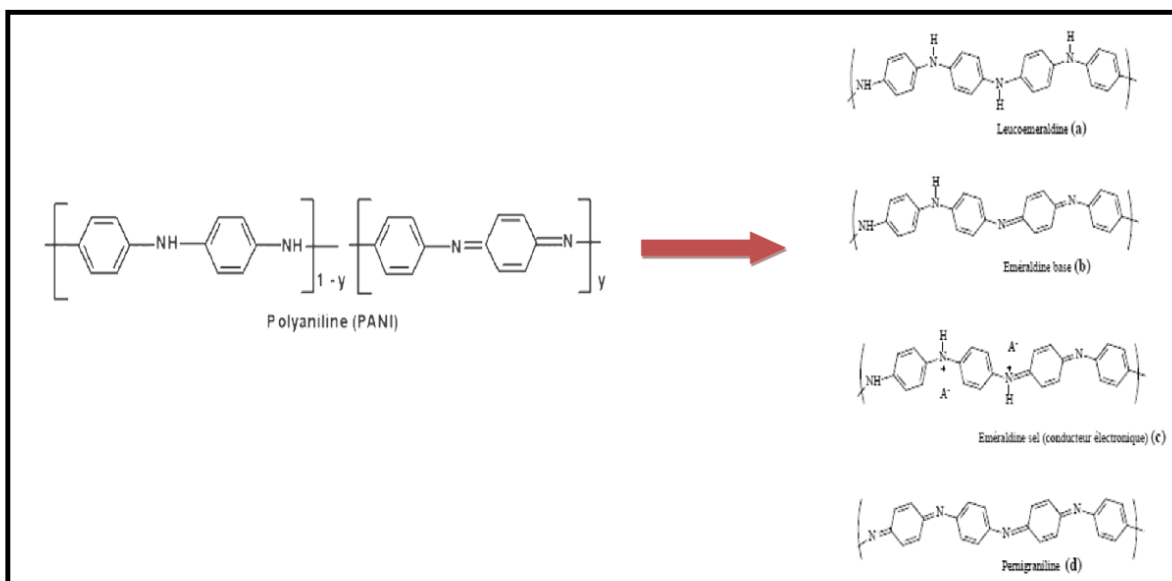


Figure I. 16: Différent forme de la PANI selon le degré de réduction.

Dans cette équation, y représente le degré de réduction de la PANI et peut également indiquer le degré de dopage de la chaîne moléculaire. Lorsque $y = 1$, cela signifie que la PANI est dans un état entièrement réduit (unité structurale de type benzène), on l'appelle base de leucoéméraldine (LEB) ; lorsque $y = 0$, cela signifie que la PANI est dans un état entièrement oxydé (unité structurale de type quinone), on l'appelle base de pernigraniline (PB)

; lorsque y est compris entre 0 et 1, cela indique un état dopé dans lequel un état d'oxydation et un état réduit coexistent (l'unité structurale de benzène et l'unité structurale de quinone coexistent).

Lorsque $y = 0,5$, c'est-à-dire que le dopant est alternativement dopé dans la chaîne moléculaire de la PANI, à ce moment-là, la PANI est dans un état d'oxydation intermédiaire, et la conductivité de la PANI après dopage est optimale. L'état optimal est appelé base émeraude (EB). En général, la PANI utilisée comme électrode est un mélange des trois états, mais une proportion élevée de l'état EB est grandement souhaitable afin d'obtenir les performances optimales de la PANI [31]. La préparation de la polyaniline peut être réalisée selon différentes méthodes. Dans la laquelle les deux méthodes les plus couramment utilisées sont la polymérisation chimique oxydative et l'électropolymérisation. La première méthode produit généralement de la polyaniline sous forme de poudre ou de gel, tandis que la seconde conduit à la formation d'un film déposé sur un substrat. Chaque méthode présente ses propres avantages et inconvénients[29].

- **Polymérisation par oxydation chimique**

La PANI est synthétisée en utilisant de l'anniline comme monomère, l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme dopant et du persulfate d'ammonium (APS) comme oxydant dans un milieu aqueux .

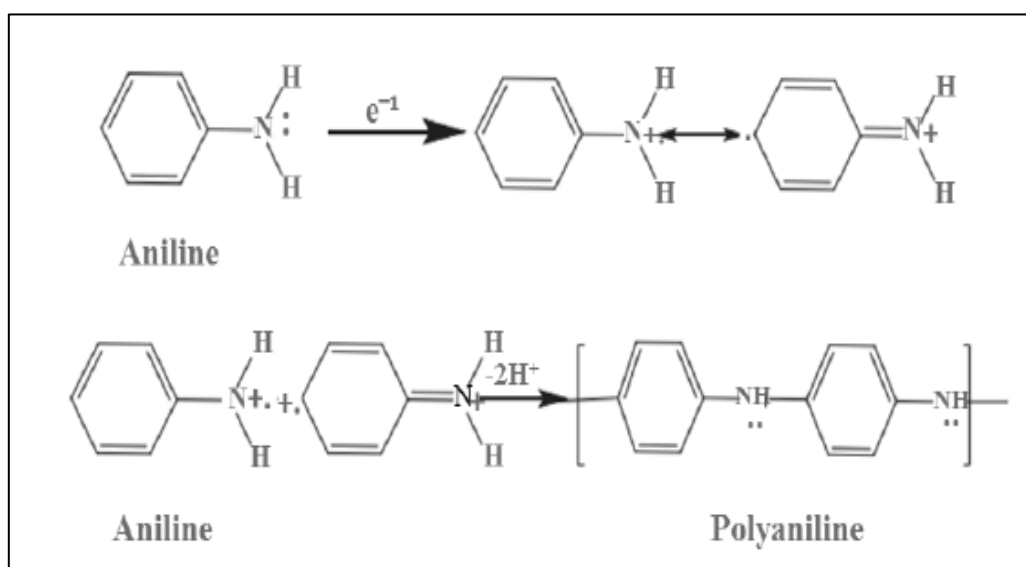


Figure I. 17 :Structure de la PANI élaboré par l'oxydation chimique.

- **Méthode de préparation électrochimique :**

La méthode de préparation électrochimique de PANI est similaire à la méthode d'électrodéposition des métaux dans laquelle le CP est déposé sur une surface d'électrode. Les techniques potentiodynamiques et galvanostatiques ont été utilisées pour la préparation du PANI en tant que méthodes électrochimiques. La méthode de préparation électrochimique présente de nombreux avantages par rapport à la méthode chimique : (1) méthode bon marché et simple ; (2) la nature dopante de la solution polymère continuera avec l'ion désiré en le changeant ; (3) un catalyseur n'est pas nécessaire dans la méthode électrochimique ; (4) l'homogénéité et la pureté sont des caractéristiques essentielles des CP, qui sont ensuite déposés sur la surface de l'électrode ; (5) la synthèse électrochimique est réalisée dans une cellule de chambre contenant l'électrode-électrolyte et une source d'alimentation. a méthode de polymérisation du PANI peut être réalisée en trois étapes. La première étape du mécanisme de synthèse de polymérisation est l'étape d'oxydation, au cours de laquelle l'aniline est convertie en azote uniquement en retirant un électron du couple dans le cation radical. Deuxièmement, un catalyseur pendant le processus sera accéléré. Le cation radical aniline peut être représenté par trois structures de résonance ; entre les trois formes de résonance, la deuxième est plus réactive que la première en raison d'un effet d'induction alternatif et de l'absence d'une barrière stéréo. Troisièmement, la réaction est accomplie entre le cation radical et la résonance suivante du cation radical d'aniline de manière tête-bêche ; alors un dimère peut être formé. Enfin, les électrons sont éliminés et convertis en un cation radical différent, qui peut être oxydé par le dimère. Le cation radical réagit principalement par le monomère de cation radical ou le dimère de cation radical en un trimère ou un tétramère et un polymère [32].Après la synthèse, le produit passe par un processus de dopage, où plusieurs types sont utilisés, tels que :

- Dopage par oxydation de la polyaniline
- Dopage par protonation de la polyaniline

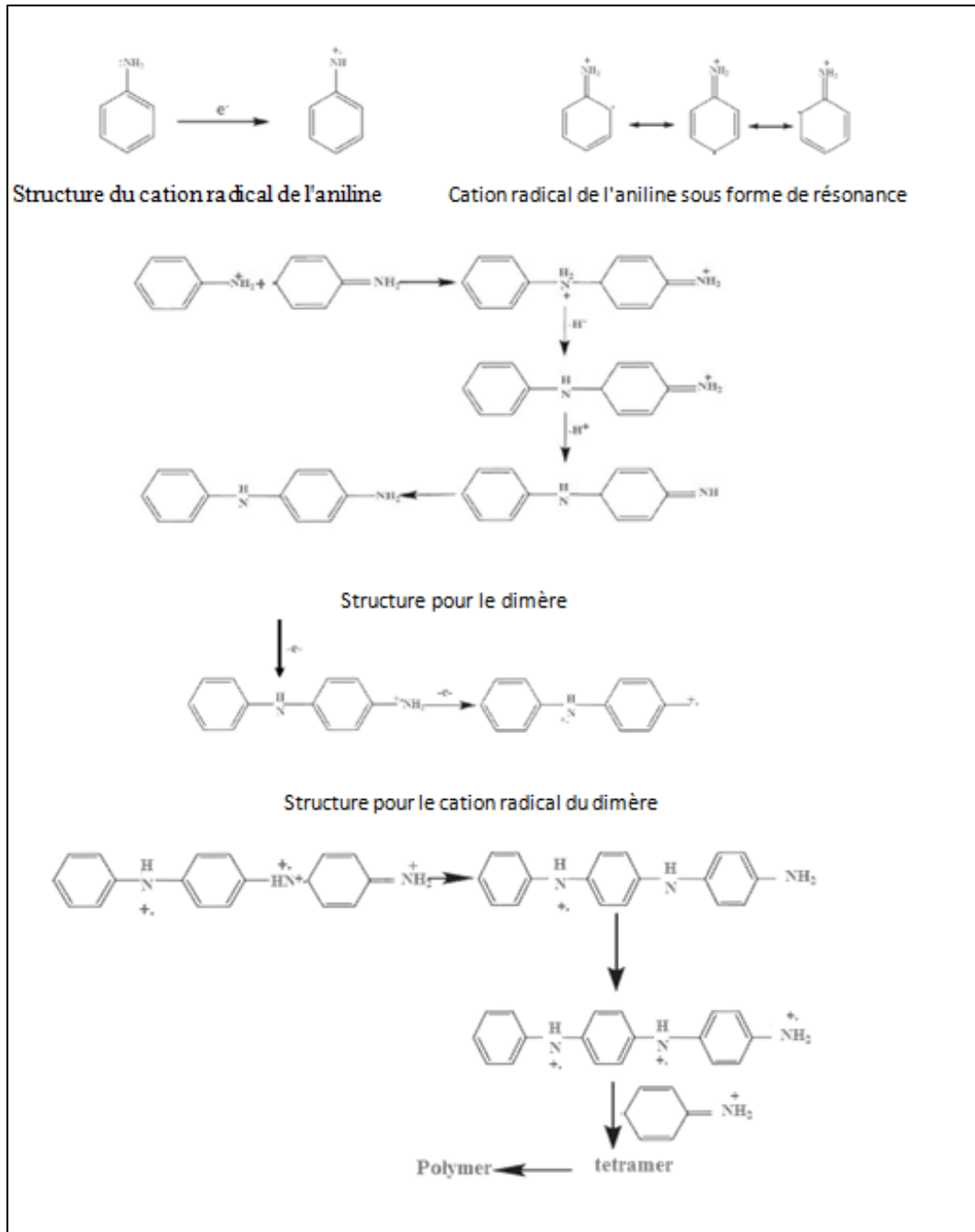


Figure I. 18 :Structure de la PANI obtenue par méthode électrochimique.

II.4 Application

La polyaniline (PANI) trouve des applications dans divers domaines grâce à ses propriétés exceptionnelles :

- **Électronique** : Le PANI est utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques organiques en raison de ses caractéristiques électriques exceptionnelles.
- **Domaines biomédicaux** : Il est exploité dans des applications biomédicales en raison de sa stabilité chimique et de sa biocompatibilité, notamment dans la fabrication de capteurs chimiques pour la détection de substances spécifiques.
- **Matériaux anti-corrosion** : En raison de sa résistance à la corrosion et de sa stabilité environnementale, le PANI est utilisé dans la fabrication de revêtements anti-corrosion pour diverses applications industrielles.
- **Cellules photovoltaïques** : Le PANI est employé dans la fabrication de cellules photovoltaïques en raison de sa conductivité électrique élevée et de son potentiel pour la conversion efficace de l'énergie solaire en électricité.
- **Membranes de séparation de gaz** : En raison de sa structure poreuse et de ses propriétés de sélectivité des gaz, le PANI est utilisé dans la fabrication de membranes de séparation de gaz pour diverses applications de purification et de séparation de gaz.
- **Protection contre les micro-ondes et blindage électromagnétique** : Les microtubes/nanofibres de PANI, ainsi que les nanotubes de carbone à parois multiples/PANI et les nanocomposites, sont utilisés comme matériaux de protection contre les micro-ondes et les blindages électromagnétiques dans diverses applications industrielles et militaires [31, 33].

I.3 Polymères mixtes

I.3.1 Définition des polymères mixtes

Les mélanges des polymères sont composés de deux polymères ou plus avec ou sans compatibilisant, selon la composition et les propriétés viscoélastiques des composants individuels. Ils ont des propriétés compliquées qui affichent l'élasticité et la viscosité à différents taux de déformation et températures.

Le mélange de polymères est un processus relativement simple et moins cher que la synthèse de polymères. Le mélange de polymères conventionnels a été largement utilisé pour développer de nouveaux matériaux polymères. Les mélanges de polymères sont composés de deux polymères ou plus avec ou sans compatibilisant, selon la composition et les propriétés viscoélastiques des composants individuels. Ils ont des propriétés compliquées qui affichent l'élasticité et la viscosité à différents taux de déformation et températures. Ils sont devenus une méthode traditionnelle pour produire de nouveaux matériaux polymères haute performance. Les propriétés mécaniques, optiques et électriques des mélanges de polymères dépendent de leurs caractéristiques morphologiques. Ils sont produits afin d'obtenir des améliorations dans des propriétés telles que la stabilité thermique, les propriétés mécaniques ou la résistance chimique. De nombreux mélanges de polymères importants sont des polymères incompatibles. Les mélanges de polymères sont des systèmes mixtes de deux ou plusieurs polymères finis qui peuvent être modifiés en mélangeant deux ou plusieurs composés macromoléculaires. Ils sont classés en mélanges miscibles et immiscibles :

- **Mélanges Miscibles** : Les mélanges miscibles sont caractérisés par des interactions spécifiques fortes entre les polymères, ce qui entraîne une variation inhabituelle de leur température de transition vitreuse (T_g). Dans ces mélanges, les interfaces symétriques se forment, permettant aux polymères de s'interpénétrer. Cela produit des mélanges avec de bonnes propriétés mécaniques et une bonne cohésion entre les phases. La miscibilité des mélanges dépend de l'interpénétration des polymères, ce qui peut être difficile à déterminer expérimentalement ou à prédire théoriquement.
- **Mélanges Immiscibles** : La plupart des mélanges de polymères sont immiscibles et présentent des propriétés physiques médiocres par rapport à leurs polymères individuels. Cela est dû au manque d'interaction favorable entre les phases du mélange. Ces mélanges présentent une grande tension interfaciale dans le mélange fondu, ce qui rend difficile la déformation de la phase dispersée pendant le mélange. Les mélanges immiscibles offrent des matériaux de développement attrayants avec une combinaison utile de propriétés, mais leur contrôle de la microstructure est crucial pour déterminer leurs propriétés physiques.

I.3.2 Thermodynamiques des polymères mixtes

Les principes de la thermodynamique sous-tendent la façon dont les mélanges de polymères se forment. Initialement, ces mélanges produisent un système à deux phases plus

ou moins finement dispersé où les deux phases consistent en deux constituants polydisperses non mélangés. Grâce à une thermodynamique favorable, des mélanges miscibles se forment facilement par simple fusion. Les phénomènes interphasiques jouent un rôle important dans la structure des mélanges de polymères, qui dépend également du nombre de composant.

L'entropie de mélange pour les macromolécules est très faible, ce qui signifie que la plupart des paires de polymères sont immiscibles ou insolubles les unes dans les autres. Cette faible entropie de mélange conduit à la formation de mélanges de polymères immiscibles, entraînant une incompatibilité thermodynamique et des mélanges hétérogènes plus fréquents. Les propriétés physiques des mélanges dépendent fortement de la structure des chaînes polymères, ce qui rend la dynamique de ces mélanges très lente et la séparation de phase complète prend beaucoup de temps

L'enthalpie de mélange dépend principalement du changement d'énergie associé aux changements pendant le mélange. Elle dépend beaucoup moins des longueurs de chaîne. Dans l'enthalpie de mélange des polymères $\Delta H < 0$, l'énergie d'interaction entre les molécules hétérogènes est plus élevée que celle entre les molécules homogènes. Les contributions enthalpiques dominent souvent l'énergie libre de mélange dans les systèmes polymériques. [34-36].

I.3.3 Domain d'application

Il existe de nombreuses applications où les mélanges de polymères peuvent être utilisés, telles que :

- **Renforcement des polymères acryliques** : Les polymères acryliques remplis peuvent être utilisés dans la fabrication de pièces d'automobiles, de matériaux de construction et d'autres produits nécessitant une résistance mécanique accrue.
- **Applications nécessitant une résistance thermique et chimique** : Les polysulfonethercétones sur la base d'oligoéthers pourraient être utilisées dans les industries automobile et aérospatiale pour des applications nécessitant une résistance aux températures élevées et aux produits chimiques agressifs.
- **Protection contre la dégradation thermique** : Les polymères azométhines inhibant la thermooxydation du PBT pourraient être utilisés dans des applications telles que les câbles électriques, les composants électroniques et les revêtements résistant à la chaleur.

- **Matériaux résistants à la chaleur** : Les block-co-polyéthers aromatiques pourraient être utilisés dans la fabrication de matériaux de construction, de pièces automobiles et d'autres applications nécessitant une résistance à la chaleur élevée.
- **Stabilisation et amélioration des propriétés** : Les nanocomposites polymères stabilisés par des dérivés organiques du phosphore pentavalent peuvent être utilisés dans diverses applications nécessitant des matériaux polymères avec des propriétés améliorées, comme dans l'industrie des plastiques, de l'emballage et des revêtements.
- **Isolation thermique et résistance à la chaleur** : Les polyuréthane-isocyanurates peuvent être utilisés dans la fabrication d'isolants thermiques, de panneaux de construction et d'autres applications nécessitant une résistance à la chaleur et une isolation thermique.
- **Résistance à la dégradation à basse température** : Les caoutchoucs synthétiques résistant à la destruction à basse température peuvent être utilisés dans les applications de transport, notamment dans les pneus et les joints d'étanchéité [36].

Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir une compréhension approfondie des polymères, notamment des polymères conducteurs et mixtes. La diversité de ces matériaux offre une multitude de possibilités pour renforcer leurs performances, En explorant les différents types de polymères et leurs propriétés, on constate comment cette variété peut être exploitée pour créer des solutions innovantes et adaptées à diverses applications.

Cette base solide nous permettra d'aborder les chapitres suivants, où nous examinerons plus en détail les applications spécifiques des polymères renforcés et leur impact dans différents domaines.

Références bibliographiques

- [1] Morawetz H. Polymers: The Origins and Growth of a Science. New York: Dover Pubns; 1995. 2p.
- [2] Hiemenz PC, Lodge TP. Polymer Chemistry. Boca Raton: CRC Press; 2007. 11 p.
- [3] Ebewele RO. Polymer science and technology. Boca Raton: CRC Press; 2000. 1-9p.
- [4] Chanda M. Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2013. 2 p.
- [5] Tout savoir sur le polymère : définition et propriétés | Techniques de l'Ingénieur [Internet]. [cité 27 juin 2024]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/polymere>
- [6] Rudin A. Elements of Polymer Science & Engineering: An Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists. Elsevier; 1998. Vol 529 .12 p.
- [7] Casaburi A, Montoya Rojo Ú, Cerrutti P, Vázquez A, Foresti ML. Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose. Food Hydrocolloids. 2018 Fiv 1;75:147-56.
- [8] Ciolacu D, Olaru L, Suflet D, Olaru N. Cellulose Esters: From Traditional Chemistry to Modern Approaches and Applications. 2013. 253-99p.
- [9] Garric X, Nottelet B, Pinese C, Leroy A, Coudane J. Polymères synthétiques dégradables pour la conception de dispositifs médicaux implantables: Le cas de la ligamentoplastie. médecine/sciences. 2017 Jan 1;33:39-45.
- [10] Ernoult I. Physique des polymères, I. Structure, Fabrication. Hermann Editeurs; 2005. 7p.
- [11] Wiess P. la chimie des polymères. Université Médicale Virtuelle Francophone; 2010:11p.
- [12] Maschke U, Coqueret X, Loucheux C. J Appl Polym Sci. 1995;56(12):1547-1555.
- [13] Guinier A, Julien R. La matière à l'état solide. Hachette-CNRS: Liaisons Scientifiques; 1993. 107-129p.
- [14] Tilmatine A. Diélectriques 1 : matériaux diélectriques. USBA; 2017.
- [15] Torgovnikov G. Dielectric Properties of Wood-Based Materials. Springer Berlin Heidelberg; 1993. 169p.

- [16] INRS. Classification des matières plastiques - Version 2 - Avril 2019. Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles; 2019.4-6p.
- [17] Paris C. Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable. Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse); 2011.12-13p.
- [18] Farina M, DiSilvestro G, Sozzani P. Hemiisotactic polypropylene: a key point in the elucidation of the polymerization mechanism with metallocene catalysts. *Macromolecules*. 1993;26:946–950.
- [19] Ewen JA. Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts. *J Am Chem Soc*. 1984;106:6355–6364.
- [20] Miri MJ, Cheng HN, et al. A versatile approach for modeling and simulating the tacticity of polymers. *J Mol Model*. 2010.
- [21] Seyni A. Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradables produits par co-broyage Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse; 2008.12-15-16p.
- [22] Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. *J Chem Soc Commun*. 1977;16:580.
- [23] Li XG, Huang MR, Duan W, Yang YL. *Chem Rev*. 2002;102:3030.
- [24] Adraoui I, El Rhazi M, Amine A, Idrissi L, Curulli A, Palleschi G. *Electroanalysis*. 2005;17:685.
- [25] Majid S, El Rhazi M, Aziz A, Curilli A, Palleschi G. *Microchim Acta*. 2003;143:195-204.
- [26] Mariame C, Adraoui I, El Rhazi M. *J Anal Chem*. Les polymères conducteurs.. Technologies de Laboratoire. 1 janv 2008.
- [27] Hu W, Chen S, Yang Z, Liu L, Wang H. Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. *J Phys Chem B*. 2011;115:8453–8457.

- [28] Li S, Huang D, Zhang B, Xu X, Wang M, Yang G, Shen Y. Flexible Supercapacitors Based on Bacterial Cellulose Paper Electrodes. *AdvEnergy Mater.* 2014;1:301-655.
- [29] MacDiarmid AG, Huang W, Humphrey BD, Somasiri NLD. Polyaniline: Protonic acid doping to the metallic regime. *Mol CrystLiqCryst.* 1985;125:309–318.
- [30] Roovers J. Organic Cyclic Polymer. In: Asemlyen J, ed. *Cycle Polymers*. 2nd ed. New York: Kluwer Academic Publishers; 1994. 347-384p.
- [31] Blinova NV, Stejskal J, Trchova M, Prokes J, Omastova M. Polyaniline and Polypyrrole: a Comparative Study of the Preparation. *EurPolym J.* 2007;43:2331–2341.
- [32] Beygisangchin M, Abdul Rashid S, Shafie S, Sadrolhosseini AR, Lim HN. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers.* 2021;13:2003.
- [33] Karbownik I, Rac-Rumijowska O, Fiedot-Toboła M, Rybicki T, Teterycz H. The preparation and characterization of polyacrylonitrile-polyaniline (PAN/PANI) fibers. *Materials.* 2019;12(4):664
- [34] Subramanian NS. *Polymer Blends and Composites*. Beverly, MA: Scrivener Publishing LLC; 2017.
- [35] Utracki LA, Wilkie CA. *Polymer Blends Handbook*. 2nd ed ;2012 .
- [36] Mikitaev AK, Ligidov MK, Zaikov GE, editors. *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2006.

CHAPITRE II

COMPOSITES ET LEURS

APPLICATIONS

Introduction

Cette deuxième partie de la bibliographie abordera les matériaux étudiés, en l'occurrence le polyamide-11 et l'oxyde de titane. D'abord, concernant le polyamide-11, on donnera un aperçu de son historique, de sa synthèse et de sa structure morphologique ; puis on développera ses propriétés et les applications qui en découlent. La deuxième partie traitera de la nanoparticule incorporée dans les films de polymère, l'oxyde de titane, en présentant sa formule chimique, sa structure, ses méthodes d'élaboration, ses propriétés chimiques et physiques ainsi que ses différentes applications.

II.1 Matériaux étudiés

II.1.1 Polyamide-11

Au début des années 1930, Wallace Carothers entreprit des recherches systématiques sur la synthèse des polyamides à partir d'acides aminés aliphatiques pour la société Dupont [1]. Ses travaux permirent le dépôt de plusieurs brevets et la production du premier polyamide semi-cristallin de haute masse molaire : le polyamide 6-6 obtenu à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine.

Ces nouveaux polymères, commercialisés sous le nom de Nylon, connurent un essor rapide grâce à leurs bonnes propriétés thermomécaniques inhabituelles pour l'époque [2]. Initialement développés sous forme de fibres, leur usage s'étendit ensuite aux résines techniques.

Aujourd'hui, il existe une grande variété de polyamides aliphatiques, dont la nomenclature dépend de leur mode de synthèse. On distingue deux grandes voies de production :

- La polycondensation d'un ω -aminoacide cyclique (lactame) donnant des polyamides notés PA_x où x est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.
- La polycondensation d'un diacide carboxylique et d'une diamine, donnant des polyamides notés PA_xy où x et y représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone des segments acide et amine.

Cette diversité de structures permet d'ajuster les propriétés des polyamides en fonction des applications visées.

Type **AABB** Diamine n + Diacide m \rightarrow PA_{n-m} [-NH-(CH₂)_n-NH-CO-(CH₂)_m-CO-]

Aminoacide n \rightarrow PAn

TypeAB

Lactame \rightarrow PAn [-NH-(CH₂)_{n-1}-CO-]

La classification des polyamides aliphatiques en pairs, impairs, pair-pair ou pair-impair dépend du nombre d'atomes de carbone présents dans la ou les unités monomères initiales.

On distingue ainsi :

- **Polyamides pairs**

Ce sont ceux dont le(s) monomère(s) possède(nt) un nombre pair d'atomes de carbone. Par exemple, le polyamide 6 (PA6) provient de la polymérisation d'un lactame à 6 atomes de carbone [1].

- **Polyamides impairs**

Ils sont issus de monomère(s) avec un nombre impair d'atomes de carbone, comme le polyamide 11 (PA11) obtenu à partir d'un acide aminé à 11 carbones[1].

- **Polyamides pair-pair :**

Ce sont ceux formés par polycondensation d'un diacide et d'une diamine ayant chacun un nombre pair d'atomes de C. C'est le cas du fameux PA 6-6[1].

- **Polyamides pair-impair:**

Ils résultent de la réaction d'un diacide pair avec une diamine impaire, ou inversement. Un exemple est le PA 6-10[1].

Cette classification permet de prédire certaines propriétés structurales des polyamides, comme leur capacité à cristalliser plus ou moins facilement selon la parité des segments aliphatiques.

II.1.1.1 Structure et synthèse

Le polyamide-11 ou poly (undécamide), aussi appelé Nylon 11 ou Rilsan B, est un polyamide aliphatique de formule [NH-(CH₂)₁₀-CO] n. C'est un polymère biosourcé dérivé d'une ressource renouvelable, l'huile de ricin, mais qui n'est pas biodégradable.

Le PA11 a été synthétisé pour la première fois en 1935 par Wallace Carothers chez Dupont. Mais c'est en France qu'en 1938, J. Zeltner a eu l'idée de le préparer à partir de l'acide

undécylénique, un sous-produit alors non valorisé du craquage de l'huile de ricin. En 1940, ses collaborateurs Genas et Kastner ont pu préparer les premiers monomères d'acide 11-aminoundécanoïque et déposer un brevet en 1944[3]. Le PA11 a ensuite été commercialisé en 1955 par la société Organico, devenue Arkema, qui demeure aujourd'hui le seul producteur mondial.

La synthèse du monomère s'effectue en plusieurs étapes à partir de l'huile de ricin. Celle-ci est d'abord traitée au méthanol pour extraire l'acide ricinoléique qui est ensuite oxydé en acide undécénoïque. Après bromation avec bromure d'Hydrogène puis réaction séquentielle avec l'ammoniaque, on obtient finalement l'acide ω -aminoundécanoïque précurseur du PA11, comme le montre le diagramme de réaction présenté à la Figure II.1.

C'est cette voie de synthèse biosourcée qui confère au PA11 son caractère original parmi les polyamides aliphatiques courants.

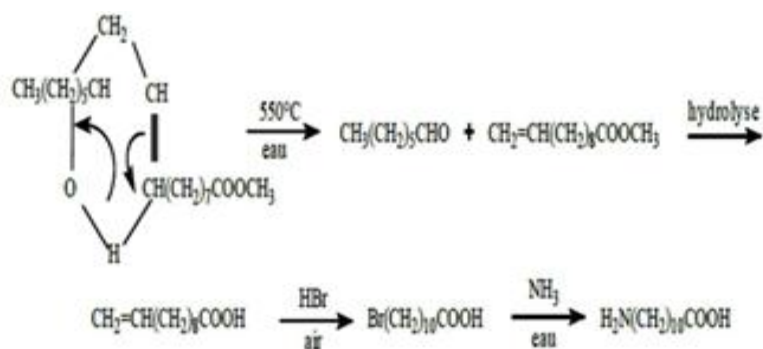


Figure II. 1 : Synthèse de l'acide ω -amino undécanoïque [4].

Une fois le monomère acide ω -aminoundécanoïque obtenu à partir de l'huile de ricin, le polyamide-11 est préparé par réaction de polycondensation figure (II. 2).

Cette polymérisation s'effectue dans des conditions contrôlées, sous atmosphère inerte d'azote, dans un autoclave chauffé à 250°C sous une pression de 1,5 MPa.

Lors de cette étape, les molécules d'acide aminé vont réagir entre elles par condensation pour former les longues chaînes macromoléculaires caractéristiques du polyamide, avec dégagement d'eau comme sous-produit.

Le contrôle des paramètres de température, pression et atmosphère inerte est essentiel pour obtenir une polymérisation optimale et des masses molaires élevées. Cette polymérisation par polycondensation directe du monomère est une voie de synthèse typique pour les polyamides dérivés d'acides aminés comme le PA11.

La résine de polyamide-11 obtenue peut ensuite être mise en œuvre par les procédés classiques de transformation des polymères thermoplastiques pour produire des pièces, films, fibres etc.

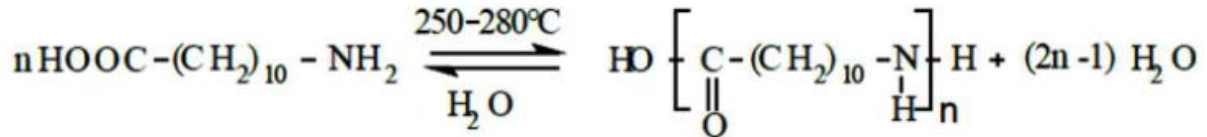


Figure II. 2 : Réaction de polycondensation du PA11 [5].

II.1.1.2 Morphologie

L'étude de la structure cristalline du PA11 est cruciale car elle conditionne ses propriétés mécaniques, ferroélectriques et piézoélectriques. Lors du refroidissement depuis l'état fondu ou de la cristallisation à partir d'une solution, les chaînes polymères linéaires ont tendance à s'aligner les unes par rapport aux autres afin de minimiser l'énergie des liaisons hydrogène et de van der Waals.

Au cours de ce processus de cristallisation, les macromolécules s'organisent et se replient pour former des feuilletts cristallins lamellaires (lamelles) Figure (II. 3), comme illustré ci-dessous. L'épaisseur, l'orientation et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions opératoires (étirage, trempe...) mais aussi de facteurs structuraux intrinsèques comme la rigidité/flexibilité des chaînes, la présence de ramifications ou de défauts d'enchevêtrements.

Ces imperfections favorisent la connexion entre les lamelles par des portions de chaînes appartenant à d'autres lamelles, formant ainsi des "chaînes liens" qui assurent la cohésion de l'ensemble semi-cristallin.

La structure lamellaire finement organisée confère au polymère ses propriétés caractéristiques. L'orientation, l'épaisseur et la perfection des lamelles cristallines influencent directement les caractéristiques mécaniques, piézoélectriques etc. du matériau[2].

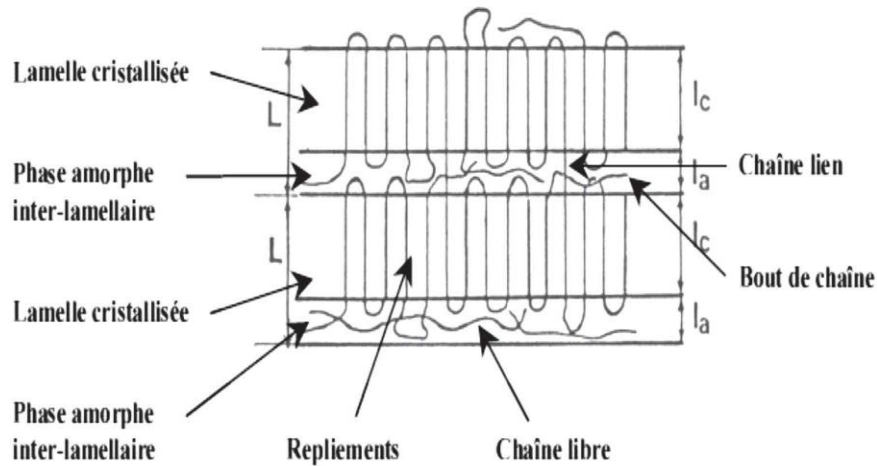


Figure II. 3 : Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines [6].

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires ont tendance à s'aligner et se replier en lamelles cristallines. Cependant, certaines portions de chaînes sont mal alignées ou présentent des défauts de conformation. Ces segments de chaînes désordonnés, incapables de cristalliser parfaitement, forment alors une phase amorphe interlamellaire aux interfaces entre les lamelles cristallines.

Par ailleurs, les lamelles cristallines ont tendance à s'organiser et à croître de manière radiale pour former des structures sphérolitiques dont la taille peut varier du micro au millimétrique. Un sphérolite est constitué de lamelles cristallines qui s'étendent radialement à partir d'un germe central en occupant tout l'espace disponible.

Entre les sphérolites subsiste une phase amorphe inter-sphérolitique composée de chaînes polymères désordonnées et de cavités.

Cette organisation semi-cristalline particulière en sphérolites est associée à la forte anisotropie optique et structurale des cristaux de polymères. Elle confère des propriétés spécifiques au matériau en fonction du taux de cristallinité, de la taille des sphérolites/lamelles et de l'orientation de ces dernières.

En résumé, la microstructure du PA11 semi-cristallin est constituée d'une phase cristalline lamellaire organisée en sphérolites, baignant dans une phase amorphe désordonnée répartie entre les lamelles et les sphérolites.

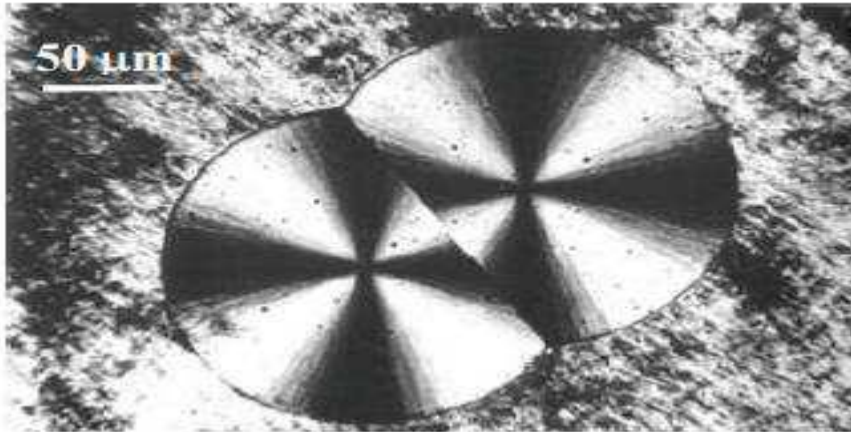


Figure II. 4 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en Transmission en lumière polarisée [6].

Lorsqu'on observe les sphérolites du PA11 en microscopie optique à lumière polarisée, on distingue une extinction caractéristique en forme de croix de Malte. Celle-ci permet d'identifier les axes optiques majeur et mineur du sphérolite. Si la croissance radiale s'effectue parallèlement à l'axe principal des cristaux, on parle de "sphérolite positif". Dans le cas contraire, avec une croissance selon l'axe mineur, il s'agit d'un "sphérolite négatif". Pour le PA11, seuls des sphérolites négatifs sont observés [4,7].

Pour qu'un polymère puisse atteindre un état cristallin, ses chaînes macromoléculaires doivent pouvoir se réorganiser et s'arranger selon un motif élémentaire qui se répète périodiquement dans les trois dimensions de l'espace.

Dans le cas des polyamides, deux types de conformations sont théoriquement possibles pour l'arrangement des chaînes au sein du cristal Figure II. 5 : La conformation parallèle où les chaînes conservent la même orientation en se superposant à distance fixe.

La conformation antiparallèle où les chaînes s'empilent de façon tête-bêche, inversant l'orientation toutes les deux chaînes.

Cette organisation structurale des chaînes au niveau cristallin influe directement sur les propriétés physicochimiques et mécaniques finales du polymère.

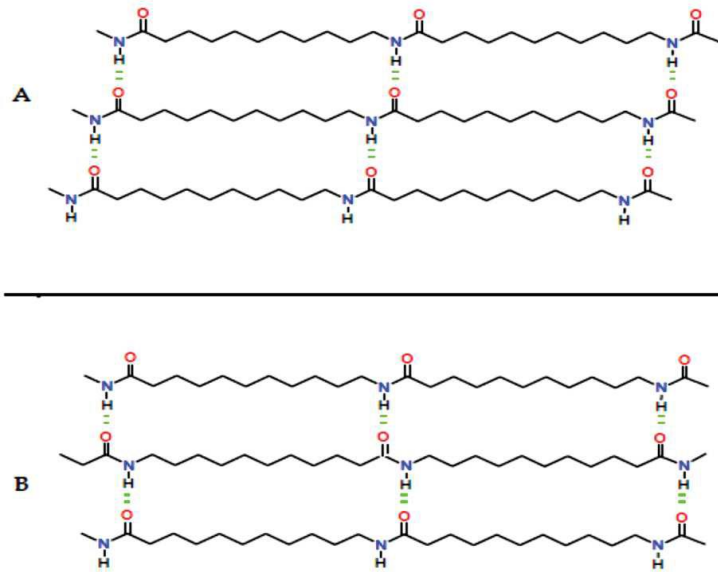


Figure II. 5 : Conformations possibles des chaînes macromoléculaires dans le PA11.

(A) Conformation parallèle, (B) conformation antiparallèle [8].

La cristallisation des polyamides est régie par les interactions entre les groupements amides polaires qui peuvent former des ponts hydrogène intermoléculaires à l'état solide. Dans le cas du PA11, les groupes NH et CO créent effectivement un réseau de ponts hydrogène entre les chaînes voisines Figure II. 5.

Les études de diffraction des rayons X menées par Slichter [9] et Kinoshita [10] ont révélé que la conformation privilégiée des chaînes de PA11 dans le cristal est la conformation parallèle. L'empilement de ces plans de chaînes parallèles peut conduire à deux organisations principales [11] :

- L'organisation α stable où les plans sont décalés progressivement
- L'organisation β où les plans sont décalés de façon alternée

Jolly et al [12]. Ont déterminé par DRX que le réseau cristallin du PA11 présente une symétrie triclinique, avec les paramètres de maille représentés ci-contre Figure I. 6.

Au sein de cette maille triclinique, les chaînes s'organisent en lamelles cristallines constituées d'un empilement de plans (010) perpendiculaires au rayon des sphérolites, comme l'a montré Magill [13].

C'est cette structuration lamellaire plane qui, par repliement et empilement radial, permet la formation des sphérolites semi-cristallins caractéristiques du PA11.

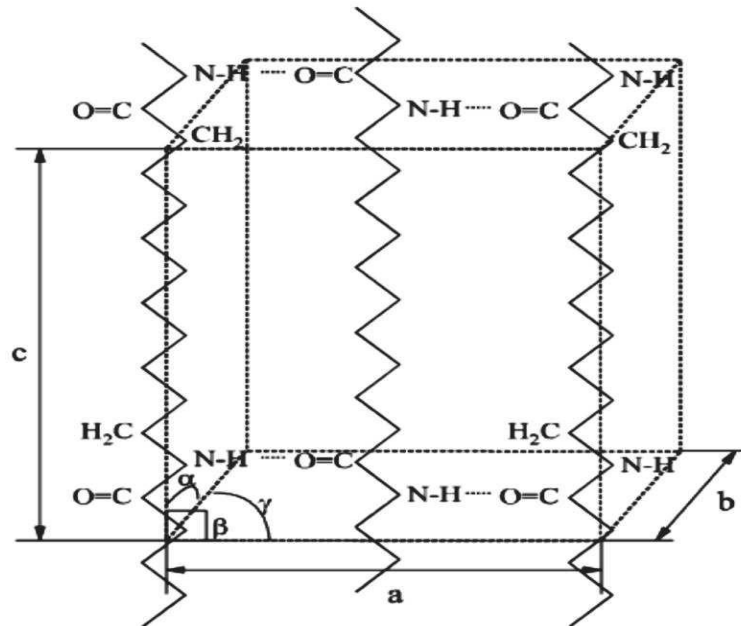


Figure II. 6 : Maille cristalline du PA11 [12].

Au sein du polyamide-11, plusieurs phases cristallines peuvent coexister. Les principales sont:

- **Phase triclinique α :**

C'est la phase majoritaire et la plus stable du PA11. Les chaînes macromoléculaires y adoptent un agencement planaire en zigzag. Cette phase est obtenue après recuit d'un échantillon de PA11 préalablement fondu, ou par cristallisation à partir de solutions de m-crésol, phénol-chlorohydrine d'éthylène ou acide formique [14].

- **Phase monoclinique β :**

Elle se forme par cristallisation d'une solution à 5% de PA11 dans l'acide formique à 160°C. Les chaînes y sont agencées en structure fibrillaire antiparallèle.

- **Phase pseudo-hexagonale γ :**

Cette phase apparaît dans des films cristallisés à partir de solutions d'acide trifluoroacétique ou d'eau avec du triéthylèneglycol. Stable thermiquement, elle se transforme en phase α sous contrainte mécanique [14]. Elle peut aussi provenir de la cristallisation du PA11 dans la masse fondue. Stable thermiquement, elle se transforme en phase α sous contrainte mécanique ou par traitement alcalin (hydroxyde de sodium) d'échantillons α issus de l'état fondu.

Ces différentes phases confèrent des propriétés variées au polymère en fonction des conditions de mise en œuvre et d'utilisation [15].

Outre les phases α , β et γ précédemment décrites, on peut aussi trouver dans le PA11 :

- **Phase δ haute température :**

C'est une mésophase caractérisée par un réseau de ponts hydrogène ordonnés de façon pseudo-hexagonale dynamique. Elle est souvent confondue avec la phase α [16]. La transition $\alpha \rightarrow \delta$ est réversible et continue, similaire à la transition de Brill dans le PA6-6 vers 97°C [17].

- **Phase smectique δ' :**

Formée par trempe rapide depuis l'état fondu, cette phase est apparentée à la structure δ haute température [11]. Contrairement aux polyamides pairs qui peuvent être totalement amorphes après trempe, les chaînes des polyamides impairs comme le PA11 conservent un certain ordre structural (phase δ')[18]. Cette phase métastable tend à disparaître au profit de la phase α stable lors de recuits ou mise en forme sous pression [14].

- **Phase pseudo-hexagonale γ' :**

C'est une variante métastable de la phase γ , où les ponts hydrogène présentent une orientation aléatoire. Elle peut être obtenue en traitant la phase δ' avec HCl gazeux puis vapeur de D₂O [19].

Cette grande variété de phases cristallines possibles explique la sensibilité du PA11 aux conditions de mise en œuvre qui influencent fortement sa structure semi-cristalline et donc ses propriétés finales.

II.1.1.3 Propriétés et applications

La nature chimique du polyamide-11 influence grandement ses propriétés. Cela s'explique par la présence de groupements amides qui permettent la formation de liaisons hydrogène au sein du polymère. Grâce à ces liaisons, l'énergie de cohésion des polyamides est nettement supérieure à celle d'autres polymères. De plus, le caractère polaire des groupes amides confère au PA11 une certaine hydrophilie, quoique moindre que celle des très polaires PA6 et PA6-6. C'est de ces caractéristiques chimiques intrinsèques que découlent les propriétés spécifiques du polyamide-11, notamment [5, 8,20] :

- Résistance aux huiles et hydrocarbures ;
- Bonne tenue en fatigue ;

Le polyamide-11 bénéficie d'une large gamme de températures d'utilisation allant de -50°C à 170°C. Il présente de bonnes propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Sa biocompatibilité est aussi un avantage notable. Comparé à la plupart des autres polyamides, le PA11 affiche une perméabilité plus faible à l'eau. Cependant, il reste très sensible à l'humidité et à l'oxydation aux hautes températures. Sa résistance aux chocs est plutôt faible et sa tenue au feu est limitée.

Malgré ces quelques points faibles, les caractéristiques du PA11 lui permettent d'être utilisé dans de nombreux domaines industriels comme [2, 21,22] :

- L'automobile (raccords essence, canalisations de freins, pièces de transmission...)
- L'électrique/électronique (connectiques, câblages, gaines fibres optiques...)
- Le médical (cathéters, seringues...)
- Le pétrole/gaz (flexibles offshore, canalisations de distribution...)
- L'agroalimentaire (films, mousses, canalisations pour fluides...)

Son vaste champ d'applications provient de la combinaison avantageuse de ses propriétés physico-chimiques inhérentes à sa structure polyamide.

II.1.2Dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un minéral blanc et opaque, qui se trouve naturellement sous différentes formes cristallines, les plus importantes étant le rutile et l'anatase. Ces formes d'oxyde naturelles peuvent être extraites par l'exploitation minière et servent de source pour le titane commercial. Le dioxyde de titane est inodore et absorbant. Sa fonction la plus importante sous forme de poudre est celle d'un pigment largement utilisé pour apporter de la blancheur et de l'opacité [23].

II.1.2.1 Structures de dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane se cristallise dans plusieurs structures différentes comme :

- **Anatase** : La structure de l'anatase résulte de l'agencement tridimensionnel d'unités structurales de type TiO₆ octaédriques interconnectées par des arêtes pour former des chaînes le long de l'axe [100] et des plans (001). Les plans sont combinés le long de l'axe [001] pour former un réseau tridimensionnel.
- **Rutile** : Le rutile est la forme la plus stable de TiO₂. Dans sa structure, les unités structurales TiO₆ octaédriques sont disposés parallèlement à l'axe c et partagés par les bords pour former des chaînes. Les propriétés optiques du rutile indiquent un indice

deréfraction supérieur à celui du diamant. Il est transparent à la lumière visible et dans le proche infrarouge (408-5 000 nm). Cependant, du côté bleu du spectre visible, la forte absorption à 385 nm le rend plus brillant que l'anatase, avec une teinte légèrement jaune. Lorsqu'il est chauffé à des températures supérieures à 900 °C, le matériau devient jaune et présente un maximum d'absorption à 476 nm. Cette couleur disparaît lors du refroidissement[24].

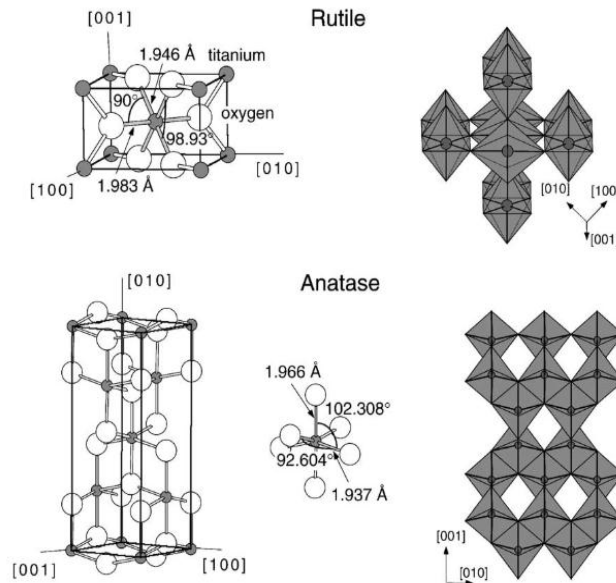


Figure II. 7 : Structures massives de rutile et d'anatase[25].

Dans les deux structures, le bloc de construction de base se compose d'un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène dans une configuration octaédrique plus ou moins déformée. Dans chaque structure, les deux liaisons entre le titane et les atomes d'oxygène aux sommets de l'octaèdre sont légèrement plus longues. Une déviation significative de l'angle de liaison de 90° est observée dans l'anatase. Dans le rutile, les octaèdres voisins partagent un coin le long des directions de type (110), et sont empilés avec leur grand axe alternant de 90° (Fig.II.7). Dans l'anatase, les octaèdres partageant un coin forment des plans (0 0 1). Ils sont connectés par leurs arêtes avec le plan des octaèdres ci-dessous. Dans les trois structures TiO_2 , l'empilement des octaèdres entraîne des atomes d'oxygène à coordination trivalente[26].

- **Phases TiO_{2-x}** : Les phases réduites de TiO_2 du type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec $4 \leq n \leq 9$ sont connues sous le nom de phases de Magnéli. Dans l'intervalle de composition plusieurs phases stables sont identifiées dont les caractéristiques structurales sont connues : Ti_3O_5 , Ti_4O_7 et Ti_5O_9 . TiO_2 est aisément transformé en une phase sous-stoechiométrique à haute température et dans une atmosphère réductrice. Les cristaux

de TiO_{2-x} , initialement transparents, ont une couleur bleue à l'état réduit. Les matériaux réduits sont semi-conducteurs de type n, et leur conductivité électrique augmente significativement avec la température. La phase de Magnéli qui a fait l'objet d'un grand nombre de recherche est Ti_4O_7 [26].

II.1.2.2 Méthodes d'élaboration de TiO_2

Les techniques de production de TiO_2 , qu'il soit pur ou combiné à des composés minoritaires, sont fréquemment employées pour produire des poudres d'une grande pureté, souvent sous forme de cristallites nanométriques. En règle générale, ces méthodes de synthèse initient la formation de la phase anatase, qui évolue vers la phase rutile avec l'augmentation de la température. Le tableau II.1 récapitule les phases obtenues à partir de différentes méthodes de synthèse.

Tableau II.1 : Méthodes de synthèse de TiO_2 et procédés associés [26].

Méthodes de synthèse de TiO_2 et procédés	
Méthode de synthèse	Procédé
Synthèse de type sol-gel	Hydrolyse de TiCl_4 ou d'un composé organométallique
Synthèse hydrothermale	Précipitation de TiO_2 à partir d'une solution aqueuse ou organique sous pression et température élevée
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Pulvérisation de solutions contenant TiO_2
Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Dépôt réactif en phase vapeur de Ti

Par exemple La méthode sol-gel est une stratégie de synthèse largement utilisée pour produire des structures cristallines ou amorphes de matériaux organiques ou inorganiques à des températures relativement basses. Elle offre l'avantage de produire des nanoparticules de meilleure pureté et homogénéité. Dans le cas spécifique des nanoparticules de TiO_2 , cette méthode implique généralement l'hydrolyse d'un précurseur de TiO_2 , suivi d'une réaction de condensation. Les conditions de réaction, telles que le taux d'hydrolyse, la quantité de précurseur de TiO_2 et la température, peuvent être ajustées pour contrôler la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules obtenues. Des traitements thermiques supplémentaires peuvent être appliqués pour améliorer la cristallinité des nanoparticules et éviter l'agglomération[27].

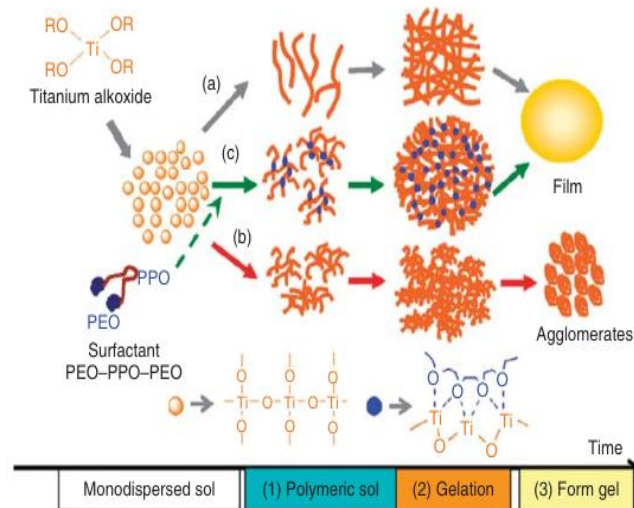


Figure II. 8 : Illustrant le mécanisme synthétique sol-gel en présence d'un (a) acide, (b) base, et (c) condition basique templatisée avec P123 dans le diméthylformamide[28].

Et parmi les méthodes les plus utilisées aussi la méthode synthétique hydrothermale est généralement réalisée dans des autoclaves en acier avec des doublures en Téflon sous pression et température régulées.

Pour synthétiser des nanoparticules de TiO_2 par la méthode hydrothermale, soumettant diverses compositions et tailles de particules de TiO_2 à une réaction hydrothermale en présence de NaOH . À $140\text{ }^\circ\text{C}$, des nanotubes trititanates se sont facilement formés à partir de la phase anatase du matériau de départ, et à $170\text{ }^\circ\text{C}$, des ceintures et des plaques de trititanate se sont formées à partir de la phase rutile. En augmentant le temps de réaction à sept jours, tout le TiO_2 a été exclusivement converti en nanoplaques et ceintures de trititanate, sans formation de nanotubes. Jusqu'à présent, il n'existe aucune description claire de la structure des nanotubes de TiO_2 , mais les chercheurs ont supposé l'existence de titanate d'hydrogène où les tubes sont séparés par des ions hydrogène[29].

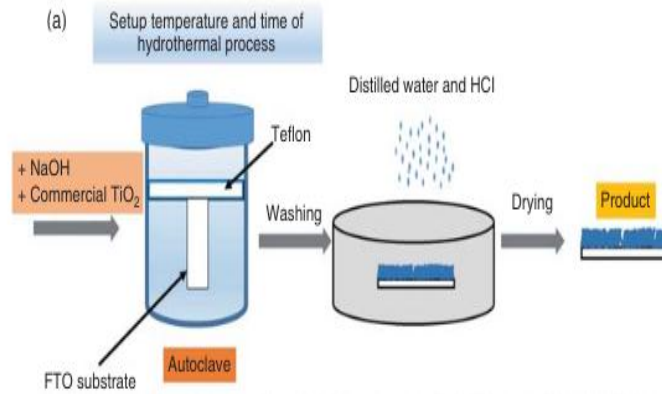


Figure II. 9 : Illustration du processus de synthèse des nanotubes de TiO₂ sur un substrat de FTO par la méthode hydrothermale [30].

II.1.2.4 Propriétés et applications

a) Propriétés :

➤ Propriétés physiques

Le dioxyde de titane (TiO₂) est une substance inorganique solide, blanche, thermiquement stable, ininflammable et peu soluble dans les solutions courantes. Ses principales propriétés physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 79,8658 g/mol
- Température de fusion : 1 855 °C
- Température d'ébullition : 2 500-3 000 °C
- Dureté Mohs : anatase 5,5-6 ; rutile 6-7
- Permittivité diélectrique relative moyenne : anatase 45 ; rutile 127
- Indice de réfraction dans l'air : anatase 2,55 ; rutile 2,75

Le dioxyde de titane présente des surfaces hydrophiles. L'absorption d'humidité augmente avec la surface spécifique, mais dépend également du type de traitement de surface des poudres après le processus de synthèse [26].

➤ Propriétés chimiques :

Le dioxyde de titane est reconnu pour sa non-toxicité et sa stabilité chimique : il présente une faible réactivité avec d'autres matériaux à des températures modérées. Il ne réagit pas avec divers composés tels que l'oxygène, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'ammoniac. De plus, il est insoluble dans l'eau, les acides organiques et

les acides inorganiques faibles. Cependant, dans certaines conditions, le dioxyde de titane peut entrer en réaction avec différentes substances, comme illustré dans les exemples suivants :

- En présence de sulfate d'hydrogène, le dioxyde de titane réagit pour former du sulfate de titane et de l'eau.
- Il peut également réagir avec le fluorure d'hydrogène pour produire du fluorure de titane et de l'eau.
- Dans des conditions alcalines, le dioxyde de titane peut réagir avec des hydroxydes ou des carbonates alcalins pour former des titanates alcalins.
- À des températures élevées (au-dessus de 2000 °C) en présence de carbone, il peut former du carbure de titane, un matériau extrêmement dur utilisé dans les céramiques pour outils de coupe.
- En réagissant avec le chlore, il produit du tétrachlorure de titane, largement utilisé dans l'industrie, mais ce composé est hautement toxique et réagit avec l'humidité de l'air pour former de l'acide chlorhydrique.
- Sous l'effet de l'hydrogène à haute température, le dioxyde de titane est réduit pour former des composés de valence plus basse, tels que le trioxyde de titane en présence d'hydrogène sec, le dioxyde de titane en présence d'hydrogène à 2000 °C et 15,2 MPa, et le titane métallique dans des conditions de torche à plasma.

➤ **Propriétés électriques :**

Le TiO_2 , sous forme de phases cristallines telles que le rutil et l'anatase, présente des propriétés diélectriques significatives. Utilisé dans les circuits électroniques et les composites, il affiche des constantes diélectriques variant selon la phase cristalline. Les céramiques de rutil frittées à haute température ont un constant diélectrique élevé, tandis que l'anatase a un constant diélectrique plus faible. Les propriétés diélectriques des céramiques varient avec la fréquence et la température, influencées par la microstructure. Les films de TiO_2 , souvent amorphes lors du dépôt, peuvent présenter une recristallisation partielle, affectant leurs propriétés diélectriques. En résumé, le TiO_2 offre une gamme variée de propriétés diélectriques, adaptées à différentes applications électroniques et composites.

a) Applications

➤ Domaine de la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques à la surface du dioxyde de titane attirent beaucoup d'attention en raison de leurs applications pratiques dans le nettoyage de l'environnement, tel que le nettoyage automatique des carrelages, des verres et des fenêtres. Le dioxyde de titane représente un photocatalyseur efficace pour la purification de l'eau et de l'air ainsi que pour les surfaces autonettoyantes. Le TiO_2 présente une réactivité relativement élevée et une stabilité chimique sous la lumière ultraviolette ($\lambda < 387 \text{ nm}$), dont l'énergie dépasse la bande interdite de 3,3 eV dans la phase cristalline d'anatase. Le développement de photocatalyseurs présentant une réactivité élevée sous la lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) devrait permettre l'utilisation de la majeure partie du spectre solaire, même sous un éclairage intérieur faible. Le mécanisme photocatalytique est initié par l'absorption du photon $h\nu_1$ avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du TiO_2 (~3,3 eV pour la phase anatase), produisant une paire électron-trou à la surface de la nanoparticule de TiO_2 , comme schématisé dans la figure (II. 10). Un électron est promu dans la bande de conduction (BC) tandis qu'un trou positif est formé dans la bande de valence (BV). Les électrons et trous dans un état excité peuvent se recombiner et dissiper l'énergie d'entrée sous forme de chaleur, être piégés dans des états de surface métastables, ou réagir avec des donneurs d'électrons et des accepteurs d'électrons adsorbés sur la surface du semi-conducteur ou à l'intérieur de la double couche électrique environnante des particules chargées. Après réaction avec l'eau, ces trous peuvent produire des radicaux hydroxyle avec un fort potentiel d'oxydation. Selon les conditions exactes, les trous, les radicaux OH , O_2^- , H_2O_2 et O_2 lui-même peuvent jouer des rôles importants dans le mécanisme de réaction photocatalytique.

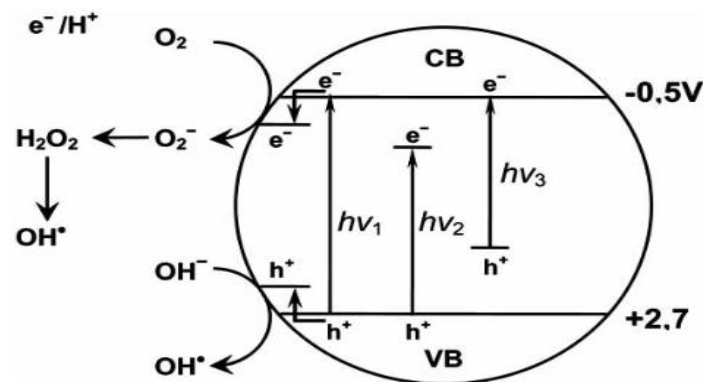


Figure II. 10 : Mécanisme de TiO_2 photocatalytique: $h\nu_1$: pure TiO_2 ; $h\nu_2$: métal-dopé TiO_2 et $h\nu_3$: non métal-dopé TiO_2 [31].

➤ **Domaine textile : couleur et luminosité :**

Par exemple dans le domaine cosmétique en ajoutant du TiO_2 sous forme pigmentée à d'autres couleurs, on peut augmenter l'intensité et la luminosité des produits de maquillage. Son utilisation permet également aux fabricants de créer de nombreuses teintes différentes de rouges à lèvres et fonds de teint afin de répondre aux besoins de tous les types de peau, dans le domaine papeterie ou peinture. Le TiO_2 est connu pour ses excellentes propriétés de diffusion de la lumière, qui améliore la blancheur et l'opacité des produits en papier ou en peinture, ainsi que pour contrôler le niveau de transparence ou de translucidité de certains produits. Ceci est utile dans les applications où un niveau spécifique de translucidité est souhaité, comme le papier calque ou les matériaux d'emballages spécialisés.

➤ **Domaine Protection UV :**

Le TiO_2 a la capacité de bloquer la lumière ultraviolette (UV) dans certaines applications de papier de spécialité, comme l'emballage ou la signalisation extérieure. Le TiO_2 est utilisé pour fournir une protection UV pour empêcher que papier se détériore lorsqu'il est exposé à la lumière du soleil, améliorant la résistance du papier au jaunissement au fil du temps.

➤ **Domaine des batteries**

Le dioxyde de titane (TiO_2) a démontré son utilité pour une variété d'applications, qu'il s'agisse de remplacer les électrodes des nouvelles batteries ou d'accélérer le processus de charge. «Certaines propriétés du TiO_2 sont intéressantes dans le contexte des batteries rechargeables», explique le Professeur Colm O'Dwyer, de l'université de Cork, en Irlande, qui a mené des recherches sur le sujet. «Pour commencer, le dioxyde de titane permet une réaction réversible avec le lithium, et celle-ci est relativement stable par rapport au graphite contenant du lithium que l'on peut trouver dans les électrolytes de certaines batteries. Et parce que ce processus peut se répéter de nombreuses fois, on peut concevoir qu'il permette de réduire la nécessité de recycler les batteries» [32].

II.2 Adsorption

II.2.1 Définition

L'adsorption est le résultat de l'interaction entre une molécule ou un atome libre (l'adsorbat) et une surface (l'adsorbant). Les surfaces sont constituées d'atomes qui n'ont pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Elles ont donc tendance à capter les atomes et molécules environnantes pour combler ce manque [33].

L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. Son phénomène inverse est la désorption, où les molécules se détachent de la surface des matériaux. : Se sont des phénomènes importants dans de nombreux domaines comme la catalyse, la purification, le stockage de gaz, etc.[34].

En résumé, l'adsorption implique la capture de molécules/atomes sur une surface par des interactions de surface, tandis que la désorption est le détachement de ces espèces de la surface.

II.2.2 Types d'adsorption

a) Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un type spécifique d'adsorption impliquant la formation de liaisons chimiques fortes entre l'adsorbat (molécule/atome adsorbé) et l'adsorbant (surface).

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cela implique un transfert d'électrons, Elle est généralement irréversible, car les liaisons formées sont fortes. et produit typiquement une monocouche d'adsorbat sur la surface.

La chaleur d'adsorption (énergie libérée) est relativement élevée, comprise entre 20 et 200 kcal/mol. C'est beaucoup plus élevé que pour la physisorption.

La distance entre l'adsorbat et la surface adsorbante est plus courte que dans la physisorption, en raison des liaisons chimiques formées [35].

b) Adsorption physique ou physisorption

C'est un phénomène réversible, contrairement à la chimisorption qui est souvent irréversible. Elle résulte des forces intermoléculaires d'attraction faibles de type Van der Waals entre les molécules du solide adsorbant et les molécules de la substance adsorbée, Elle n'implique pas la formation de liaisons chimiques fortes comme dans la chimisorption[36].

L'énergie mise en jeu (chaleur d'adsorption) est généralement faible, de l'ordre de quelques kcal/mol seulement, La distance entre l'adsorbat et l'adsorbant est plus grande que dans la chimisorption, elle peut conduire à la formation de multicouches d'adsorbat à la surface, contrairement à la chimisorption qui donne généralement une monocouche.

L'adsorption peut être physique ou chimique, le tableau suivant montre la différence entre ces deux types :

Tableau II.2 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

Critère de comparaison	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption $ \Delta H_{ads} $	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Activation du processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique du processus	Spontanée	Appréciable
Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversible
Distance d'équilibre Mol-Surface	4 à 6 Å	<3 Å
Nombre de couches adsorbées	Mono- ou polymoléculaire	Monomoléculaire

II.2.3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption d'une espèce (molécule, atome) sur un solide adsorbant implique plusieurs étapes de transfert de matière, depuis la phase fluide (gaz ou liquide) vers les sites actifs à la surface du solide. Le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [35,37] :

- Diffusion de l'adsorbat depuis la phase liquide bulk externe vers la région proche de la surface de l'adsorbant solide.
- Diffusion extragranulaire - transfert du soluté à travers le film liquide entourant chaque grain de l'adsorbant poreux jusqu'à la surface externe des grains.
- Transfert intragranulaire - diffusion de la matière à l'intérieur de la structure poreuse, depuis la surface extérieure des grains jusqu'aux sites actifs internes.
- Interaction d'adsorption de l'adsorbat au contact des sites actifs de l'adsorbant, par physisorption ou chimisorption.

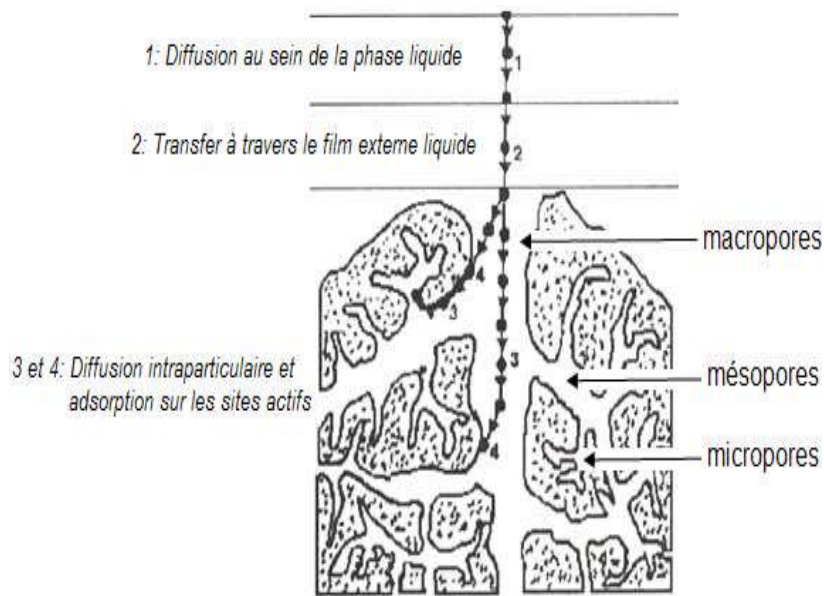


Figure II.11 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux[37].

II.2.4 Facteurs influents sur l'adsorption

Les principaux facteurs qui influencent le processus d'adsorption d'un soluté en phase liquide.

Nature de l'adsorbant :

- La porosité et la structure poreuse de l'adsorbant jouent un rôle clé, en contrôlant l'accessibilité des sites d'adsorption.
- La chimie de surface (groupes fonctionnels, charges, polarité) détermine les interactions avec l'adsorbat [38].

Nature de l'adsorbat :

- La structure moléculaire, la géométrie et l'encombrement stérique affectent l'adsorption.
- La présence de groupes ionisables influence l'adsorption en fonction du pH [39].

Conditions opératoires :

- L'effet de la température dépend de la nature des interactions mises en jeu (physisorption/chimisorption).
- La présence d'autres espèces en solution peut engendrer des effets de compétition ou de synergie.
- Le temps de contact est crucial pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

- L'agitation améliore le transfert de masse mais peut éroder l'adsorbant.

L'optimisation du processus nécessite une compréhension approfondie de l'influence de ces différents paramètres et de leurs éventuelles interactions. Une étude systématique est souvent requise pour chaque système adsorbant-adsorbat spécifique [40].

II.3 Composites

II.3.1 Généralités

Un composite est un matériau multiphasique conçu pour combiner les propriétés de ses différents constituants. Il est constitué d'une matrice, généralement un polymère, renforcé par des charges solides d'une nature chimique différente et distinctes, séparées de la matrice par une interface clairement définie.

Un composite se distingue d'un composite conventionnel par la dimension d'au moins une de ses phases constituantes, Contrairement aux micro composites classiques où les charges ont une taille micrométrique, l'utilisation de charges dans les composites implique deux changements majeurs :

- Une augmentation très importante de la surface d'interface entre la matrice polymère et les charges, par les dimensions de ces dernières.
- À fraction volumique de renfort identique, les distances inter-particulaires sont réduites jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice polymère.

Dans ces systèmes structurés, la dispersion très fine des charges et les fortes interactions locales matrice/renfort à leur échelle permettent d'obtenir des propriétés nettement supérieures à celles des microcomposites équivalents, et ce même avec de faibles taux de charges, Ces améliorations de propriétés concernent notamment la tenue au feu, les propriétés barrières aux gaz et liquides, ainsi que les caractéristiques mécaniques ultimes comme la résistance et la rigidité du matériau final.

C'est cette structuration confère aux composites des propriétés améliorées par rapport aux microcomposites classiques, même à faibles taux de charges, grâce aux fortes interactions locales matrice/renfort permises par la haute dispersion des charges.

Dans un composite, on distingue deux types de renforts ajoutés à la matrice :

- Les charges, qui sont des particules plus ou moins sphériques, généralement minérales mais pouvant aussi être des particules polymères synthétiques ou naturelles [41].
- Les renforts fibreux longs comme les fibres de verre, de carbone, etc.

L'incorporation de charges dans une matrice polymère peut avoir plusieurs buts :

- Abaisser les coûts en diluant une matrice chère avec une charge peu coûteuse. Si les propriétés ne sont pas modifiées, l'intérêt est purement économique (ex : hydrates d'aluminium dans peintures à l'huile).
- Renforcer les propriétés mécaniques comme le module d'Young, la résistance aux chocs/usure/déchirure. C'est l'effet de renfort mécanique recherché.

Un composite est constitué de deux phases principales :

- Les renforts, sous forme de fibres ou particules (charges), qui assurent la tenue mécanique
- La matrice, généralement un polymère, qui transmet les efforts aux renforts

C'est l'association optimisée d'une matrice et de renforts qui confère au composite des performances supérieures à celles d'un matériau monolithique équivalent.

Les charges, du fait de leur dimension, permettent d'exalter ces propriétés en maximisant les interactions matrice/renfort et les effets d'interface [41].

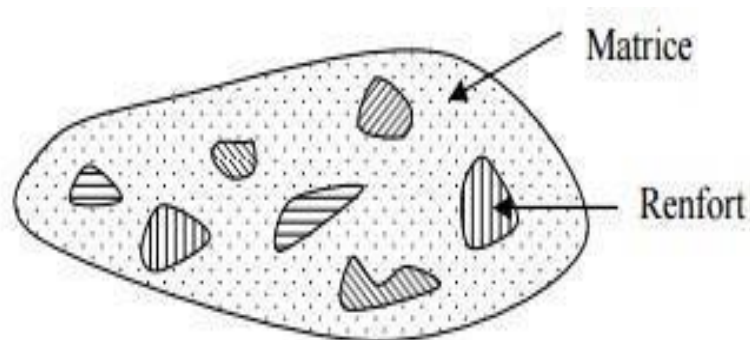


Figure. II.12: Schéma d'un matériau composite [41]

Les principaux constituants des matériaux composites sont résumés dans la figure II.13 :

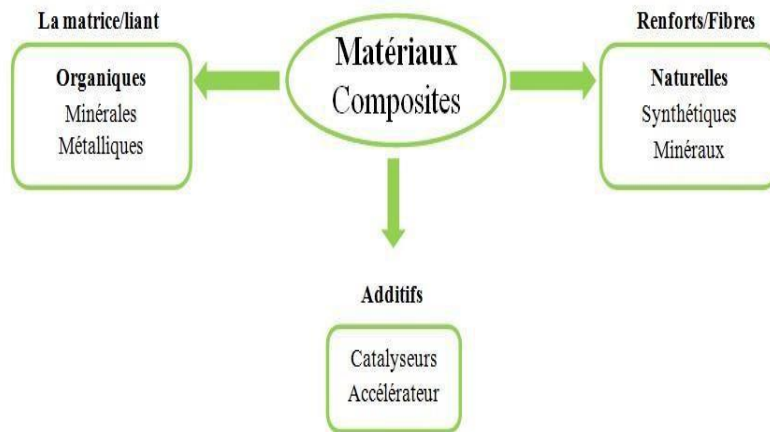


Figure.II.13: Constituants d'un matériau composite [42].

II.3.2 Méthodes d'élaboration

Le succès de la mise en œuvre des composites thermoplastiques dépend grandement de plusieurs facteurs clés:

- Les propriétés intrinsèques de la matrice polymère (chimiques, physiques, thermiques)
- Les interactions polymère/nanocharge
- Les interactions entre nanocharges elles-mêmes

Il existe trois principales méthodes pour élaborer ces composites chargés de renforts carbonés, argileux ou fibres naturelles:

L'élaboration par **voie solvant** est la méthode la plus répandue. Les particules sont d'abord dispersées dans un solvant organique contenant le polymère dissous. Le composite est ensuite récupéré par évaporation du solvant.

Bien que permettant une bonne dispersion, ce procédé comporte des inconvénients: coût élevé, lenteur, grande consommation de solvants.

De façon résumée, la voie solvant comprend:

- Dispersion des charges dans un solvant organique sous agitation/ultrasons
- Ajout de la solution de polymère et nouvelle étape de mélange
- Évaporation du solvant pour récupérer le composite.

La voie solvant comprend les étapes suivantes :

- Dispersion des charges dans un solvant organique par agitation mécanique (pales, barreau) ou plus efficacement par ultrasons.

- Ajout de la solution de polymère et nouvelle homogénéisation.
- Evaporation du solvant pour récupérer le composites.

Bien que permettant une bonne dispersion initiale, cette méthode présente quelques inconvénients :

- Risque d'endommagement/coupure des nanocharges fragiles [43,44] sous l'effet des ultrasons [44].
- Le choix du solvant est contraint par la solubilité du polymère, pas par son pouvoir dispersant.
- Nécessité éventuelle d'ajouter un surfactant pour favoriser la dispersion, qui peut modifier les propriétés finales [45,45].
- Risque de réagglomération des charges lors de l'évaporation lente du solvant.
- D'autres variantes de la voie solvant existent comme la précipitation ou les dépôts en solution (spin/drop coating) qui permettent d'éviter la réagglomération grâce à l'enrobage des charges par les chaînes polymères.
- L'avantage principal de cette voie est de permettre l'élaboration de composite très chargés en diluant fortement la viscosité avec le solvant.

Le deuxième grand procédé est appelé "**polymérisation in-situ**". Dans ce cas, les particules sont d'abord dispersées directement dans le mélange de monomères, éventuellement en solution dans un solvant. La réaction de polymérisation est ensuite amorcée en présence des charges pour générer le composite.

L'intérêt de cette technique est de permettre l'établissement d'interactions chimiques fortes entre les nanoparticules et la matrice polymère dès l'état pré-polymérisation. Cela permet d'obtenir généralement une très bonne dispersion et adhésion interfaciale.

Cette méthode a par exemple été utilisée pour élaborer des composites de polyamide renforcés par des nanocelluloses cristallines (CNC), conduisant à une amélioration notable des propriétés mécaniques.

La polymérisation in-situ permet donc d'obtenir des matériaux parfaitement nanostructurés avec de très bonnes interactions charges/matrice.

La troisième grande méthode est le mélange direct des nanocharges dans le polymère à **l'état fondu**. Elle est particulièrement adaptée aux polymères qui ne peuvent pas être mis en œuvre par voie solvant car insolubles dans les solvants organiques [47].

Le mélange s'effectue au-dessus de la température de fusion du polymère, en veillant à rester en dessous de la température de dégradation des nanoparticules [48]. Des agents comptabilisant ou surfactants peuvent être ajoutés pour favoriser la dispersion des charges. Les forces de cisaillement appliquées lors du malaxage fondu permettent à la fois la désagglomération et la distribution homogène des nanocharges au sein de la matrice polymère.

Cette technique de mélange à l'état fondu est très appréciée des industriels car elle présente un coût relativement faible et un bon respect de l'environnement par rapport aux autres procédés utilisant des solvants.

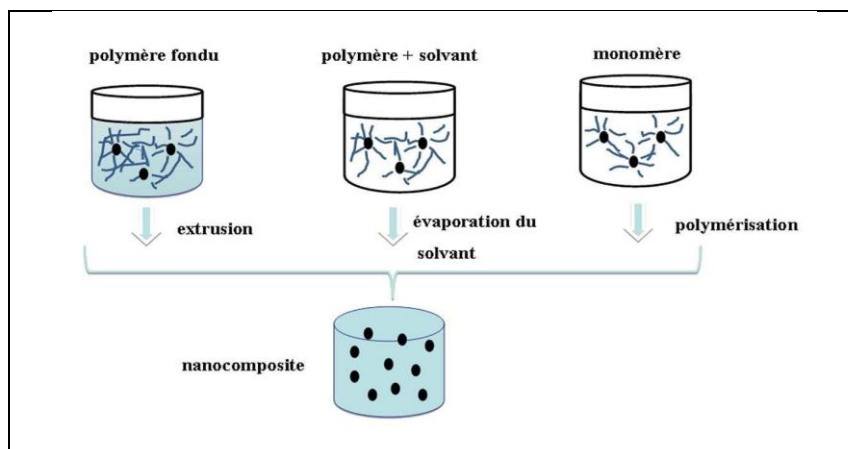


Figure. II.14: Trois principales méthodes d'élaboration des composites polymères

: A) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ[48].

Tableau. II.3: Synthèses des différentes méthodes d'élaboration[48]

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Voie solvant	+ faible viscosité. + possibilité de concentration élevée. + bonne dispersion.	- dégradation des nano charges. - interaction entre les charges et le solvant.
Voie fondu	+ couramment utilisée dans l'industrie.	- mauvaise dispersion. - teneur limitée à cause de l'augmentation de la viscosité
Polymérisation In Situ	+ utilisable avec tout type de polymère.	- dispersion difficile à contrôler.

II.2.1.3 Morphologie et propriétés des composites à base de polyamide 11

Une définition et une classification complètes des matériaux peut être fournir en fonction de leurs dimensions et de leurs propriétés uniques découlant de leur taille n. Voici les points clés :

- Les matériaux ont des tailles situées entre celles des atomes et des matériaux en vrac, ce qui se traduit par des propriétés matérielles uniques dépendant de la taille et des dimensions.
- Définir les limites de taille exactes pour la formation d'un cristal stable est difficile en raison de sa nature métastable.
- À mesure que la taille des grains se rapproche de la taille des particules, des particules monocristallines se forment.

Les matériaux peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité :

- Unidimensionnel : fils quantiques
- Bidimensionnel : films minces
- Tridimensionnel : matériaux nanostructurés construits à partir de particules comme éléments de base de TiO_2 .

Les propriétés finales des matériaux composites dépendent de nombreux facteurs liés à leurs constituants et leur structure [49] :

- La nature, les propriétés intrinsèques et les proportions des matériaux constitutifs (matrice, renfort)
- La géométrie du renfort (forme, dimension, orientation)
- La distribution spatiale du renfort au sein de la matrice
- Les interactions à l'interface matrice/renfortEtc.

Parmi les principales caractéristiques avantageuses des pièces en composites, on cite :

- L'allègement (gain de masse)
- Une grande résistance à la fatigue
- Une grande liberté de forme géométrique
- Une faible sensibilité au vieillissement (chaleur, humidité, corrosion)
- Une bonne tenue aux agents chimiques (sauf décapants)
- De bonnes propriétés isolantes électriques
- En contrepartie, une tenue aux chocs/impacts plutôt moyenne

- Très forte anisotropie.

Les différentes approches disponibles pour synthétiser des films minces de TiO_2 cristallins, chacune avec ses avantages et ses applications potentielles dans le développement de matériaux nanostructurés dotés de propriétés et de fonctionnalités spécifiques :

- Plusieurs techniques distinctes ont été utilisées, notamment des méthodes d'assemblage chimiques, électrochimiques et organisées.
- Une approche simple consiste à couler le film mince directement à partir de suspensions colloïdales. Cette méthode est relativement simple et peu coûteuse par rapport à des techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur ou l'épithaxie par jet moléculaire[50].
- D'autres méthodes mentionnées incluent la préparation de nanoclusters dans des films polymères, des films de Langmuir-Blodgett et la technique sol-gel, qui permettent de développer des membranes semi-conductrices nanostructurées avec des configurations 2D ou 3D [52].
- La synthèse médiée par un modèle organique a été utilisée pour développer des matériaux poreux [53].
- Les matériaux structurés obtenus sont hautement poreux et peuvent être facilement modifiés en surface avec des sensibilisateurs, des couples redox et/ou d'autres films structurés[54].

Les propriétés fascinantes des particules de dioxyde de titane (TiO_2) et leur large gamme d'applications grâce à ces propriétés uniques. Voici les points clés :

- Les efficacités élevées de conversion de la lumière des nanoparticules de TiO_2 ont été exploitées pour la fabrication de dispositifs énergétiques[55].
- Leur stabilité chimique, leur transparence en couche mince et leurs faibles coûts de production les rendent utiles comme photocatalyseurs pour diverses stratégies d'assainissement de l'environnement, telles que : a. Traitement des eaux usées b. Contrôle de la pollution atmosphérique c. Amélioration de la viabilité des sols[56,55].

Récemment, des nanoparticules de TiO_2 ont été appliquées à la thérapie photothermique du cancer (PTT), profitant de leur capacité de recombinaison non radiative.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir une compréhension approfondie des polymères, notamment des polymères conducteurs et mixtes. La diversité de ces matériaux offre une multitude de possibilités pour renforcer leurs performances, En explorant les différents types de polymères et leurs propriétés, on constate comment cette variété peut être exploitée pour créer des solutions innovantes et adaptées à diverses applications ,Cette base solide nous permettra d'aborder les chapitres suivants, où nous examinerons plus en détail les applications spécifiques des polymères renforcés et leur impact dans différents domaines.

Références bibliographiques

- [1] Guérin B. Polyamide PA. Techniques de l'ingénieur, A3360, 1994.
- [2] Poulard F. Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hydrothermal Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.
- [3] Michel J-M. Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France ; les Polyamides 11 et 12 : les Rilsans. Société chimique de France.
- [4] Kohan M. I. Nylon plastics. WileyInterscience, 683p, 1973.
- [5] Levebre X. Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [6] Haudin J-M. Structures et morphologies des polymères semi-cristallins. In Haudin J-M Et G'Sell C (éditeurs), Introduction à la mécanique des polymères. Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 97–115p, 1995.
- [7] Gogolewski S. Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides-nylon 11. Colloid and Polymer Science 257:811–819, 1979.
- [8] Girard V. Amélioration d'un procédé propre de production de poudre de polyamide 11. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [9] Slishter W.P. Crystal structures in polyamides made from ω -aminoacids. Journal of Polymer Science; 36:259–266, 1959.
- [10] Kinoshita M. An investigation of the structures of polyamide series. Makromolekulare Chemie; 3:1–20, 1969.
- [11] Jolly L. Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons X application à une déformation uniaxiale. Thèse, Université de Metz, 2000.
- [12] Jolly L, Tidu A, Heizmann J. Bolle B. Microstructure evolution in polyamide PA 11 Under Small uniaxial extension. Polymer; 4:6839–6851, 2002.
- [13] Magill J.H. Formation of spherulites. iv. even-odd polyamides and poly (ω -Aminocarboxylic acids). Journal of Polymer Science Part A-2; 7:123–142, 1969.

- [14] Zhang Q, Mo Z, Zhang H, Liu S, Chang S.Z.D. Crystal transition of nylon 11 under Drawing and annealing *Polymer* 42:5543–5547, 2001.
- [15] Kawaguchi A, Kawa T, Fujiwara .Y, Tabuchi. M, Konobe. K. Polymorphism in lamellar Singlecrystals of nylon 11. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*;20:1–20, 1981.
- [16] Sasaki T. Notes on the polymorphism in nylon 11. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 3:557–560, 1965.
- [17] Yu H.H. Crystal phase transformations in nylon 11. *Materials Chemistry and Physics*; 56:289–293, 1998.
- [18] Schmidt G. F, Stuart H. A. *Zeitschrift für Naturforschung Part A: Journal of Physical Science*; 13:222–225, 1958.
- [19] Brill R. Beziehungen zwischen wasserstoffbindung und einigeneigenschaften von Polyamiden. *Makromolekulare Chemie*; 18:294–309, 1956.
- [20] Lord F.W. Transition and relaxation processes in ω -amino acid polyamides. *Polymer*; 15:42–48, 1974.
- [21] Autran J.P. Thèse, University of Massachusetts, 1990.
- [22] Balizer E, Fedderly J, Haught D, Dickens B, Dereggi A.S. FTIR and X-ray study of polymorphs of nylon 11 and relation to ferroelectricity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; 32:365–369, 1994.
- [23] Dhanalakshmi M, Jog J.P. Preparation and characterization of electrospun fibers of nylon 11. *Express Polymer Letters*; 2:540–547, 2008.
- [24] Boisot G. Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du polyamide 11 pur et renforcé choc. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [25] Encyclopédie Britannica. (s.d.). Titanium dioxide. Dans *Encyclopædia Britannica en ligne*. Repéré sur <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>.
- [26] Blanchard .P, Dioxyde de titane - Propriétés et applications. *Matériaux | Verres et céramiques*, N4813 V1, 2019.
- [27] Deibold.U., *Surface Science report* 48, 2003.

- [28] Deibold.U, *Surfacescience of titaniumdioxide* 67, 2007.
- [29] Cao.M et al. *The Royal Society of Chemistry*80, 2011.
- [30] Wu, A., &Ren, W. *TiO₂Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine* , 2020.
- [31] Chandra. B., Maity, B.K., Das, A., and Maiti. S, *Fluorescence quenching by lipidencasednanoparticles shows thatamyloid-β has a preferred orientation in the membrane. Chemical Communications* 54 7750–7753.
- [32] Zaleski, A. *Doped-TiO₂: areview. Recent Patents on Engineering*,2008.
- [33] TDMA. (s.d.). *Applications du dioxyde de titane. Récupéré sur <https://www.tdma.info/fr/utilisations-du-dioxyde-de-titane>*
- [34] Barak.N, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphatenaturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», thèse doctorat, Agadir,2008.
- [35] Gaetan. C.M., *Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse doctorat, université de Neuchatel*, 2002.
- [36] TERCHIS, *Adsorption du Bore en solution aqueuse essai de dépollution. Mémoire de magister, université Mentouri Constantine. Département de chimie*, 2018.
- [37] Nandi.B.K., Goswami.A, PurkaitM.K, *Journal of HazadousMaterials* 161 387-395, 2009.
- [38] Dąbrowski. A, Podkościelny.P, Hubicki.Z, Barczak.M. *Adsorption of phenoliccompound by activatedcarbon-a criticalreview. Chemosphere*, 581049-1070, 2005.
- [39] Rouesac.F, Rouesac.A. *Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes. Edition Dunod, Paris*, 2000.
- [40] Talidi. A. *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal Rabat*, 2006.
- [41] Salam.I.I, BandozT. J, *Journal of colloid and interface Science* 26437-312 2005.
- [42] Bagane.M, *Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Annal de Chimie Paris*,2000.

- [43] Mago G, Kalyon D.M, Fisher F.T. Composite of polyamide-11 and carbon nanostructures: development of microstructure and ultimate properties following solution processing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49:1311–1321, 2011.
- [44] LAURENT .G, Etude des composites piézo-électriques pour applications électroacoustiques sous-marines, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1999.
- [45] Renard J., Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère, Hermès Sciences Publications, Cachan, 2005.
- [46] Mugnier.Y, De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques, no 9376. July, 2014.
- [47] Wong.W, Shin.Y.F.G, Lam.K.S, ZhouY. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites. *Journal of applied physics*, 97(10) :104112, 2005.
- [48] Y.K.Chen M.L.Green-P.J.Harris S.C.Tsang K.L.Lu, R.M.Lago. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6) :814–816, 1996.
- [49].Islam M.F, M.Kikkawa.J, Yodh.A.G, Bryning M.B., Milkie D.E. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*, 87(16) :161909, 2005.
- [50] Moniruzzaman.M, Sundararajan P.R., Singh.S. Surfactant-induced crystallization of polycarbonate. *Macromolecules*, 37(26) :10208–10211, 2004.
- [51] Li, Y., Zhang, S., Yu, Q., and Yin, W. The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol–gel method. *Applied Surface Science* 253: 9254–9258, 2007.
- [52] Ren.W, Yan. Y, Zeng. L. et al. A near infrared light triggered hydro-gelated black TiO₂ for cancer photothermal therapy. *Advanced Healthcare Materials* 4: 1526–1536, 2015.
- [53] Mo, S.-D. and Ching, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B* 51: 13023–13032, 1995.
- [54] Hagfeldt.A and Grätzel.M, *Chem. Rev.* 95, 49, 1995.
- [55] Meyer G. J. and Searson.P. C, *Interface* 23–27, 1993.
- [56] Kamat P. V, *Chemtech*, June, 22–28, 1995.

CHAPITRE III
MATERIAUX ET
METHODES

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré en premier partie à la méthode de fabrication de film PA11 et des films composites à base de PA11 et TiO_2 à différents pourcentages (1,5%,3%,5%,10%,15%,20%), et de films composites en PANI (Polyaniline) par ajout de (0,5 et 1 gramme) par la méthode de la dissolvation par voie de solvant organique.

La seconde partie de ce chapitre, décrit les différents résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation chimique, structurale et microstructurale de ces films tels que:

- Microscopie optique.
- Microscopie à force atomique (AFM).
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-VIS).

III.2 Matériaux

III.2.1 Polyamide 11

Le polyamide-11 (PA11 RILSAN LMNO) est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant à la famille des polyamides, Il est fourni par ARKEMA, une entreprise spécialisée dans les matériaux polymères : C'est un grade expérimental, ce qui signifie qu'il est probablement en phase de développement ou de tests.

Il est très fluide et stable d'un point de vue rhéologique. La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'effet de contraintes.

Ce grade spécifique ne contient aucun agent stabilisant. Les agents stabilisants sont généralement ajoutés pour améliorer la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation des polymères durant leur transformation et leur utilisation.

Les principales caractéristiques du PA11 LMNO telles que fournies par sa fiche technique sont portées sur le Tableau III.1.

Tableau III.1 Principale propriété du PA11 LMNO [1].

Propriété	Valeur
Densité	1,02
Température de Fusion	190 °C
Masse molaire en nombre	21700 g/mol
Masse molaire en poids	50900 g/mol
Module de Young	1160 MPa
Elongation à la rupture	200 %
Dureté	70 Shore D
Résistance au Choc Charpy	8 KJ/m ²

III.2.2 Polyaniline PANI

La polyaniline PANI (Figure III.1) se distingue par sa combinaison de facilité de préparation et de propriétés électriques, optiques et électrochimiques exceptionnelles. Bien que l'électropolymérisation de l'aniline ait été réalisée dès les années 1960, ce n'est que dans les années 1980 que Mac Diarmid a reconnu son potentiel en tant que nouveau polymère conducteur [2].

La polyaniline est une Poudre vert foncé, réalisé par voie chimique [2].

Elle a des Propriétés uniques :

- Stabilité, facilité de préparation, propriétés électriques remarquables, propriétés optiques notables et propriétés électrochimiques intéressantes.

Son Importance :

- Considérée comme un composé unique dans la famille des polymères conducteurs.



Figure III.1 : Photo de la polyaniline [3].

III.2.3 Dioxyde de Titanium TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 (**BIOCHEM CHEMOPHARM**) son **PRODUCT CODE 320150500** (Figures III.2.b) appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le 20^{ème} siècle comme pigment pour Peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il a un indice de réfraction particulièrement élevé et son insensibilité à la lumière visible, en raison de sa large bande interdite (3.2 eV) [4], comme est représenté dans Figure III.2 ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet. Il présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion très élevé sans zone d'absorption (figure III.2.a) [4].

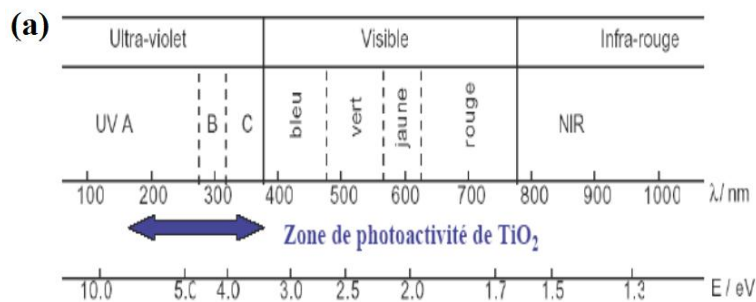


Figure III.2 : (a) Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 . (b) Photo de la poudre TiO_2 anatase [4].

III.2.4 Hydroxyde de Sodium

L'hydroxyde de sodium NaOH (**HONEYWELL Fluka**) est un solide blanc, inodore, très hygroscopique, déliquescent [5].

III.2.5 Acide formique

L'acide formique CH_2O_2 (**FISHER chemical**) avec pureté **P=85%** également appelé acide méthanoïque ou acide hydroxycarboxylique est un acide naturel de formule H-COOH . Il est notamment sécrété par les fourmis et les abeilles. Il se présente sous forme liquide à odeur piquante [6].

- L'acide formique est un liquide incolore, volatil, d'odeur âcre et pénétrante.
- Il est miscible à l'eau, l'éther éthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'éthanol...
- Il est partiellement miscible dans le toluène et les xylènes.
- Une solution aqueuse d'acide formique à 10 g/L a un pH de 2,2.

III.2.6 Dichlorométhane

Le dichlorométhane (DCM) CH_2Cl_2 (**HONEYWELL lab**), ou chlorure de méthylène (dénommé R30 dans la liste des réfrigérants), est un composé organique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise. Son odeur est perceptible dès 200–300 ppm (dès 25 ppm ou seulement vers 600 ppm selon d'autres sources [7]).

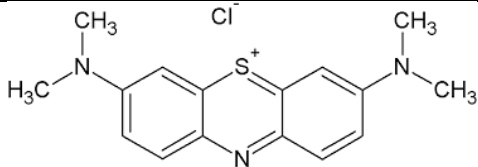
III.2.7 Acide Chlorhydrique

C'est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl) **RANKEM**, un gaz diatomique ses Propriétés chimiques : HCl est un acide fort qui s'ionise complètement dans l'eau [8].

III.2.8 Bleu de Méthyle

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant Cationique) de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium (Figure III.3), ses Caractéristiques sont regroupées dans le Tableau [8].

Tableau III.2: Caractéristiques du bleu de méthylène [9].

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	644
Solubilité dans l'eau	Elevée
PKa	3,8
Degré de pureté	99%

Caractéristiques physiques de BM :

- Solide cristallisé, inodore, soluble dans l'eau et dans une moindre mesure, dans l'éthanol.
- À l'état pur : poudre vert foncé



Figure III.3 : Photo de bleu de méthylène poudre [9].

III.3 Dispositifs de l'élaboration des films

III.3.1 Matériels utilisés

La synthèse des Films est réalisée par le montage montré ci-dessous :



Figure III.4 : Photo de montage de la synthèse des films en PA11.

- **Balance d'analyse** : les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN ABJ de précision $\pm 0,0001$ g.
- **Plaque chauffante Avec agitation magnétique**: le chauffage et l'agitation des solutions ont été fait sur des plaques chauffantes à agitation LAB BOX.
- **Etuve** : pour sécher le PA 11 poudre pour éliminer l'humidité pendant 24 h.

III.3.2 Verreries utilisés

- Réfrigérant
- Ballon
- Bécher.
- Eprouvette graduée.
- Pipette et pro-pipette.
- Les boites Pétries.

III.3.3 Produits chimiques

- 1) Acide formique **AF** CH_2O_2 (**FISHER chemical**) avec pureté P=85%, pH=2, 1, son point de fusion 8°C , son point d'ébullition 101°C .
- 2) Dichlorométhane **DCM** CH_2CL_2 (**HONEYWELL lab**), avec pureté P=99,8%, son point de fusion -97°C , son point d'ébullition $39-41^\circ\text{C}$.
- 3) Polyamide 11 **PA11** (**RILSAN LMNO**) sa plage de fonctionnement -60°C à $+150^\circ\text{C}$.
- 4) Polyaniline **PANI** élaboré par une méthode électrochimique à courant imposé.
- 5) Dioxyde de Titanium TiO_2 (**BIOCHEM CHEMOPHARM**).

III.4 Description de la manipulation

III.4.1 Préparation des films en PA 11

- Une quantité de 25 g de PA11 a été entré dans l'étuve pour un séchage pendant 24 heures.
- Des solutions de 25 g de PA11 par litre de solvant (un mélange (1/1) d'acide formique et de dichlorométhane (AF/DCM)) ont été préparées.
- Le mélange (P11\AF\DCM) est ensuite laissé dans un ballon fermé bien couvré pendant 24 heures.
- Le mélangeage s'effectue sur une plaque chauffante à $T=120^\circ\text{C}$ pendant 3 heures.
- Prélèvement de mélange avec une pipette pour le faire verser dans des boites pétries en équiquantités.
- Laisser les échantillons à l'air libre de 24 à 48 heures (Figure III.5).

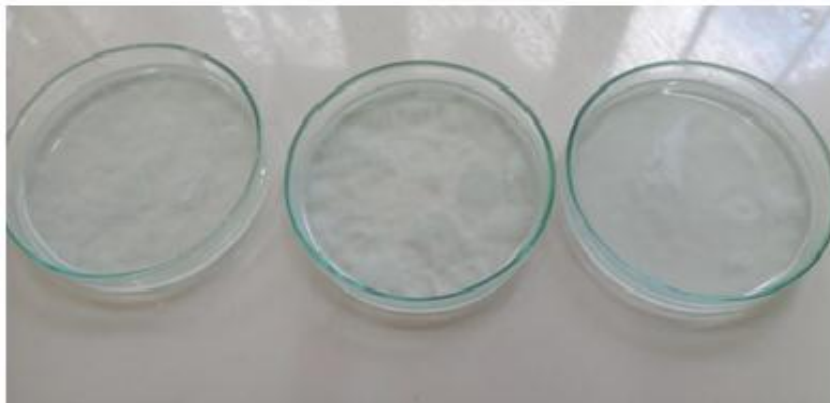


Figure III.5 : Photo des prélèvements à sécher dans les boîtes pétries.

III.4.2 Préparation des films en PA11/TiO₂

Cette partie décrit le protocole nécessaire pour préparer des films PA11/TiO₂ à différents concentration (1.5% ,3%,5%,10%,15%,20%).

- Des solutions de 25 g de PA11 et différents masse de TiO₂ pour différents concentrations de l'oxyde (1.5%,3%,5%,10%,15% ,20%) en ordre par litre de solvant (un mélange (1/1) d'acide formique et de dichlorométhane (AF/DCM)) ont été préparées.
- Le mélange (P11/TiO₂/AF/DCM) est ensuite laissé dans un ballon fermé bien couvré pendant 24 heures.
- Le mélangeage s'effectue sur une plaque chauffante à T=120°C pendant 3 heures.
- Prélèvement de mélange avec une pipette pour le faire verser dans des boîtes pétries en équiquantités.
- Laisser les échantillons à l'air libre de 24 à 48 heures (Figure III.7).

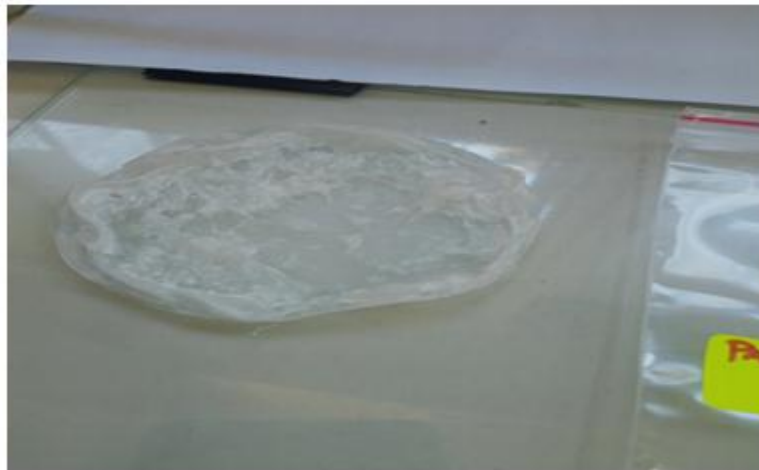


Figure III.6 : Photo de film PA11\TiO₂.



Figure III.7 : Photo des prélèvements à sécher dans les boites pétries.

III.4.3 Préparation des films en PA11\PANI

Cette partie décrit le protocole nécessaire pour préparer des films PA11\PANI à différents masses (0,5 et 1 gramme) comme est représenté sur la figure III.4.3.1, en passant par les étapes suivantes :

- Des solutions de 25 g de PA11 et différentes masses de PANI (0,5 ; 1 gramme) pour différentes concentrations de l'oxyde par litre de solvant (un mélange (1/1) d'acide formique et de dichlorométhane (AF/DCM)) ont été préparées.
- Le mélange (P11\PANI\AF\DCM) est ensuite laissé dans un ballon fermé bien couvert pendant 24 heures.
- Le mélangeage s'effectue sur une plaque chauffante à $T=120^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures.

- Prélèvement de mélange avec une pipette pour le faire verser dans des boites pétries en équiquantités.
- Laisser les échantillons à l'air libre de 24 à 48 heures (Figure III.10)

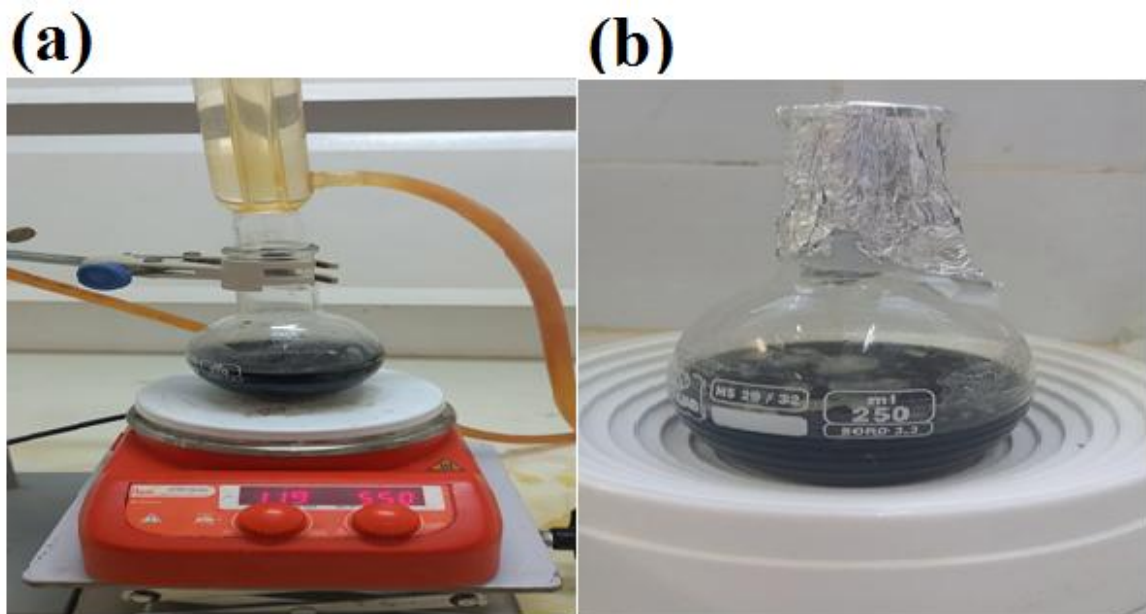


Figure III.9 : Photo représente :(a)le montage, (b) le mélange PA 11\|PANI.



Figure III.10 : Photo de film PA11\|PANI.

III.5 Dispositifs de l'élimination de colorant

III.5.1 Matériels utilisés

- Pipettes graduées.
- Pro-pipettes.

- Béchers.
- Eprouvettes graduée.
- Spatule.
- Papiers filtres
- Entonnoir.
- Fioles Jaugée.
- Tubes à essais.
- Barreau magnétique.
- Pissette.
- Papier pH
- La balance

III.5.2 Protocole expérimental

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes paramètres tel que (pH, température, concentration du colorant, vitesse d'agitation et masse D'adsorbant). Les expériences de l'adsorption ont été réalisées sur différents valeurs de pH (2-13) en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans des béchers contenant un volume de solution du colorant bleu de méthylène ($10^{-5}M$) ,le pH est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH.

L'absorbance de la solution en présence de l'absorbant (a été mesurée en utilisant un spectromètre (AGILENT 60 CARY UV-Vis).

III.6 Appareillage

III.6.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est un outil analytique puissant avec de nombreuses applications en chimie structurale, quantitative et pour l'étude des réactions en solution (comme est représenter dans Figure III.11).

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse très utilisée en spectroscopie moléculaire, Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules ainsi que de nombreuses déterminations quantitatives.

C'est une méthode précieuse en chimie physique pour étudier les équilibres et les cinétiques en solution, La région UV du spectre électromagnétique couvre les longueurs

d'onde de 200 à 400 nm, sa région visible adjacente couvre les longueurs d'onde de 400 à 800 nm. [10].

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse une fraction de lumière incidente, coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert (Ala, 2009).

$$DO = \log I/I_0 = \epsilon lc$$

Avec:

- DO: densité optique.
- I et I₀: intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde.
- λ : à l'entrée et la sortie de la cellule de référence.
- l: épaisseur de la cellule référence (cm).
- C: concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).
- ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm) (Elbariji et al, 2006).

Ces deux régions sont analysées par le même instrument appelé spectromètre UV ou UV-Vis.



Figure III.11 : Photo du spectrophotomètre AGILENT CARY 60 UV-Vis [10].

III.6.2 Spectroscopie IR à transformée de Fourier IRTF

La spectroscopie infrarouge (figure III.12) est une technique très polyvalente permettant d'analyser une grande variété d'échantillons sous différentes formes en exploitant les différentes régions du spectre IR.

La spectroscopie infrarouge par réflexion permet d'étudier des échantillons difficiles comme les fibres, aliments, produits agricoles et films polymères.

Les spectres IR en réflexion fournissent des informations similaires à ceux obtenus en absorption, Pour les échantillons sous forme de poudre, on utilise la méthode DRIFTS (Diffuse Réflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy).

La région infrarouge du spectre électromagnétique se divise en 3 domaines principaux :

- Proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm) - région des harmoniques
- Infrarouge moyen (2,5 à 50 μm) - région des vibrations-rotations
- Infrarouge lointain (50 à 1000 μm) - région des rotations

Chaque domaine fournit des informations différentes sur les molécules étudiées.



Figure III.12 : Spectroscopie IR à Transformer de Fourier [11].

III.6.3 Techniques microscopiques

Il existe diverses techniques d'analyses microscopiques, et chaque technique présentée dans la suite est utilisée selon la nature de l'échantillon, le type d'information recherchée mais aussi selon la résolution qui dépend des caractéristiques des composés analysés.

III.6.3.1 Microscopie optique

La microscopie optique (figure III.13) permet d'observer surfaces, structures, faciès de rupture et morphologies cristallines des polymères selon le mode (réflexion ou transmission) et le type de lumière utilisée (naturelle ou polarisée).

Les deux modes d'observation possibles en microscopie optique ainsi que leurs applications respectives sont :

➤ **Mode réflexion :**

- Utilisé pour observer l'aspect et l'état de surface d'échantillons opaques
- L'échantillon réfléchit la lumière incidente

➤ **Mode transmission :**

- Possible uniquement sur des échantillons minces et transparents
- Permet de visualiser la structure interne de l'échantillon
- L'échantillon transmet la lumière incidente

Le choix du mode dépend de plusieurs facteurs :

- La nature de l'échantillon (opaque ou transparent)
- Sa capacité à réfléchir ou transmettre la lumière
- Le type de résultat recherché (surface ou structure interne)

➤ **Principe**

Le grossissement d'un microscope dépend des objectifs, oculaires, mais aussi des distances entre les composants optiques.

Auparavant, la plupart des constructeurs utilisaient une longueur de tube de 160 mm, sauf quelques exceptions, L'image intermédiaire se formait à 14 mm du plan focal de l'oculaire, aussi Les pas de vis et diamètres de monture étaient fixés et universels, permettant d'interchanger les objectifs entre marques.

Désormais, les optiques "à l'infini" ne forment plus d'image en un plan défini, mais projettent un faisceau parallèle, L'avantage est de pouvoir insérer des accessoires entre l'objectif et l'oculaire sans nécessiter de lentilles de correction additionnelles.

Cependant, les nouvelles normes de monture et pas de vis rendent impossible l'échange d'objectifs entre marques différentes.

Bien que pratique, la microscopie optique a des limites de résolution et de grossissement qui nécessitent d'utiliser d'autres techniques complémentaires pour une analyse de surface/structure plus poussée.



Figure III.13: Microscope optique [12].

III.6.3.2 Microscopie à Force Atomique : AFM

L'AFM (figure III.14) se révèle donc être un outil très polyvalent et performant pour la caractérisation des surfaces et de leurs propriétés à l'échelle nanométrique : la grande polyvalence de l'AFM en termes de types d'échantillons et d'environnements d'analyse, combinée à des résolutions verticale et latérale exceptionnelles à l'échelle nanométrique/sub-nanométrique, en fait un outil de caractérisation de surface extrêmement puissant et versatile.



Figure III.14 : Microscope à force atomique AFM [13].

- Les trois principaux modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM) :
- **Mode contact :**
- La pointe reste en contact avec la surface
- Elle suit le relief topographique en étant déviée verticalement par les forces répulsives
- La rétroaction se fait sur la distance pointe-échantillon

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

Conclusion

Les échantillons de PA11 pure, PA11/TiO₂ (1.5% ,3%,5%,10%,15%,20%), PA11/PANI (0,5 g et 1 g) sont ensuite caractérisés par IRTF, UV-vis, AFM et microscopie optique.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique de PA11.
- [2] TABET Habiba, BELKHIR Islam Madjeddin, TOUAFEK Aimed Eddine. "Synthèse et caractérisation des composites à base de poly-aniline, argile et extrait de noyaux de myrtes." Mémoire de master, Université du 20 Août 1955-Skikda, 2023.
- [3] Kang ET, Neoh KG, Tan KL. Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog Poly Sci*;23:277-324(1998).
- [4] Sumita .T, Yamaki .T, Yamamoto S, and Miyashita .A, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 40, 4007 (2001).
- [5] Florence BOSC, thèse de doctorat, Montpellier II (2004).
- [6] Fiche technique de l'Acide Formique.
- [7] Fiche technique de Dichlorométhane.
- [8] Fiche technique de l'Acide Chlorhydrique
- [9] Fiche technique de bleu de Méthylène
- [10] Cour spectroscopie UV-visible, module analyse et instrumentale L3, université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019/2020.
- [11] 'Spectroscopie Infra-Rouge p 69.
- [12] Moreau .M and C. Leclerc, LE MICROSCOPE OPTIQUE.
- [13] Microscopie à Force Atomique. *Reflets de la Physique*, 27:12-17.

CHAPITRE IV
RESULTAT ET
DISCUSSION

Introduction

Après l'élaboration des films, nous les avons caractérisés à l'aide de plusieurs techniques : spectroscopie IRFT, UV, AFM et microscope optique. Ces méthodes ont permis d'analyser les propriétés chimiques, optiques et morphologiques des films. La spectroscopie IRFT a fourni des informations sur les liaisons fonctionnelles, tandis que l'UV a permis d'évaluer leur transparence et leur absorption. L'AFM a révélé des détails sur la topographie de surface, et le microscope optique a complété ces observations en offrant une vue d'ensemble des caractéristiques macroscopiques. Ces analyses approfondies contribuent à une meilleure compréhension des performances des films et ouvrent des perspectives pour leurs applications (L'adsorption)

IV.1 Caractérisation optique des composites

IV.1.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF est un moyen de caractériser les groupes fonctionnels dans le polyamide et les composites, par l'identification de leurs bandes d'absorption caractéristiques. Elle peut aussi détecter les variations de leurs valeurs lorsqu'ils sont mélangés. Ce changement peut être dû à des modifications chimiques ou physiques induites par des interactions. Le domaine infrarouge de fréquence comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules.

La figure IV .1 montrent les spectres enregistrés, à température ambiante, sur le polymère pur et sur les composites, respectivement.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de PA11 pur révèle plusieurs bandes d'absorption caractéristiques. À 3289 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 1544 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} , 709 cm^{-1} .

À 3289 cm^{-1} on observe l'étirement des liaisons N-H, indiquant la présence de groupes amine ou amide. Les bandes à 2923 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} correspondent respectivement aux étirements asymétrique et symétrique des groupes CH_2 dans la chaîne principale du polymère. La bande intense à 1641 cm^{-1} est attribuée à l'étirement de la liaison C=O dans les groupes amide (amide I), confirmant ainsi la présence de liaisons amides dans la structure de PA11. À 1544 cm^{-1} , on observe à la fois l'étirement de la liaison C-N et le pliage dans le plan de la liaison C=O, caractéristique des groupes amides. Les bandes à 1458 cm^{-1} et 1155 cm^{-1} sont

associées respectivement au pliage des liaisons C=O et des groupes CH₂ adjacents aux atomes d'azote dans les amides, ainsi qu'à l'étirement de la liaison C-N. Enfin, la bande à 709cm⁻¹ correspond à la déformation hors du plan du groupe CONH dans les amides (amide V). En résumé, l'ensemble des bandes IRTF observées confirme la présence de structures amides et de chaînes hydrocarbonées dans la molécule de PA11, fournissant ainsi une vue détaillée de sa composition et de sa connectivité moléculaire[1].

A partir de la figure IV.1(b) ci-dessous nous avons pu attribuer des bandes d'absorption IRTF aux vibrations caractéristiques d'une polyaniline à 3285 cm⁻¹ ,1620 cm⁻¹ ,1334 cm⁻¹ ,1190 cm⁻¹ ,820 cm⁻¹.

La bande observée à 3285 cm⁻¹ est attribuée à la région d'étirement N-H. Les bandes à 1620 cm⁻¹ peuvent être attribuées à l'étirement C=C, Les bandes observées à 1334 cm⁻¹ est affectée à l'étirement des C=N, La bande à 1190 cm⁻¹ révèle respectivement le groupe C-N ET finalement la bande 820 cm⁻¹ indique la présence des groupes fonctionnels C-H[2].

Les spectres du PA11/PANI(1g) et PA11 /PANI(0,5) dans la figure IV .1 (a) présentent des pics aux mêmes positions de longueur d'onde avec le spectre du PA11 et du PANI avec un léger déplacement des position des pics de PANI , à 2923cm⁻¹ et 2848 cm⁻¹ , 1544 cm⁻¹ ,1458 cm⁻¹ ,1155 cm⁻¹ , 709 cm⁻¹ ,801 cm⁻¹ , 1185 cm⁻¹ indiquant une similitude dans les groupes fonctionnels présents. Cependant, ces pics des spectre de PA11/PANI(1g) et PA11 /PANI(0,5) exhibent une intensité notablement supérieure à celui observé dans le spectre du PA11.

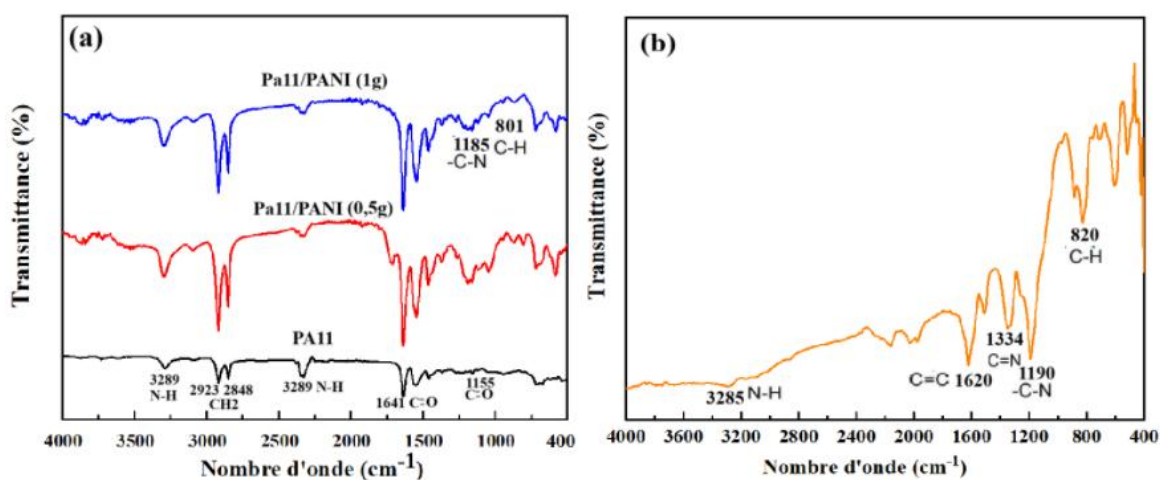


Figure IV .1 : Spectres IRTF : (a) PA11pur et PA11/PANI (1g) et PA11/PANI (0 ,5 g), (b)PANI pur.

Les films de PA11/TiO₂ sont préparés de la même façon avec la méthode dissolvation, dans chaque films on augmente la concentration du TiO₂ (1,5 %, 3 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20%), Ensuite les films sont été soumis avec la spectroscopie IRTF.

La figure IV.2 (b) présente 3 bandes d'absorption essentiels de TiO₂ (Anatase) à 3352 cm⁻¹, 2322 cm⁻¹, 425 cm⁻¹.

La bande 3352 cm⁻¹ correspond à la formation des liaisons O-H, La bandes à 2322 cm⁻¹ est associées respectivement au pliage des liaisons Ti-OH, à 425 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement de la liaison Ti-O [3].

Lors de l'analyse par spectroscopie infrarouge de PA11 à différentes concentrations de TiO₂ présenté dans la figure IV.2 (a), nous avons observé la position des pics est compatible à le spectre du PA11 et du TiO₂ alors elle indique la présence continue des groupes fonctionnels ou des liaisons spécifiques dans la PA11, probablement associée à la bande à 1641 cm⁻¹ correspondant à l'étirement de la liaison C=O dans les amides (amide I) par exemple, la bande 2322 dans les spectre de PA11/TiO₂ révèle a la liaison Ti-OH. En revanche, nous avons observé une variabilité notable dans l'intensité des pics des PA/TiO₂, avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans les films l'intensité des pics se diminue, Nos observations suggèrent que l'augmentation de la concentration de TiO₂ affecte différemment les divers groupes fonctionnels de la PA11, offrant ainsi des indications précieuses sur les modifications structurales et les interactions moléculaires induites par ce pigment dans le polymère [4].

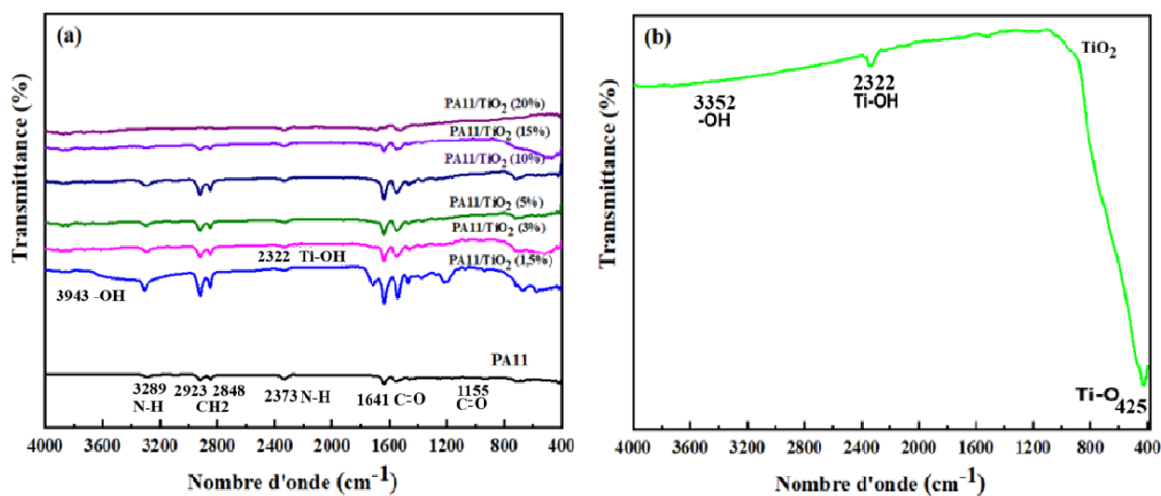


Figure IV .2 : Spectres IRTF :(a) PA11pur et PA11/TiO₂(1,5%, 3% ,5% ,10% ,15%, 20%),(b)TiO₂.

IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie Ultra-violet Visible.

Nos différents échantillons ont été étudiés par la spectroscopie UV-visible. La Figure IV.3 représente les spectres d'absorption optique des films de PA11, PANI, PA11/TiO₂ des différentes concentrations enregistrées à une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm.

Les résultats d'absorbance sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Longueurs d'onde des échantillons étudiées.

(a)		(b)	
Le spectre	La longueur d'onde (nm)	Le spectre	La longueur d'onde(nm)
PA11	307 ; 257	PANI	260 ; 292,688
PA11/TiO ₂ (1,5%)	266		
PA11/TiO ₂ (3%)	265		
PA11/TiO ₂ (5%)	290	PA11/PANI(1g)	260 ;292, 688
PA11/TiO ₂ (10%)	268		
PA11/TiO ₂ (15%)	264	PA11/PANI(0,5g)	260 ;292, 688
PA11/TiO ₂ (20%)	264		

D'après la figure IV.3 (a) on a observé que la longueur d'onde des échantillons composites est dans l'intervalle (257 - 307) nm qui sont les longueurs d'onde correspondants aux pics de PA11, les longueurs d'onde des concentrations 1,5%, 3%, 15%, 20% sont presque pareilles avec un léger décalage ce qui confirme l'interaction entre les nanoparticules de TiO₂ et PA11[5].

Selon la figure IV.3 (b) trois pics d'absorption ont été observés correspondant au spectre du PANI. Ils sont attribués respectivement aux transitions de bandes HUMO-LUMO, polaron et bi-polaron. Les bandes d'absorption situées à 260nm, 292nm et 688 nm sont attribuées respectivement aux transitions de bandes HUMO-LUMO, polaron et bi-polaron, [6,7].

L'interaction entre le PA11 et les chaînes PANI peut être observée à partir d'un léger déplacement des pics d'absorption. Les pics de PA11/PANI sont compatibles avec les bandes d'absorption du PANI.

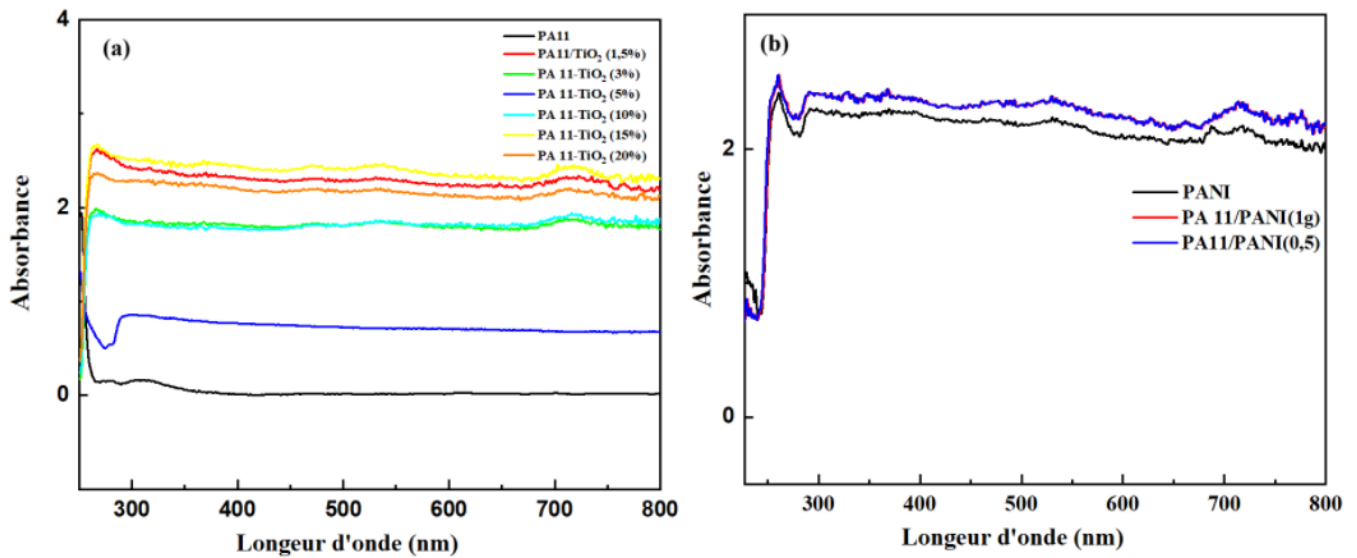


Figure IV .3 : Spectres UV de (a) PA11pur et PA11/TiO₂(1,5%, 3% ,5% ,10% ,15%, 20%),(b) PANI , PA11/PANI (1g) et PA11/PANI (0 ,5g).

IV. 2 Caractérisation par microscope optique.

L'adhésion entre deux phases peut être déterminée qualitativement par l'étude de la morphologie des matériaux mixtes. Lorsque l'adhésion est très faible, on observe des particules très nettement séparées de la matrice ; parfois, elles peuvent être délogées lors de la rupture, ce qui laisse des cavités vides à leur emplacement. En revanche, les nodules sont bien intégrés dans la structure et sont difficiles à différencier de la matrice. Les particules ne forment pas des trous à l'interface et peuvent même conduire à la formation d'une interface [8].

La figure IV.4-a, illustre la micrographie optique de l'échantillon de PA11 pur, révélant l'apparition de zones cristallines et amorphes qui ont la forme de fibres.

La figure IV.4 (b, c et d) indique des micrographies optiques de l'échantillon PA11/TiO₂ à différentes concentrations (1,5 %, 5 % et 15 %) respectivement, on observe la dispersion hétérogène des nanoparticules de TiO₂.

La figure IV.4-c, montre un film continu de Co, la dispersion était presque homogène, alors que l'augmentation de l'addition de TiO₂ (15%) la figure IV.4-d montre un film opaque, ceci est dû à la dominance de la phase dispersée par rapport à la matrice (PA11).

Les micrographies optiques de l'échantillon PA11/PANI (0,5 et 1 g) sont illustrées à la figure IV.4 (f et e), où on observe la présence d'accumulations de particules de PANI, ce qui

suggère l'existence de deux phases incompatibles correspondant au PA11 et au PANI.

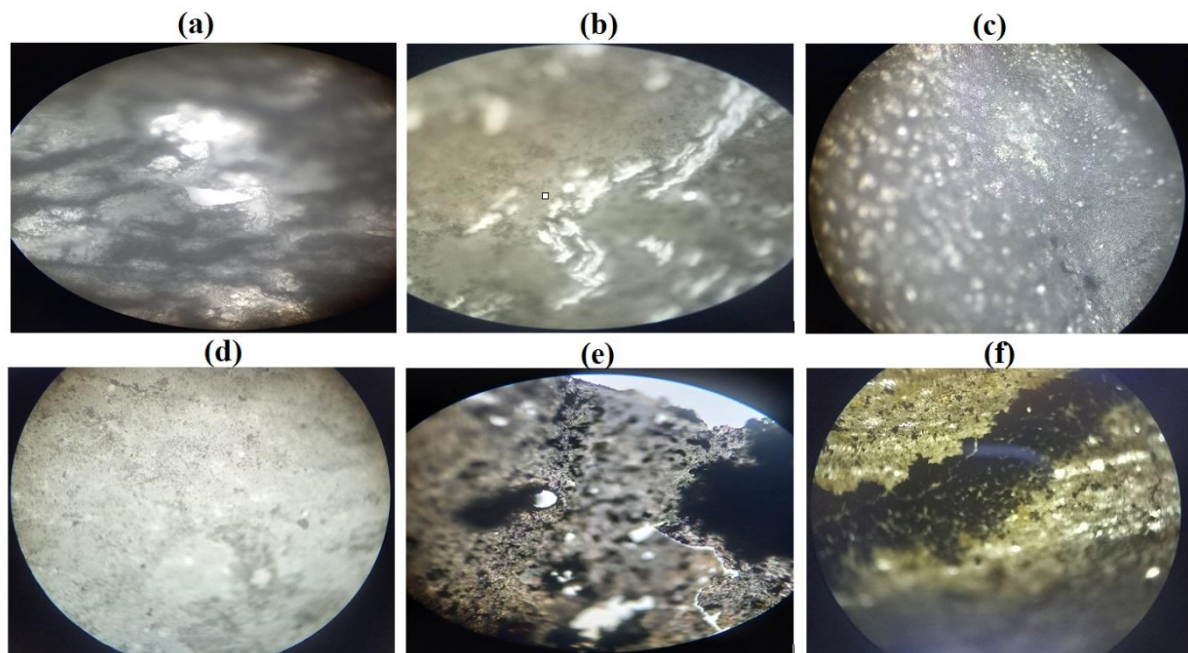


Figure IV.4 : Micrographie optique de :(a)PA11, (b) PA11/TiO₂ (1.5%), (c)PA11/TiO₂ (5%), (d) PA11/PANI (0,5 g), (e) PA11/PANI (1g).

IV.3 Caractérisation des dépôts par AFM.

L'AFM a été utilisée pour examiner les changements morphologiques de surface du composite à base PA 11, elle permet d'identifier les changements macroscopiques de ces matériaux. La figure IV.5 montre la morphologie du film de polyamide 11 pur et des composites. Ces images indiquent que la surface externe a une morphologie non uniforme, ce qui est dû à la présence d'une morphologie de surface en crêtes et en vallées pour tous les échantillons. Un léger changement de morphologie a été observé après l'incorporation TiO₂.

A partir de l'étude morphologique par l'AFM, nous avons extrait les valeurs de la rugosité de surface RMS (RootMean Square), les résultats obtenus sont résumés sur le tableau IV.2.

D'après le tableau on a remarqué que la rugosité du PA11 est considérable (340.145nm), et avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ le RMS (rugosité de surface) augmente en fonction de la concentration, Il a été établi que la taille et le nombre de particules de TiO₂(agrégats) augmentent de manière considérable avec l'augmentation de la teneur en modifier la morphologie de la matrice(PA11). La surface des films s'est avérée plutôt rugueuse, présentant crêtes et en vallées qui peuvent contenir des pores à leur base [10].

On remarque que la RMS de PA11/TiO₂ (1,5%) est inférieur à la rugosité de surface de PA11. Cela est peut-être dû au fait que le film n'est pas homogène et que la quantité d'oxyde est faible, ce qui n'est pas réparti uniformément sur le film étudié.

La rugosité des film PA/PA11 est inférieure à la rugosité de PA11 et avec l'augmentation concentration de PANI (0,5- 1g), on remarque une diminution notable dans la rugosité de composite.

Tableau IV.5 : Rugosité de surface (RMS) du PA11 des différents nanocomposites.

Echantillon	PA11	PA11/TiO ₂ (1,5%)	PA11/TiO ₂ (5%)	PA11/TiO ₂ (15%)	PA11/PANI (0,5g)	PA11/PANI (1g)
RMS (nm)	340.145	132.721	368.297	438.879	310.416	221.873

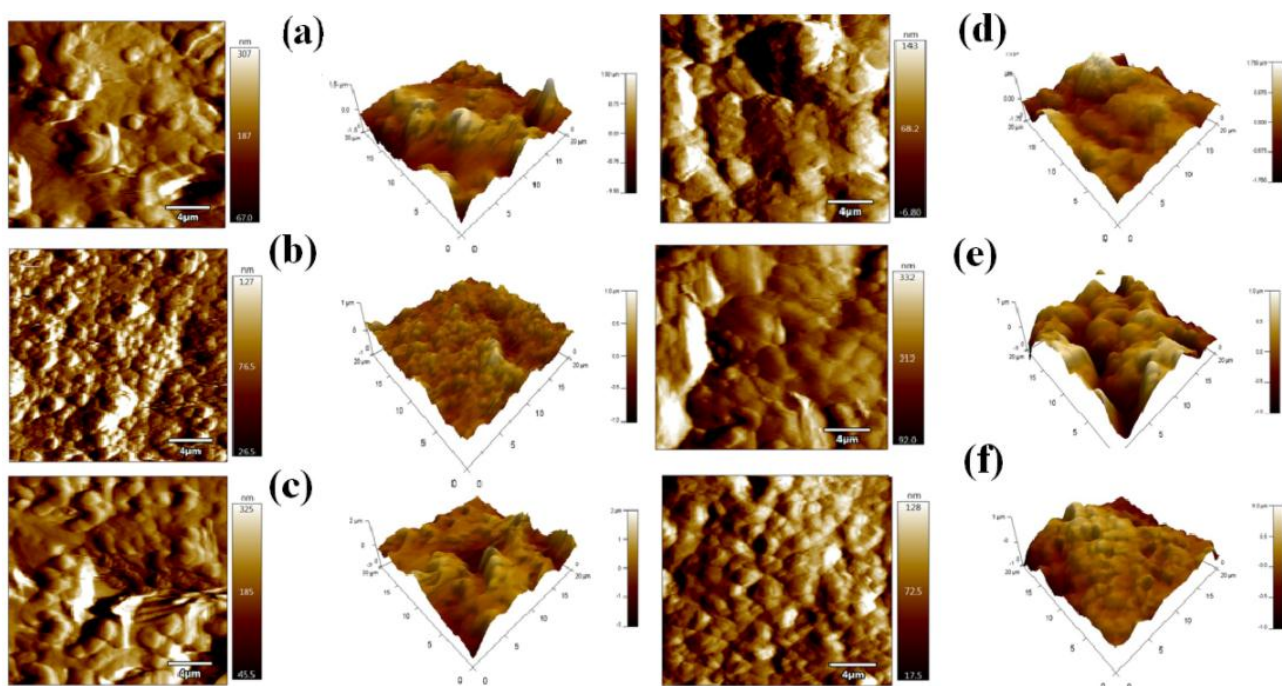


Figure IV.5 : Image topographie par AFM (2D) et (3D) : (a) PA11, (b) PA11/TiO₂(1,5%), (c) PA11/TiO₂ (5%), (d) PA11/TiO₂(15%), (e) PA11/PANI (0,5g), (f) PA11/PANI (1g).

IV .4Application

Après l'élaboration et la caractérisation des composites, ces films peuvent être utilisés pour examiner l'élimination des colorants (phénomène d'adsorption).

Afin de vérifier l'adsorption de BM, nous avons adopté les résultats de l'UV-Visible qui sont adaptés à l'élimination des colorants.

Les performances de polymère et de composites synthétisés ont été étudiées pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM) dans plusieurs conditions, dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres et de trouver simultanément les conditions optimales pour un taux d'adsorption élevé. La réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible enregistrée à une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm. : 2 ml de solution ont été prélevés et filtrés, puis l'absorbance a été relevée à la longueur d'onde d'absorption maximale du MB ($\lambda = 664$). La concentration du colorant (BM) est de $C_0=10^{-4}$ M, la masse de l'adsorbant est de $m=0.021$ g, $\omega = 300$ tr/min, et $T=27$ C°.

La capacité d'adsorption (q_e) et le taux d'élimination (R %) de l'adsorbant ont été déterminés selon les formules suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) * v / m \dots \dots \dots (IV.1)$$

q_e : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

C_0 : la concentration initiale du BM (mg/l).

C_e : la concentration en colorant à l'instant t (mg/l).

v : le volume de la solution (ml).

m : la quantité de l'adsorbant en solution (g).

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 * 100 \dots \dots \dots (IV.2)$$

Où :

C_0 : concentration initiale du colorant (mg/l).

C_e : concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

IV.4.1 Influence du pH sur le processus d'adsorption

Le procédé d'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux composites est influencé par différents facteurs, notamment le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration de l'adsorbat et les caractéristiques de l'adsorbant [11].

Le pH est l'un des paramètres importants qui influe sur le processus d'adsorption [12]. Afin d'étudier l'influence du pH initial de la solution (BM) sur la capacité et le taux d'adsorption des films obtenus, plusieurs expériences ont été réalisées pendant 60 minutes dans la gamme de pH 2-13. Lors des expériences, le pH a été ajusté à l'aide de NaOH 1 M ou de HCl 1 M.

La concentration initiale de BM, la quantité d'adsorbant, la vitesse d'agitation, et la température ont été maintenues constantes.

La figure IV.6 illustre les spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11 en fonction de pH. Dans cette étude, les expériences d'adsorption menées dans des conditions de pH initial acide (2,4,6), le PA11 possède une faible efficacité d'élimination du bleu de méthylène, À des valeurs de pH plus élevées (basique), nous avons constaté que le taux d'adsorption augmente en raison de la présence des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène entre le BM et les groupes amide du PA11. Des résultats similaires ont été observés dans d'autres études, où l'augmentation du pH a conduit à une augmentation de l'efficacité de l'adsorption, bien qu'elle soit inférieure à celle observée en milieu acide.[13].

En outre, une phase stationnaire à pH 12 a été observée, ce qui signifie qu'à ce pH, l'adsorption atteint un maximum et ne varie plus avec le pH. Cela suggère que le contrôle du pH peut être un moyen efficace d'optimiser le processus d'adsorption pour maximiser l'élimination du colorant.

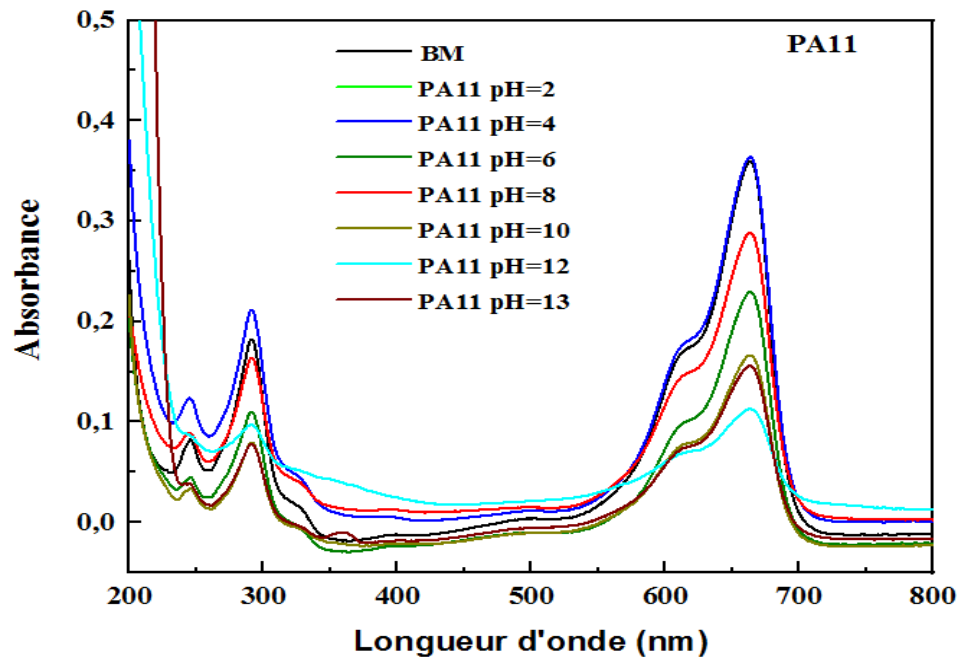


Figure IV.6 : Les spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11 en fonction de pH.

Les résultats obtenus révèlent une adsorption maximale du colorant sur le PA11/PANI à pH=12 (figure IV.7). Ceci suggère que le contrôle du pH permettrait d'obtenir une performance d'adsorption optimale. La comparaison des pourcentages d'adsorption du bleu de méthylène sur le PA11/PANI indiqués dans la figure IV.7 nous permet de déduire que le PA11/PANI (0,5 g) pourrait être choisi comme proportion idéale de nanoparticules de PANI pour une efficacité accrue dans l'élimination du colorant BM.

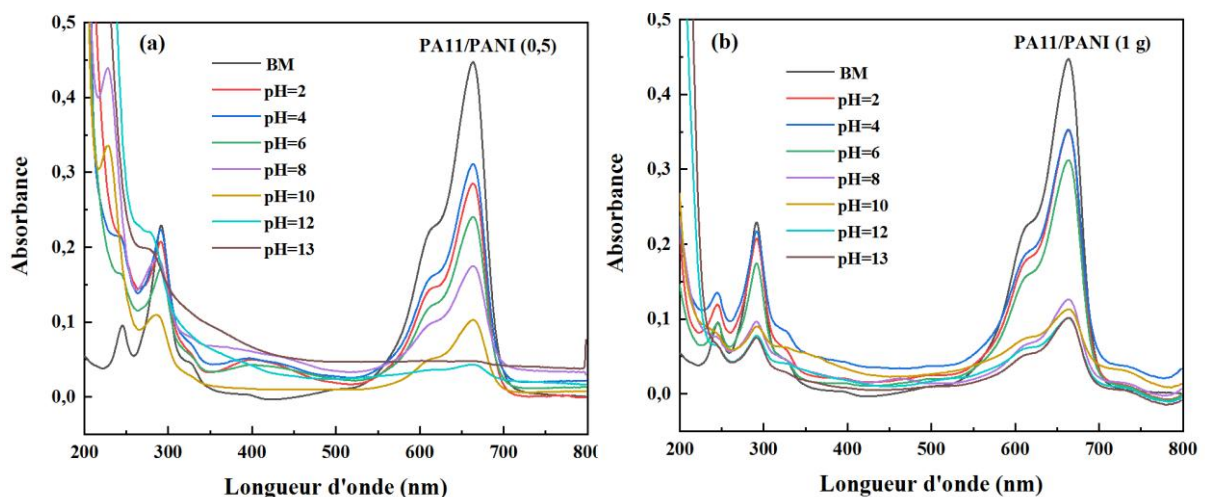


Figure IV.7 : Les spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11/PANI avec divers pourcentages de TiO_2 (0,5g et 1g) en fonction de pH.

L'objectif de l'étude en question est de déterminer le meilleur adsorbant parmi différentes compositions de PA11/TiO₂ avec divers pourcentages de TiO₂ (1.5 %, 3%,5%,10%, 15%, 20%). En comparant les pourcentages d'adsorption du bleu de méthylène indiqués dans la figure IV.8 ,on peut conclure que PA11/TiO₂(15 %), pourrait être choisi comme une proportion idéale de nanoparticules de TiO₂ pour une efficacité accrue dans l'élimination du colorant BM dans un milieu basique à pH=10.

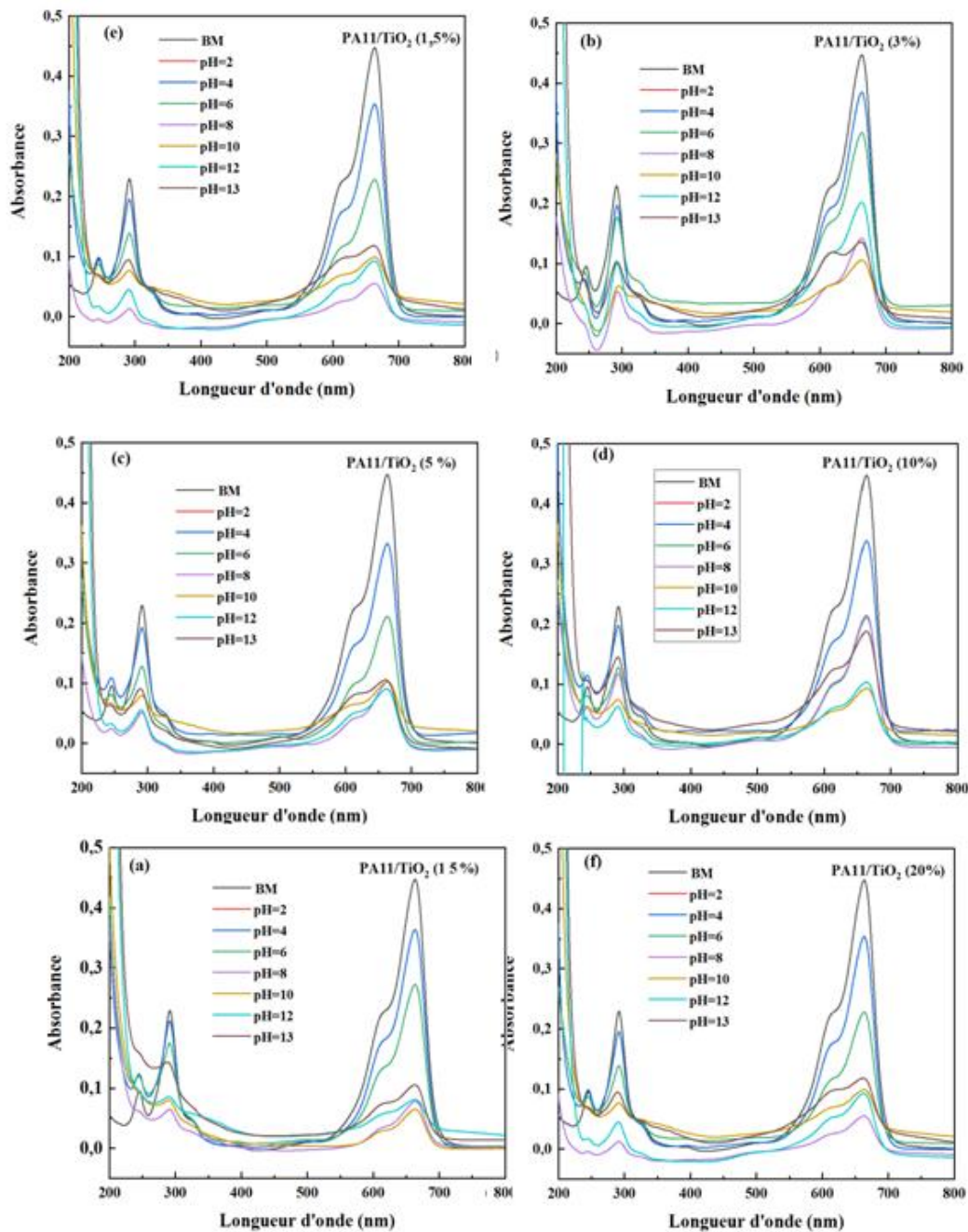


Figure IV.8: Les spectres d'absorption du BM adsorbé par PA11/TiO₂ avec divers pourcentages de TiO₂ (1.5 %, 3%,5%,10%, 15%, 20%) en fonction de pH.

IV.4.2 Influence de temps sur l'adsorption de colorant

Le temps est un paramètre essentiel dans l'étude de l'adsorption, car il conditionne la cinétique du processus, l'atteinte de l'équilibre et la possibilité de régénérer l'adsorbant. La figure IV.9 représente Les spectres BM adsorbé par PA11 à différents temps. L'évolution de quantité adsorbé et le taux d'élimination de BM est enregistré dans La figure IV.10.

On remarque que l'adsorption du bleu de méthylène par le polyamide est très rapide (79,44, 5min), atteignant 86,95% en seulement 10 minutes. Cette cinétique d'adsorption accélérée peut être s'explique par :

- Le polyamide possède une structure poreuse et une surface spécifique élevée. Ces caractéristiques lui permettent de présenter une grande surface d'adsorption, favorisant ainsi l'interaction avec le bleu de méthylène.
- Le bleu de méthylène est une molécule organique cationique avec une affinité élevée pour les sites anioniques du polyamide. Cette affinité est due aux interactions électrostatiques entre les charges opposées. Ainsi, la combinaison de ces facteurs (affinité, accessibilité, diffusion rapide) explique la cinétique d'adsorption accélérée observée pour le système polyamide-bleu de méthylène, jusqu'à atteindre la saturation rapide des sites d'adsorption.

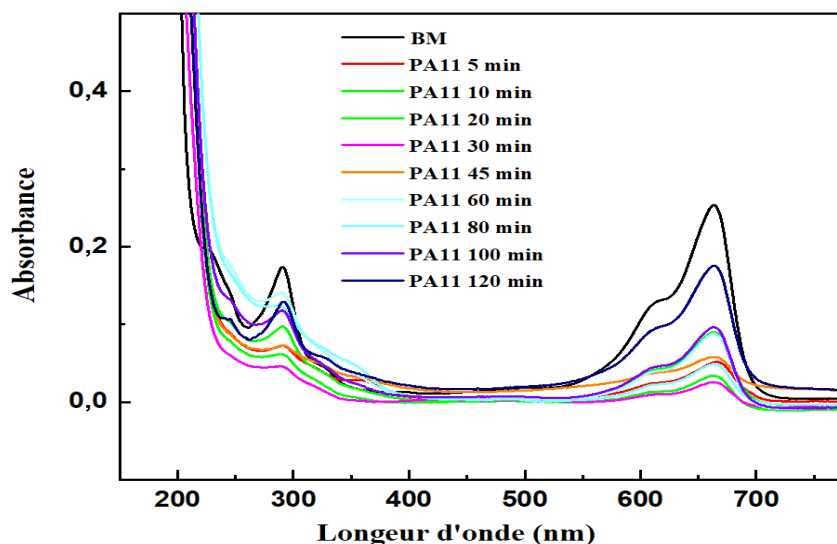


Figure IV.9: Les spectres BM adsorbé par PA11 à différents temps à pH=12.

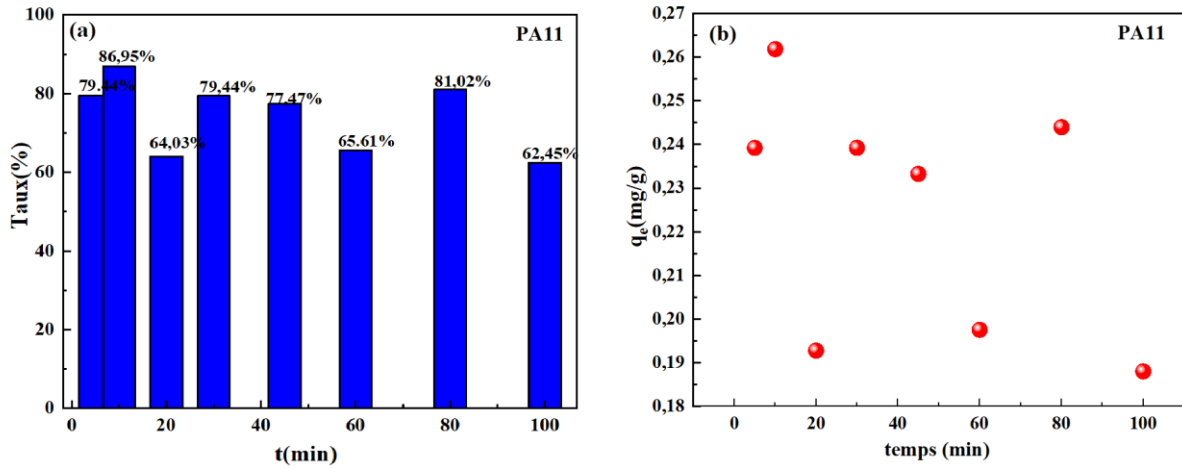


Figure IV.10 :(a) Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM par PA11 pur à pH=12.

La figure IV.11 illustre les spectres de BM adsorbés par le PA11/PANI à différents temps. L'évolution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination des BM est indiquée dans la figure IV.12. On remarque que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la surface de PA11/PANI (84,31% à 80 min) est beaucoup plus lente que sur la surface de PA11 pur (86,95% à 10 min). La lenteur de l'adsorption du BM sur la surface de PA11/PANI est probablement due à une combinaison de facteurs, notamment la diffusion lente à travers la couche de PANI, l'accès limité aux sites d'adsorption et une interaction moins favorable à la surface.

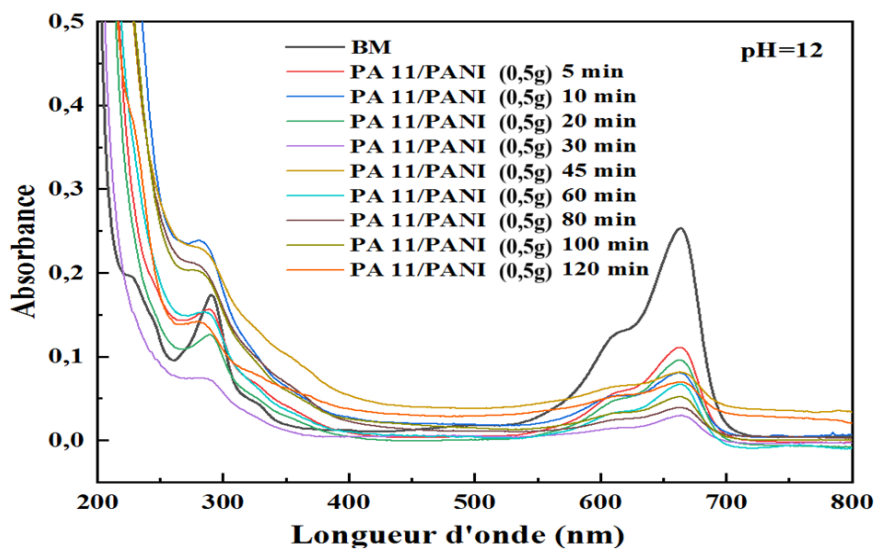


Figure IV.11: Spectres BM adsorbé par PA11/PANI (0.5g) à différents temps pH=12

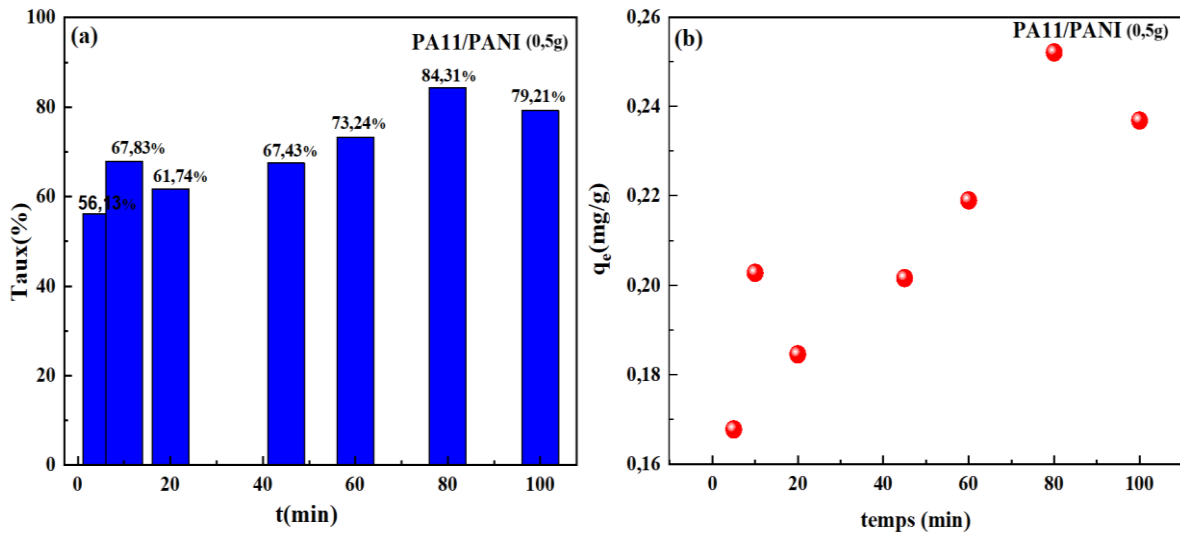


Figure IV.12: (a)Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM par PA11/PANI (0,5 g) à pH=12

Figure IV.13 montre Les spectres BM adsorbé par PA11/TiO₂ à différents temps .

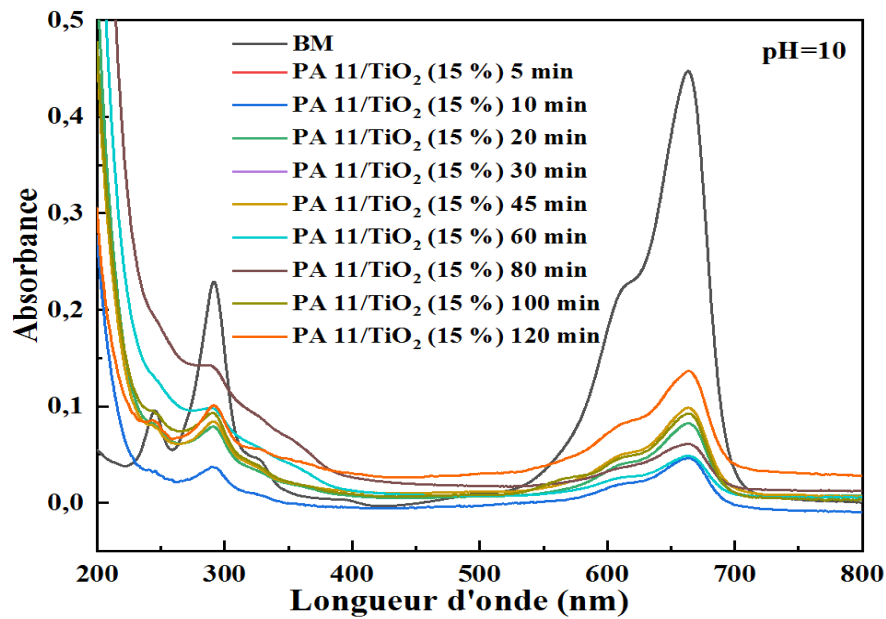


Figure IV.13 :Spectres BM adsorbé par PA11/TiO₂(15) à différents temps à pH=10

L'efficacité de l'élimination (b) la capacité d'adsorption de BM par PA11/TiO₂ (15%) sont indiqués sur la figure IV.14.

On observe que le taux d'adsorption de BM plus élevé par le film composite PA11/TiO₂ (15%) (90%, t=10min), par rapport au film PA11 (87%, t=10min) pur suggère que

l'ajout de TiO_2 améliore les propriétés d'adsorption du matériau. Cette amélioration est due au TiO_2 , qui possède une surface spécifique élevée. L'incorporation de TiO_2 dans la matrice PA11 augmente la surface disponible pour l'adsorption de BM, ce qui explique le taux d'adsorption plus élevé. En plus, le TiO_2 peut interagir avec le BM par des forces d'attraction

intermoléculaires, telles que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène. Ces interactions renforcent l'adsorption de BM sur le composite PA11/ TiO_2 .

Effet de la taille des particules : La taille des particules de TiO_2 peut également influencer l'adsorption. Des particules plus petites offrent une surface spécifique plus importante et une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption[14].

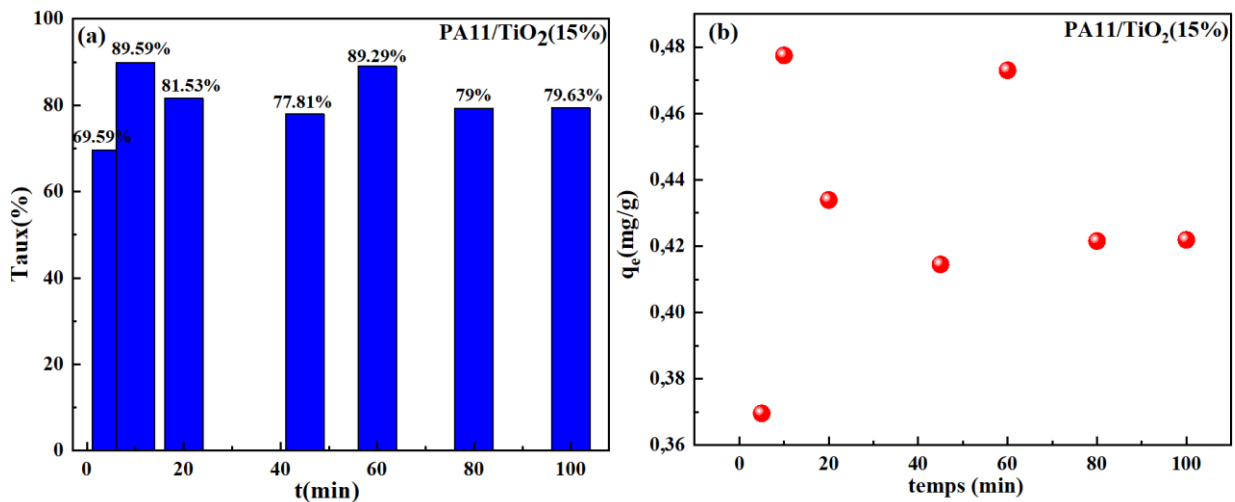


Figure IV.14: (a) Efficacité de l'élimination (b) Capacité d'adsorption de BM par PA11/ TiO_2 (15%).

Tableau montre Evolution de l'absorbance, quantité adsorbée et taux d'élimination de BM adsorbée par PA11 leur composites.

Tableau IV.3 : Evolution de l'absorbance, quantité adsorbée et taux d'élimination de BM adsorbée par PA11, PA11/TiO₂ (15%), PA11/PANI (0,5 g)

PA11			PA11/TiO ₂ (15%)			PA11 /PANI (0.5 g)			t (min)
Abs	R (%)	q _e (mg /g)	abs	R (%)	q _e (mg /g)	abs	R (%)	q _e (mg/g)	
0,052	79,44	0,239	0,136	69,52	0,369	0,110	56,13	0,1678	5
0,033	86,95	0,261	0,045	89,81	0,477	0,08	67,83	0,2028	10
0,091	64,03	0,192	0,082	77,96	0,433	0,09	61,74	0,1846	20
0,057	77,47	0,233	0,098	81,61	0,414	0,081	67,43	0,201	45
0,087	65,61	0,197	0,049	88,96	0,472	0,067	73,24	0,219	60
0,048	81,02	0,243	0,092	79,28	0,421	0,039	84,31	0,252	80
0,095	62,45	0,1880	0,092	79,35	0,421	0,052	79,21	0,236	100

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'intérêt d'une procédure chimique simple basée sur l'élaboration des films composites de la polyamide11 renforcé par une dispersion de nanoparticules de l'oxyde de TiO₂ et de la PANI pour l'obtention d'un catalyseur permettant l'élimination des polluants tel que le bleu de méthylène

Les résultats de notre étude montrent que le film composite PA11/TiO₂(15 %) pouvait, dans certaines conditions, posséder une meilleure activité catalytique et donner un composite résultant des performances plus intéressantes que dans le cas de film polyamide pure.

Les observations par AFM des films synthétisés ont montré que l'incorporation des nanoparticules de TiO₂ dans le film polymère a augmenté la surface active des films. Il adonc été possible de corrélér structure et comportement du catalyseur dans des milieux polluant parvenir aux meilleurs résultats catalytiques.

Référence bibliographique

- [1] Tey W, Cai C, Zhou K. A comprehensive investigation on 3D printing of polyamide 11 and thermoplastic polyurethane via multi jet fusion. *Polymers*. 2021;13(13):2139.
- [2] Menchaca C, Pereyra E, García-Pérez C, Flores-Domínguez M, García-Sánchez M, Uruchurtu J. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide/Polyaniline/Au Nanoparticles Hybrid Material for Energy Applications. *IntechOpen*. 2018.
- [3] Chougala L, Yatnatti M, Linganagoudar R, Kamble R, Kadadevarmath J. A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. *J Nano Electron Phys*. 2017.
- [4] León A, Reuquen P, Garín C, Segura R. Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. *Appl Sci*. 2007;20.
- [5] Oliveira MJ, Botelho G. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. IPC e Institute for Polymers and Composites, Department of Polymer Engineering, University of Minho, Campus de Azule'. 2007.
- [6] Kang ET, Neoh KG, Tan KL. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog Polym Sci*. 1998;23(2):277-324. Available from: <http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/67520>.
- [7] Tan Y, Zhang Y, Kan J. Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride. *EXPRESS Polym Lett*. 2009;3:333-339. doi:10.3144/expresspolymlett.2009.42.
- [8] Xu H, Li J, Peng Z, Zhuang J, Zhang J. Investigation of polyaniline films doped with Ni²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochim Acta*. 2013;90:393-399. doi:10.1016/j.electacta.2012.12.047.
- [9] Dmitrenko M, Kuzminova A, Zolotarev A, Ljamin V, Plisko T, Burts K, Bildyukevich A, Ermakov S, Penkova A. Novel High Flux Poly(m-phenylene isophthalamide)/TiO₂ Membranes for Ultrafiltration with Enhanced Antifouling Performance. *Polymers*. 2021;13. doi:10.3390/polym13162804.

- [10]Dmitrenko M, Kuzminova A, Zolotarev A, Ljamin V, Plisko T, Burts K, Bilyukevich A, Ermakov S, Penkova A. Novel High Flux Poly(m-phenyleneisophthalamide)/TiO₂ Membranes for Ultrafiltration with Enhanced Antifouling Performance. *Polymers*. 2021;13(16):2804.
- [11] BAZIZ .M. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sépiolite. Mémoire de magister, Université MOHAMMED BOUDIAF d'oran, Faculté des sciences; 2010.
- [12]Bennani.K A, Badia M, Hachkar M, Bakasse M, Yaacoubi A. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*. 2010;23(4):375-388.
- [13]Basaleh AA, Al-Malack MH, Saleh TA. Methylene Blue Removal using Polyamide-Vermiculite Nanocomposites: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Study. *J Environ Chem Eng*. 2019;7(3):103107.
- [14] Freider D, Diaz-Urbe C, Amner W.V, Eduardo M-A, Ximena S.Z. ACS Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on TiO₂ Thin Films Impregnated with Anderson-Evans Al-Polyoxometalates: Experimental and DFT Study. *Omega*. 2023;8(30):27284–27292.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de recherche a exploré la synthèse et la caractérisation de composites à base de polyamides combinée à l'oxyde de TiO_2 et de la polyaniline, pour l'élimination efficace des polluants organiques tels que le bleu de méthylène dans l'eau et les eaux usées. Dans le cadre de cette recherche, nous avons exploré plusieurs aspects importants et obtenu des résultats appréciables.

Tout d'abord, des composites ont été synthétisés en utilisant la méthode de désolvatation, permettant d'obtenir des films composites avec différentes proportions de PANI et de TiO_2 (PA11, /PA11/PANI, PA11/ TiO_2). Les caractérisations structurales, optiques et morphologiques menées, incluant la microscopie optique, la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ont confirmé la réussite de la synthèse des composites et ont révélé des propriétés uniques favorables à une multitude d'applications, notamment la dégradation des polluants organiques.

Ensuite, l'évaluation de l'efficacité des composites à base de PA11, en combinaison avec diverses proportions de PANI et de TiO_2 , pour éliminer le colorant bleu de méthylène (BM), a été réalisée dans le cadre de cette étude. Les résultats expérimentaux ont clairement démontré que les composites PA11/ TiO_2 se sont avérés extrêmement efficaces pour la dégradation des colorants, une fois que divers paramètres clés ont été soigneusement optimisés.

Pour des résultats optimaux, il est crucial d'optimiser les paramètres qui influencent l'efficacité d'adsorption. La concentration initiale de colorant a été essentielle pour l'efficacité du procédé, avec une concentration de 10-4M et des taux d'élimination les plus élevés. En outre, la variation du pH a prouvé que les conditions idéales étaient à pH 10. Ce choix est basé sur le fait qu'en milieu basique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui génère des interactions électrostatiques favorables avec les cations organiques du BM. De plus, le temps d'adsorption idéal a été établi à 10 minutes, en utilisant une quantité adsorbée de 0,021 mg. Il convient de noter que le nanocomposite PA11/ TiO_2 (15%) a démontré une efficacité d'adsorption particulièrement remarquable, atteignant un taux de retrait impressionnant de 90%.

En résumé, ce mémoire a mis en évidence l'efficacité des composites en polyamide 11 contenant du TiO_2 pour la suppression des polluants organiques, comme les colorants, dans les eaux usées.

Perspectives

Ces premiers résultats prometteurs sont susceptibles d'ouvrir la porte à un vaste horizon de possibilités. Outre l'exploration de nouveaux polluants tels que les colorants et les résidus pétrochimiques, il serait intéressant d'étendre la recherche pour faire une évaluation de leur efficacité à dégrader d'autres polluants organiques et inorganiques parvenus dans les eaux usées, tels que les produits chimiques industriels, les hydrocarbures et les métaux lourds.

En vue d'améliorer l'efficacité, il est envisageable de mettre au point des techniques de développement et de caractérisation des composites susceptibles d'améliorer leurs caractéristiques, en particulier leur surface spécifique, leur porosité et leur réactivité. Cela pourrait se faire en ajustant les concentrations d'oxyde et de polymère conducteur, en incorporant d'autres matériaux ou en modifiant les procédés de synthèse. Les composites pourraient être exploités en combinaison avec d'autres techniques de traitement des eaux usées, telles que la photocatalyse et la filtration membranaire, afin d'améliorer l'efficacité globale du procédé de décontamination.

Les prochaines étapes de la recherche pourraient inclure :

- Étude de l'influence de différents paramètres sur l'adsorption et la photodégradation du bleu de méthylène.
- Étude de l'efficacité des composite PA11/ TiO_2 et pour la dégradation d'autres polluants organiques. Étude de la stabilité à long terme des composites.
- Étude de la possibilité de mettre en place un système de traitement des eaux usées à l'échelle pilote par les catalyseurs à base de PA11/ TiO_2 .

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de technologies de traitement des eaux usées plus durables et plus efficaces.