

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

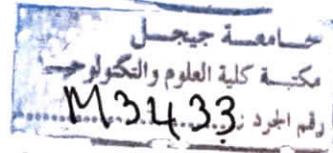
2017/04



M/ELE.OPT

02/02

2017/04



Université MedSeddik Ben Yahia de Jijel
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'électronique



En Vue de l'Obtention du diplôme de Master en Electronique

Option : Opto-Électronique

Thème :

Caractérisation optique des films bicouche de polyamide/PANI

Réalisé par :

M^{me} Leyla LECHEHEB

M^{elle} Loubna BOUROUIS

Encadré par :

M^{elle} Douniazad MEZDOUR

Juin 2017

Remerciements

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre directeur de mémoire m^{elle} Douniazad Mezdour. Nous la remercions de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Nous adressons sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Nous remercions tous les membres du jury qui nous font l'honneur de juger notre travail.

Et enfin pour tous ceux qui nous ont aidé et soutenu de près ou de loin, merci infiniment.

Dédicace

Je tiens vivement à dédier ce modeste travail avec un grand amour, sincérité, fierté avec un cœur ouvert et immense joie :

A mon très cher père et ma très chère mère

Pour ces grands cœurs plein d'amour qui ont œuvré pour ma réussite, leurs soutiens, tous les sacrifices consentis et leur précieux conseils, pour toutes leur Assistance et leur présence dans ma vie.

Que dieu les protégé et garde pour moi.

A ceux qui protègent mes joies et mes peines et occupent une place très importante dans ma vie :

Mes frères est surtout Mourad

Mes sœurs Siham, Nacera et Samira, qui on été toujours présentes pour moi

A mon fils Kousaie et mon mari Tarek

A mes amies : Wissam, Samia, Madjda,

A ma chère, meilleure et admirable amie Nacera.

A ma chère binôme : loubna

Bien sur sans oublier mes collègues de la promotion Optoélectronique

A toute personne ayant eu l'occasion de m'aider et m'encourager.

Et enfin à ceux qui ne sont pas sur les lignes mais dans le cœur

je vous dis MERCI

Leyla

Dédicace

Je tiens vivement à dédier ce modeste travail avec un grand amour, sincérité, fierté avec un cœur ouvert et immense joie :

A mon très cher père et ma très chère mère

Pour ces grands cœurs plein d'amour qui ont œuvré pour ma réussite, leurs soutiens, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils, pour toutes leur Assistance et leur présence dans ma vie.

Que dieu les protégé et garde pour moi.

A ceux qui protègent mes joies et mes peines et occupent une place très importante dans ma vie :

Mes frères : Mouhamed et Rabeh

Ma seule sœur Nada qui a été toujours présente pour moi

A mon fiancé Fouad

A mes amies : Wissam, Samia, Madjda, fouzia,

A ma chère, meilleure et admirable amie Nacera.

A ma chère binôme : Layla

*Bien sur sans oublier mes collègues de la promotion Optoélectronique
A toute personne ayant eu l'occasion de m'aider et m'o encourager.
Et enfin à ceux qui ne sont pas sur les lignes mais dans le cœur
je vous dis MERCI*

LOUBNA



Sommaire

Abréviations

Liste des figures

Introduction Générale

Partie 1: Recherche bibliographique

Introduction.....	1
I. Le polyamide (PA).....	1
I.1. Généralités sur les polymères.....	1
I.2. Historique.....	1
I.3. Définitions.....	2
I.4. Propriétés des polyamides.....	3
I.4.1. Propriétés mécaniques.....	3
I.4.2. Propriétés structurales.....	4
I.4.3. Propriétés physiques.....	5
I.4.4. Propriétés chimiques.....	6
I.4.5. Propriétés électriques et thermiques.....	6

I.4.6. Propriétés dimensionnelles.....	6
I.5. Addition de charges, renforts et adjuvants.....	6
I.6. Stabilisants thermiques utilisés dans le polyamide 6.....	7
I.7. Domaines d'application des polyamides.....	7
I.7.1. Emploi du polyamide 6 (PA6).....	8
I.7.2. Emploi du polyamide 11 (PA11).....	8
I.7.3. Emploi du polyamide 12 (PA12).....	9
I.8. Polyamides et rotomoulage.....	9
II. Les polyanilines (PANI).....	10
II.1. Historique.....	10
II.2. Définition.....	11
II.3. Etats d'oxydation de la PANI.....	12
II.4. Dopage de la PANI.....	13
II.5. Synthèse de la polyaniline.....	15
II.5.1. Synthèse chimique.....	15
II.5.2. Synthèse électrochimique.....	16
II.6. Propriétés.....	17
II.6.1. Propriétés redox.....	17
II.6.2. Conductivité.....	18
II.6.3. Électrochromisme.....	18
II.6.4. Autres propriétés.....	18
II.7. Applications de la polyaniline.....	19
Conclusion.....	20

Partie 2: Travail expérimental	
Introduction.....	21
I. Techniques expérimentales.....	21
I.1. Spectroscopie UV-vis.....	21
I.1.1. Spectroscopie-Définition.....	21
I.1.2. Spectre électromagnétique.....	22
I.1.3. Loi de l'absorption.....	22
I.1.4. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible.....	23
I.2. Spectrométrie infrarouge.....	24
I.2.1. Définition.....	24
I.2.2. Principe.....	24
I.2.3. Spectre infrarouge.....	25
I.2.4. Niveaux d'énergies moléculaires.....	25
I.2.5. Types de spectromètres.....	26
a. Spectromètres dispersifs.....	26
b. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) non dispersifs.....	27
I.2.6. Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	27
I.2.7. Avantages de la spectroscopie FT-IR.....	29
I.2.8. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR.....	29
a. Procédés par transmission (absorption)	29
b. Procédés par réflexion.....	30
II. Elaboration des films.....	34
III. Résultats et discussion.....	34
III.1. Spectroscopie infrarouge.....	34
III.1.1. Identification des pics de PA6 vierge.....	35
III.1.2. Identification des pics de PANI-HCl.....	37
III.1.3. Effet de la concentration de PANI-HCl les propriétés physico-chimiques des films composites.....	38

III.2. Spectroscopie UV-visible.....	39
III.2.1. Effet de la concentration de PANI sur l'absorbance des films composites.....	39
III.2.2. Détermination du gap optique.....	42
Conclusion.....	44
Conclusion générale	
Références bibliographiques	

Abréviations

PA	Polyamide
PA6	Polyamide 6
PA11	Polyamide 11
PA12	Polyamide 12
PANI	Polyaniline
PET	Polyéthylène téréphtalate
PS	Polystyrène
PP	Polypropylène
PVC	Polychlorure de vinyle.
PE	Polyéthylène
EP	Epoxy
PLA	Acide polylactique
ES	Éméraldine sel
EB	Éméraldine base
PG	Pernigraniline
LE	Leucoéméraldine
MXD.6	Arylamide
MXD.10	Arylamide
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
HR	Humidité Relative
HOMO	Orbitale Moléculaire Occupée la plus Haute
LUMO	Orbitale Moléculaire inoccupée la plus basse
NMP	N-Méthyl pyrrolidinone
TMU	Tetramethylurea
DMA	N, Ndimethylacetamide
LEDO	Diode Electroluminescente Organique
PCI	Polymère Conducteur Intrinsèque
DTGS	Deuterated Tri-Glycine Sulfate
MCT	Mercure Cadmium Tellure
ATR	Attenuated Total Reflection
APS	Persulfate d'ammonium

Liste des figures

Partie I

Figure I.1 : Structure chimique du polyamide	03
Figure I.2 : Structures cristallines du PA12 (a) Modèle de Inoue et Hoshino [5], (b) Modèle de Cojazzi et al [6]	04
Figure I.3 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides [6]	05
Figure I.4 : Exemples d'applications du PA11.	09
Figure I.5 : Applications des tubes en PA12: (a) Lignes de carburant mono et multicouches (durites), (b) Tubes de frein à air comprimé pour camions, (c) Systèmes de refroidissement	09
Figure I.6 : Structure chimique de la polyaniline	11
Figure I.7 : Structure chimique de : (a) l'imine, (b) l'amine	11
Figure I.8 : Formes principales de la polyaniline base	13
Figure I.9 : Formation du sel d'émeraude lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre	14
Figure I.10 : Formation du sel d'émeraude lors du dopage protonique de l'émeraude base	15
Figure I.11 : Voltampérométrie cyclique de la PANI sur ITO (verre conducteur) en milieu HCl 0.1M (vitesse de balayage: 20 mV/s)	17

Partie II

Figure II.1 : Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-visible : excitation d'électrons de valence	21
--	-----------

Figure II.2 : Spectre électromagnétique	22
Figure II.3 : Phénomène d'absorption	22
Figure II.4 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	24
Figure II.5 : Les transitions énergétiques	25
Figure II.6 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif	26
Figure II.7 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IRL.....	27
Figure II.8 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR.....	28
Figure II.9 : Principe de la transmission.....	30
Figure II.10 : Réflexion spéculaire	31
Figure II.11 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).....	31
Figure II.12 : Cristal multi-réflexions	32
Figure II.13 : Réflexion diffuse.....	33
Figure II.14 : Spectres IR en absorption des films PA6 et PA12 vierges.	34
Figure II.15 : Spectre IR du PA6 vierge.....	35
Figure II.16 : Pics d'absorption IR caractéristiques du PA6 vierge [49].....	36
Figure II.17 : Spectre IR de la polyaniline dopée HCl [56].....	37
Figure II.18 : Spectre d'absorption IR des films PA6/PANI.....	38
Figure II.19 : Comparaison entre un film PA6 vierge et celui contenant une forte concentration de PANI.....	39
Figure II.20 : Absorbance UV-vis de films de PA6 contenant différents concentrations de PANI	40
Figure II.21 : Spectre UV-vis d'absorbance du PA6 [49].....	40
Figure II.22 : Spectre d'UV-vis de la PANI-HCl [57].....	41

Figure II.23 : Variation de dT/dE en fonction de l'énergie E pour des films de PA6 contenant différentes concentrations de PANI: (a) film vierge, (b) $p=1.63\%$, (c) $p=4.23\%$43

Introduction générale

Introduction générale

La spécificité des propriétés mécanique des polymères (grande flexibilité, résistance aux chocs, au vieillissement, à la fatigue...) et chimique (résistance à l'abrasion et aux agents chimiques) suscite un intérêt grandissant dans l'industrie pour répondre à des problèmes techniques de plus en plus complexes dans les domaines aussi exigeants que l'automobile, l'aéronautique, ou le médical.

La finalité de la mise en œuvre d'un composite est de combiner deux ou plusieurs matériaux (renfort, matrice) tout en créant une synergie entre ces différents constituants afin qu'il en résulte un produit performant.

Outre les matrices thermoplastiques et les thermodurcissables conventionnels (polypropylène (PP), Polyéthylène (PE), époxy (EP), polyamides (PA)...), d'autres polymères d'origine végétale (amidon de maïs, acide polylactique PLA) peuvent être utilisés.

Pour les renforts, les fibres issues de la biomasse présentent de nombreux atouts (impacts environnementaux faibles, bonnes propriétés mécaniques spécifiques). Dans la catégorie des polymères conducteurs on peut citer la polyaniline (PANI).

L'objectif principal de notre travail est d'établir les caractéristiques optiques de films bicouche en polyamide/PANI.

Le présent mémoire sera organisé en deux parties:

La première partie est une recherche bibliographique décrivant les matériaux utilisés dans cette étude. Elle comprend une description détaillée des structures, propriétés, synthèse et applications.

La partie expérimentale regroupe un descriptif des techniques de caractérisation utilisées ainsi que les résultats commentés et discutés. Suivra une conclusion générale soulignant les constatations les plus importantes.

Partie I : Recherche bibliographique

Introduction

Dans cette partie de l'étude, nous allons présenter les matériaux constituant les films étudiés, à savoir le polyamide et la polyaniline. Nous donnerons leurs formules chimiques et leurs propriétés ainsi que quelques applications.

I. Les polyamides

I.1. Généralités sur les polymères

Un polymère comme l'explique son étymologie grecque est constitué de molécules comprenant un nombre important de mêmes entités chimiques. Les motifs élémentaires ou les monomères sont associés par des liaisons covalentes pour former des macromolécules. Si ces dernières sont constituées de plusieurs monomères différents, on parlera de copolymères.

Il existe trois grandes familles de polymères: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Nous nous trouvons aujourd'hui devant un regain d'intérêt pour les polymères thermoplastiques qui présentent une phase liquide à haute température. Ces derniers sont composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramification. Ils se ramollissent au chauffage et donnent après refroidissement le matériau solide. Ce phénomène est réversible et cette caractéristique permet de recycler ces matières [1].

Dans cette catégorie se trouvent les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), les vinyliques (polychlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyamides et les styréniques (polystyrène, polystyrène expansé) [1]. De le volume annuel de production, le nombre de polymères différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles citées précédemment [2].

I.2. Historique des polyamides

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA 6,6) et le polyamide 6 (PA6) pour des raisons historiques.

La première synthèse du poly (ϵ -caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que la recherche de voies de synthèse des polyamides a réellement suscité de l'intérêt. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques filables [3].

Aux États-Unis, chez Dupont de Nemours, les travaux de W.H. Carothers aboutirent à la synthèse de polyamides à base d'acides aminés aliphatiques et en particulier en 1936, avec la mise au point du polyamide 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine [3]. En Allemagne chez IG Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du polyamide 6 par polymérisation de l' ϵ -caprolactame, en présence d'une faible quantité d'eau [3].

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires, notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA 6,6) faisait son apparition sur le marché américain, suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des polyamides 6 et 6,6 à des domaines autres que textiles, s'est opérée. Retrouvé notamment dans la fabrication de :

- Mono filaments pour pinces, brosses et filtres industriels.
- Pièces moulées en substitution des métaux et des résines thermodurcissables.
- Pièces extrudées sous forme de films, de feuilles, de tubes et de tuyaux.
- Adhésifs thermo fusibles.
- Poudres pour revêtements de pièces métalliques.

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

I.3. Définitions

Les polyamides sont une très large famille, désignés bien souvent par un code à chiffres: PA6, PA6.6, PA6/11, Les polyamides sont obtenus par réaction chimique d'une fonction acide et d'une fonction amine.

On distingue les homopolyamides de type X élaborés à partir d'un monomère bifonctionnel Lactame ou amino-acide, ou de type XY issus de la réaction de deux monomères : un diacide et un diamine (Tableau I-1).

Les polyamides 6.T, 6.I et 6.I/6.T font partie de la sous-famille des phtalamides, les MXD.6 et MXD.10 sont des arylamides. On distingue également les polyamides transparents, les polyamides branchés et les polyamides biosourcés (huile de ricin) [4].



Figure I-1 : Structure chimique du polyamide.

	Type X	Type XY
Monomère		
Polymère		
Principaux homopolyamides	PA 6 PA 11 PA 12	PA 6.6 6.T PA 6.9 6.I PA 6.10 MXD.6 PA 6.12 MXD.10 PA 10.10 Cyclo-aliphatiques PA 10.12 ... PA 4.6
	Le chiffre désigne le nombre d'atomes de carbone dans le monomère	

Tableau I-1 : Les différents types de polyamide.

I.4. Propriétés des polyamides

Le polyamide est une matière plastique chimique qui par son tissage possède de nombreuses propriétés.

I.4.1. Propriétés mécaniques

Les polyamides ont la capacité d'être quasiment indéformables, de pouvoir s'étirer et d'être très résistants. Ils possèdent de bonnes propriétés d'endurance en fatigue et d'excellentes propriétés contre le frottement. Les facteurs de frottement sont à peu près constants pour une utilisation entre 23 et 120 °C. Les polyamides 6 et 6.6 sont les plus populaires. Ils offrent un bon compromis de propriétés mécaniques et thermiques dans un très bon rapport prix/performance qui intéresse tout le secteur des pièces techniques.

A cela, s'ajoutent leur aptitude particulière à être compoundés et une capacité à recevoir un taux de charges pouvant être élevé, ouvrant la voie à l'élaboration des polyamides de spécialité ou des polyamides sur mesure, pour répondre aux spécifications d'un marché.

I.4.2. Propriétés structurales

Les polyamides sont des polymères semi cristallins; ils se composent d'une phase cristalline et d'une autre amorphe. La cristallinité résulte des groupes amides polaires, qui proviennent de la liaison hydrogène entre les groupements carbonyliques et les groupes N-H dans les sections adjacentes des chaînes du PA (figure I.2).

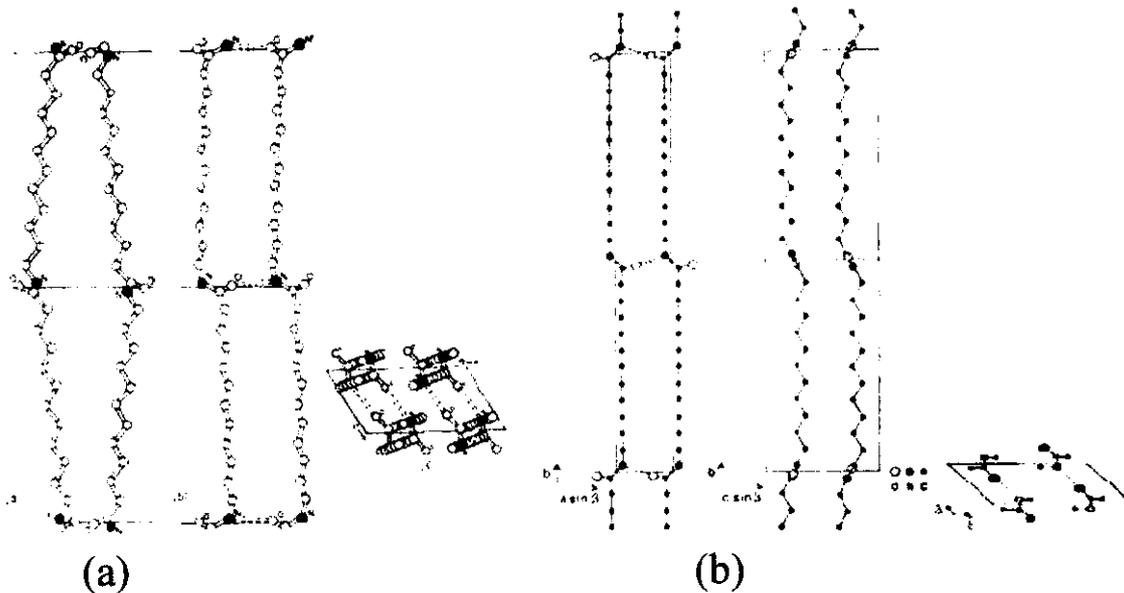


Figure I-2 : Structures cristallines du PA12.
(a) Modèle de Inoue et Hoshino [5], (b) Modèle de Cojazzi et al [6].

L'énergie cohésive des polyamides est ainsi beaucoup plus élevée que celle d'autres polymères tels que le PET, le PS, le PVC, ou encore le PE. Cette caractéristique est à l'origine des bonnes propriétés des polyamides (résistance aux solvants, tenue en fatigue, résistance au choc ou à l'abrasion) et notamment de leur résistance intrinsèque aux huiles et graisses, même à température élevée; l'utilisation intense au niveau des moyens de transports en est la preuve.

I.4.3. Propriétés physiques

Les PA possèdent une densité allant de 1,04 à 1,18. A cause d'une masse molaire relativement faible comparée à celles des polyoléfines, les PA ont une viscosité faible à l'état fondu. Cette faible viscosité est favorable pour les procédés de moulage, puisque cela permet d'obtenir des parois plus fines, un meilleur aspect de surface et une large gamme des processus de mise en œuvre. Sous certaines conditions de fabrication et pour une faible épaisseur, ils peuvent être transparents. Les polyamides sont hygroscopiques, ayant la capacité d'absorber l'humidité, de sécher rapidement. L'absorption est plus importante dans les phases amorphes à cause d'une plus grande disponibilité des groupes amides. Les PA6 et PA6,6 reprennent 2,5 % d'eau dans les conditions normales à 50% d'humidité relative (HR) et jusqu'à 8,5 % dans une ambiance saturée (100 % HR). L'eau joue le rôle d'un plastifiant pour les polyamides, ce qui signifie que la température de transition vitreuse est déplacée vers les basses températures (figure I.3) dès que la concentration en eau dans le PA augmente ($T_g = 50\text{ °C}$ pour 50 % HR, $T_g = 0\text{ °C}$ pour 100 % HR).

Une trop grande absorption d'eau altère les propriétés mécaniques, thermiques et électriques ainsi que la stabilité dimensionnelle (gonflement) du PA.

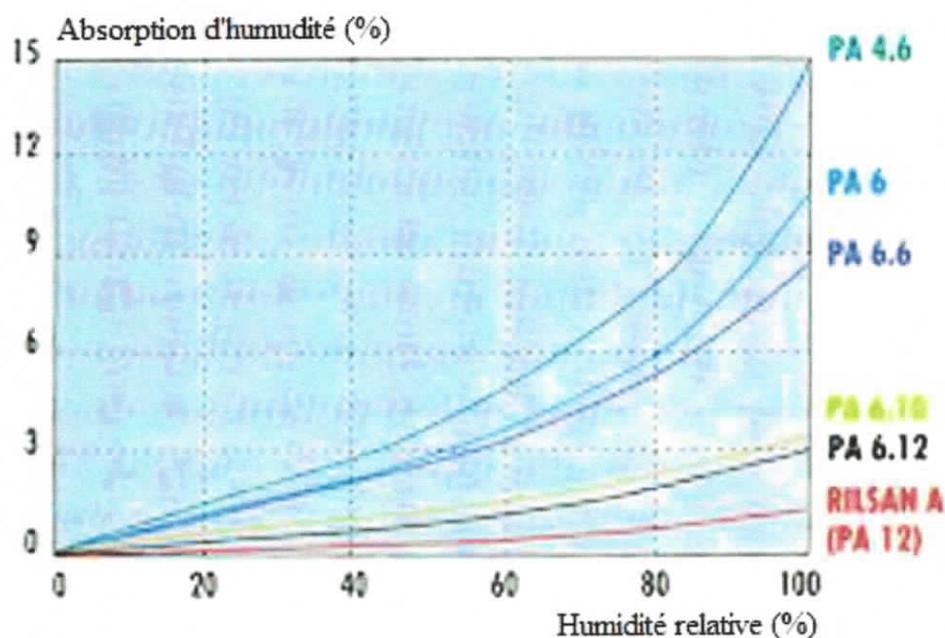


Figure I-3 : Absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour divers polyamides [6].

I.4.4. Propriétés chimiques

Les polyamides ont une bonne résistance à l'action d'un grand nombre de produits chimiques et sont insensibles aux huiles de lubrification, graisses, fluides hydrolytiques et de transmission, hydrocarbures, fuels, peintures, laques, produits cosmétiques ou alimentaires, aldéhydes, cétones ou esters. Cependant, ils sont solubles dans l'acide formique, les phénols, les acides minéraux et les alcools fluorés (2.2.2-trifluoroéthanol). Les PA sont fortement attaqués par des sels métalliques [7].

I.4.5. Propriétés électriques et thermiques

Les PAs sont utilisés comme isolants pour des tensions allant jusqu'à 600 volts et des fréquences inférieures à 400 Hz. La teneur en humidité affecte les pertes diélectriques. La fusion des PA est franche et à l'état fondu ils sont très fluides. Les PA sont classés autoextinguibles et sont largement utilisés dans l'industrie automobile malgré des tests et contrôles drastiques. Les points de fusion élevés des PA6 (225 °C) et PA66 (255 °C) sont fonction de la force de la liaison d'hydrogène entre les chaînes. Le PA6 et le PA66 sont des isomères ayant la même formule, la même densité ainsi que d'autres propriétés mais les températures de fusion sont différentes [7].

I.4.6. Propriétés dimensionnelles

Les PAs, comme tous les polymères semi-cristallins, sont caractérisés par un retrait important au moulage. Ainsi, le recuit qui tend à réduire les contraintes résiduelles, permet également d'augmenter le retrait. La reprise d'humidité provoque un gonflement des pièces, ce qui gêne le fonctionnement mécanique de celles-ci.

I.5. Addition de charges, renforts et adjuvants

Les additifs de PA sont de divers types et permettent de protéger ces polymères contre par exemple le soleil (par adjonction d'agents anti-UV), et d'améliorer les propriétés contre le frottement (par ajout de charges autolubrifiantes telles les huiles, le graphite ou MoS₂). En plus, ces additifs sont utilisés pour l'amélioration de la résistance aux chocs et les propriétés électriques par un renforcement de fibres de verre courtes (200 nm à 3 nm) et pour le

renforcement de la stabilité dimensionnelle avec des charges minérales telles le talc, la wollastonite (CaSiO_3) ou le kaolin calciné.

I.6. Stabilisants thermiques utilisés dans le polyamide 6

Les stabilisants sont des molécules pour protéger, ralentir et retarder la dégradation chimiques des polymères. Il existe deux familles d'antioxydants thermiques [8], couramment employées dans l'industrie. Ces additifs sont complémentaires car ils agissent à deux stades distincts de dégradation. Cette complémentarité génère un réel effet synergique.

1) les antioxydants préventifs sont capables de réduire la vitesse d'amorçage. Ils sont donc utilisés pour empêcher le démarrage de l'oxydation. Les plus courants sont les décomposeurs d'hydroperoxydes POOH par voie non radicalaire. Dans les polyoléfines, il s'agit en général de sulfures organiques du type thio-di-propionate ou de phosphites organiques. Ces derniers sont réputés efficaces à haute température dans les conditions de mise en œuvre (typiquement quand $T > 200$ °C), alors que les sulfures sont plutôt efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme.

2) les antioxydants interrupteurs de chaîne sont capables d'augmenter la vitesse de terminaison. Les interrupteurs de chaîne les plus courants sont les donneurs d'hydrogène. Il s'agit de phénols encombrés ou d'amines aromatiques secondaires. On peut citer également les antioxydants de type niroxyl (donneur de radicaux libres) utilisés comme antioxydants photo et radiochimique.

Ces deux types d'antioxydants sont particulièrement efficaces dans les conditions d'utilisation (à température ambiante) à long terme. Ils contiennent un (ou plusieurs) hydrogène(s) plus labile(s) que ceux d'un substrat polymère (PH).

I.7. Domaines d'application des polyamides

Les PA sont utilisés dans une large gamme d'applications. De par leurs propriétés; ce sont les matériaux thermoplastiques techniques les plus largement utilisés et sont principalement utilisés dans trois secteurs qui sont l'automobile, l'électronique et l'emballage. L'industrie du textile les emploie pour la confection des vêtements, notamment pour les sportifs et les toiles de parachutes. Le polyamide se retrouve également dans des objets de la vie courante (biberons, vaisselles...).

I.7.1. Emploi du polyamide 6 (PA6)

Le secteur possédant la plus forte consommation en polyamides est l'automobile. La demande n'a cessé durant ces vingt dernières années grâce au remplacement du métal. Ainsi les collecteurs d'admission d'air des véhicules, autrefois fabriqués en métal, sont désormais réalisés en PA6 renforcé par 30 à 35 % en fibres de verre, ce qui permet une réduction des coûts de production de 30 %. Le cache du moteur est également réalisé en PA6.

Les airbags sont maintenus par un cadre en PA6 qui s'intègre bien dans l'habitacle et son faible poids par rapport au métal est un avantage. Des parties extérieures des véhicules sont également fabriquées en PA6, en particulier les portières, les rétroviseurs, le bouchon d'essence et les enjoliveurs. La demande mondiale dans ce secteur devrait donc continuer à croître jusqu'à 4 % par an, même dans le cas de la stabilité de l'industrie automobile [9].

I.7.2. Emploi du polyamide 11 (PA11)

Fabriqué à partir d'un produit bio-source (huile de ricin), le PA11 est utilisé dans une large gamme d'applications, de par ses propriétés [10]: résistance chimique, facilité de mise en œuvre, possibilité d'utilisation dans une large gamme de températures (-40 à +130 °C). Le PA11 trouve son emploi entre autres (figure I-4) dans le secteur des véhicules et de l'industrie automobile (câbles, circuits d'essence, transfert de fluides pour le refroidissement et les freins, connecteurs), le pneumatique, le domaine spatial (câbles électriques, tuyaux hydrauliques, réservoir d'essence), l'industrie du câble, la pétrochimie (flexibles, tubes), l'emballage médical, l'agro-alimentaire, le textile ou le sport (raquettes, semelles, outils à skier).



Figure I-4 : Exemples d'applications du PA11.

I.7.3. Emploi du polyamide 12 (PA12)

Les tubes en PA12 sont largement employés dans l'industrie automobile, en l'occurrence dans trois applications principales [6]: les durites d'essence, les canalisations de freins à air comprimé pour poids lourds et les systèmes de refroidissement (figure I-5).

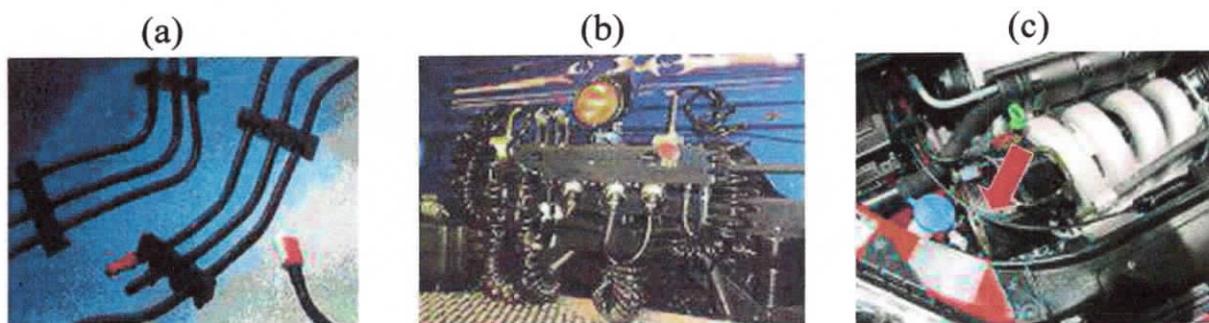


Figure I-5 : Applications des tubes en PA12: (a) Lignes de carburant mono et multicouches (durites), (b) Tubes de frein à air comprimé pour camions, (c) Systèmes de refroidissement.

I.8. Polyamides et rotomoulage

Il est connu que le polyéthylène (PE) est le matériau le plus rotomoulé et suscitant un intérêt dans de nombreuses applications techniques. Cependant les faibles propriétés mécaniques du PE ne permettent pas l'utilisation de ce matériau pour la fabrication des pièces de haute technicité. Il faut utiliser des matériaux avec des propriétés mécaniques plus intéressantes. Parmi les différents polymères, les PA sont de bons candidats dans ce domaine. La matière doit être micronisée sous azote liquide, séchée et conditionnée dans des sacs étanches. Le prix des PA est très élevé et ne peut concurrencer les autres matières rotomoulables dans les applications classiques. Toutefois, le PA est comparativement facile à mettre en œuvre, résistant généralement aux agressions des produits chimiques, en particulier les hydrocarbures et permet l'obtention d'un module de flexion élevé. Le PA6 constitue une alternative intéressante et économique à l'acier et à certains thermoplastiques injectés pour la fabrication de réservoirs de carburants, conteneurs de produits chimiques, coques de voiliers et autres pièces creuses utilisées dans les milieux agressifs. Comparativement au PE, le PA6 assure également une meilleure résistance à la chaleur et aux chocs, une meilleure tenue aux carburants, huiles et produits chimiques aromatiques tels les solvants, en particulier à haute température. Il présente en outre l'avantage de pouvoir être peint et de bien résister à l'abrasion et à l'usure. Relativement à l'acier, le PA6 est plus léger, facilement mis en œuvre, avec une bonne résistance à la corrosion, aux produits chimiques, aux chocs, aux vibrations et à l'explosion.

II. La polyaniline

II.1. Historique

La synthèse des premiers oligomères de l'aniline, appelés communément « noirs d'aniline », remonte au milieu du XIX^e siècle. Ces produits colorants furent caractérisés en vue de leur utilisation pour la teinture du coton. Ce n'est qu'au début du XX^e siècle que la structure de ces noirs d'aniline fut élucidée par *Willstätter et Green* [11]. De leurs travaux sur l'octamère de l'aniline est restée la terminologie des différents produits d'oxydation de l'aniline.

Au début des années 60, *Adams et Josefowicz* [12], apportent de nouvelles précisions sur les processus d'oxydation et de protonation de la polyaniline. Ces travaux ont été repris dans les années 80 quand *Volkov, bard, Macdiarmid et Génies* [5], exploitent les propriétés de conduction électronique de la polyaniline. Ce fut le début d'un engouement nouveau pour l'étude de ce polymère qui, par le faible cout du monomère et la grande stabilité du matériau est aujourd'hui le polymère conducteur dont les applications sont les plus prometteuses.

II.2.Définitions

"Polyaniline", souvent abrégée en PANI, est le nom d'une famille de polymères qui peuvent être décrits par la formule représentée sur la figure I-6.

Cette formule a été vérifiée, entre autres, par les études spectroscopiques de *Wudl et al.*

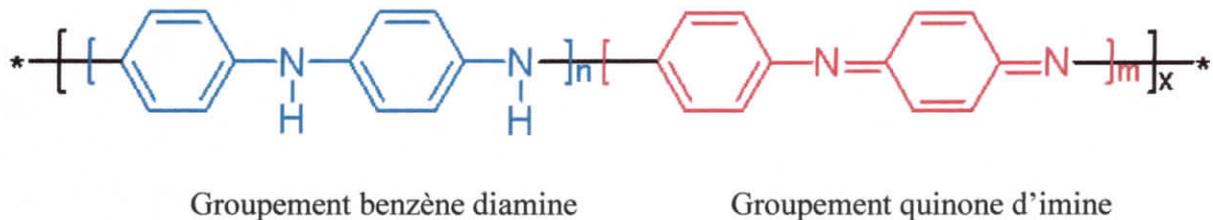


Figure I-6 : structure chimique de la polyaniline.

L'aniline peut polymériser en formant des liaisons amine C–NH–C ou des liaisons imine C=N–C (Figure I-7) dont la proportion respective détermine le degré d'oxydation du polymère final: les liaisons amine correspondent à l'état réduit tandis que les liaisons imine correspondent à l'état oxydé.

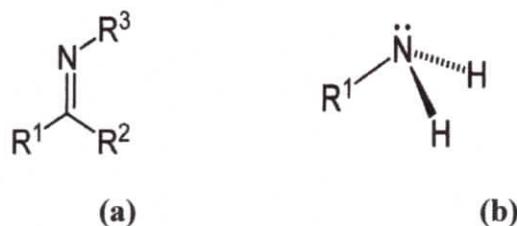


Figure I-7 : structure chimique de (a) l'imine, (b) l'amine.

La formule idéale de la PANI en forme base consiste en trois unités benzoïde ($\text{---C}_6\text{H}_4\text{---NH---}$) et une unité quinoïde ($\text{---N=C}_6\text{H}_4\text{=N---}$).

II. 3. Etats d'oxydations de la polyaniline

Trois formes principales de polyaniline peuvent être distinguées (figure I-8). Toutes ces formes montrent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles (une totalement réduite (figure I-8-a) et l'autre totalement oxydée (figure I-8-c) sont environnementalement instables.

Si l'on désigne par m la fraction de liaisons imine (état oxydé) et n la fraction de liaisons amine (état réduit) alors on distingue les trois états d'oxydation typiques suivants :

- $(m ; n) = (0 ; 1)$ correspond à la leucoéméraldine (LE), incolore ou de couleur blanche, avec 100 % de liaisons amine C–NH–C (état entièrement réduit).
- $(m ; n) = (0.5 ; 0.5)$ correspond à l'éméraldine base (EB), de couleur bleue, avec 50 % de liaisons amine C–NH–C et 50 % de liaisons imine C=N–C, son dopage avec un acide conduisant à l'éméraldine sel (ES), de couleur verte, dans laquelle une fraction des liaisons imine C=N–C est protonée C=N⁺H–C.
- $(m ; n) = (1 ; 0)$ correspond à la pernigraniline (PG), de couleur violette, avec 100 % de liaisons imine C=N–C (état entièrement oxydé).

La leucoéméraldine (poudre blanche) est un agent fortement réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine comme produit [13]. La pernigraniline (rouge-pourpre), poudre partiellement cristalline composée d'unités oxydées, subit facilement une dégradation de type hydrolytique à travers des scissions de chaîne [14]. L'éméraldine base (poudre bleue foncé d'une brillance métallique) qui est une forme semi-oxydée de la PANI, est stable dans l'air et peut être stockée pendant de longues périodes sans changements chimiques. L'éméraldine est la forme la plus étudiée de la polyaniline. C'est pourquoi dans la majorité des publications, les noms "polyaniline" et "éméraldine" sont utilisés de façon interchangeable.

Dans le cas de la PANI – contrairement aux autres systèmes conjugués – la contribution à la conjugaison est non seulement donnée par les électrons π des anneaux aromatiques (interaction $\pi-\pi$), mais aussi par les interactions entre les paires d'électrons isolées des atomes d'azote et les électrons π (interactions $P-\pi$). Il existe également, dans l'éméraldine base, des interactions relativement fortes entre les groupes amine et imine des chaînes voisines à travers les liaisons hydrogène [15, 16]. Ces phénomènes sont responsables de la difficulté de mise en œuvre de la polyaniline dans sa forme base.

La dissolution partielle de la PANI base est possible seulement quand les interactions des liaisons hydrogène solvant – polymère remplacent les interactions interchaînes.

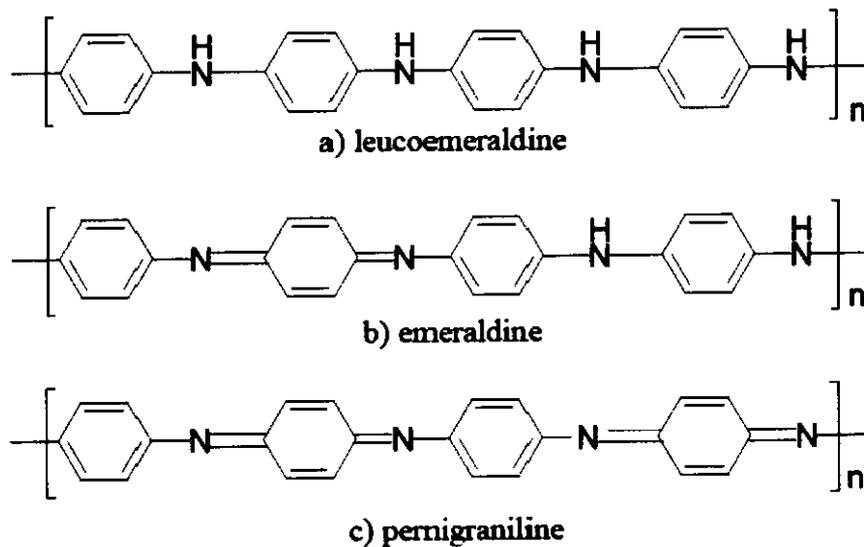


Figure I-8 : Formes principales de la polyaniline base.

II.4. Dopage de la PANI

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de *Lewis* [17-18] ou par simple protonation de la forme émeraaldine base par un acide de *Bronsted* [19].

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre d'électrons ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraaldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox (Figure I-9).

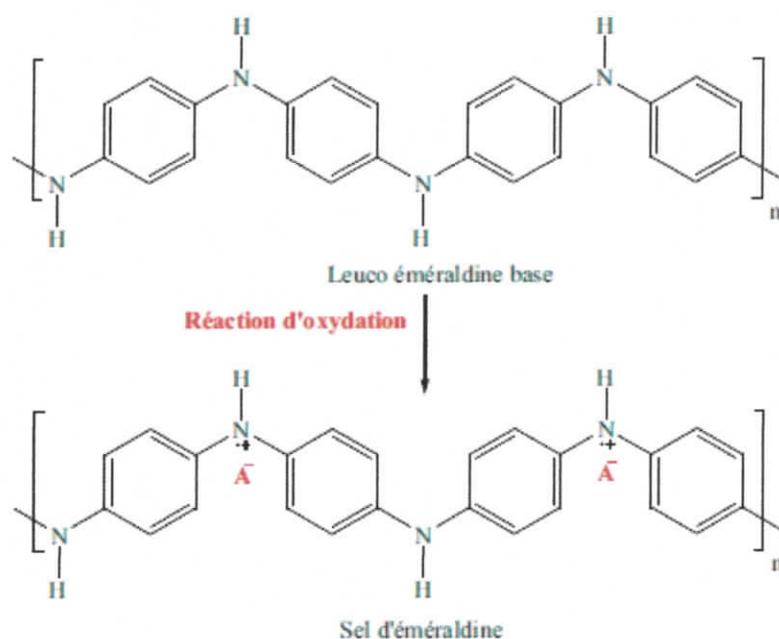


Figure I-9 : Formation du sel d'émeraude lors de l'oxydation de la PANI sous sa forme neutre.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines (Figure I-10). Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines [20].

Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels.

Les acides les plus utilisés sont l'acide chloridrique [21], les acides organiques tels que l'acide camphorsulfonique [22,23], l'acide dodecylbenzenesulfonique [24,25], l'acide naphthalenesulfonique [26] ou l'acide dinonylnaphthalenesulfonique [27]. Ces acides servent à la protonation de la PANI pour améliorer sa mise en œuvre et sa miscibilité avec d'autres polymères ou pour produire de nouvelles morphologies de PANI. En plus, certains milieux protonateurs (acides boriques et acétiques) peuvent entraîner des changements morphologiques intéressants [28].

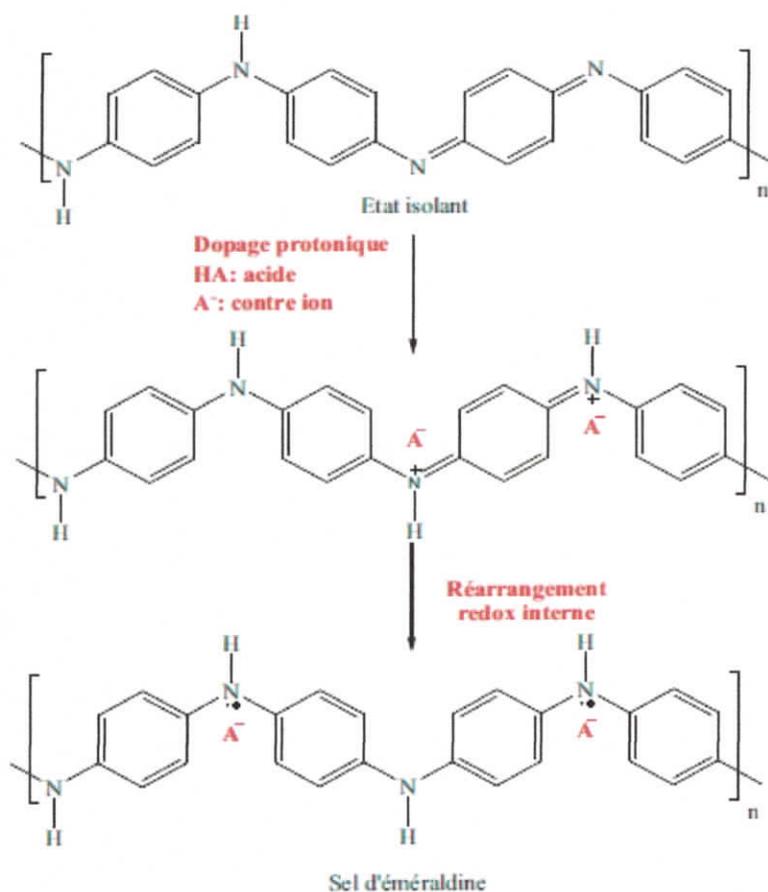


Figure I-10 : Formation du sel d'émeraldine lors du dopage protonique de l'émeraldine base.

II.5. Synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode inerte. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités consécutives.

II.5.1. Synthèse chimique

La polyaniline est généralement obtenue par oxydation chimique directe de l'aniline. La synthèse par voie chimique oxydante développée par *MacDiarmid et al.* en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI [29]. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le peroxydisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) [30], le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₄) [31] ou le trichlorure ferrique (FeCl₃) [32], iodure de

potassium, peroxyde d'hydrogène, ... etc. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La concentration du monomère utilisé varie entre 0.01 et 1M. Généralement des équivalents des oxydants stœchiométriques sont utilisés pour éviter la dégradation du polymère. La polymérisation chimique oxydative se fait souvent à basses températures (-15 °C à 5 °C) pour avoir une PANI ayant une masse moléculaire élevée.

Cependant, la synthèse la plus usuelle consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution aqueuse d'acide protonique notamment HCl, H₂SO₄, HClO₄,... etc. (1 mol/L) (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1.15 [33]. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C [34]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures. Puis celle-ci est refroidie entre 0 et 5 °C. La solution des oxydants (0.1 M) avec ou sans acide protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 min, la solution devient verte. Le précipité ES (vert/bleu) formé après 6 h est filtré. Il est ensuite lavé avec un excès d'acide dilué, puis avec des acides organiques et chauffé sous vide pendant 48 h. L'EB peut être obtenue en agitant la poudre d'ES dans une solution de NH₄OH (0,05 M) pendant environ 10-12 h. La poudre d'EB est lavée d'avantage avec NH₄OH et séchée sous vide.

II.5.2. Synthèse électrochimique

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, la polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [35]. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle.

Les deux principales voies électrochimiques employées sont les modes potentiostatique et galvanostatique. L'oxydation anodique est réalisée dans une atmosphère inerte à température ambiante.

II.6. Propriétés

La PANI est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [11]. Ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation.

II.6.1. Propriétés redox

Celles-ci peuvent être mises en évidence grâce à la voltampérométrie cyclique (figure I-11).

Le mécanisme d'oxydoréduction de la polyaniline met en jeu deux étapes de transfert de charge, comme le montre la figure I-11. La première étape d'oxydation de la polyaniline fait passer le polymère de l'état leucoéméraldine à l'état éméraldine protonée et correspond au premier pic d'oxydation sur le voltammogramme (+ 0.2 V/ECS). La deuxième étape est l'oxydation progressive mais incomplète de la polyéméraldine en polypernigraniline ; elle est décrite par un deuxième pic anodique à + 0.55 V/ECS.

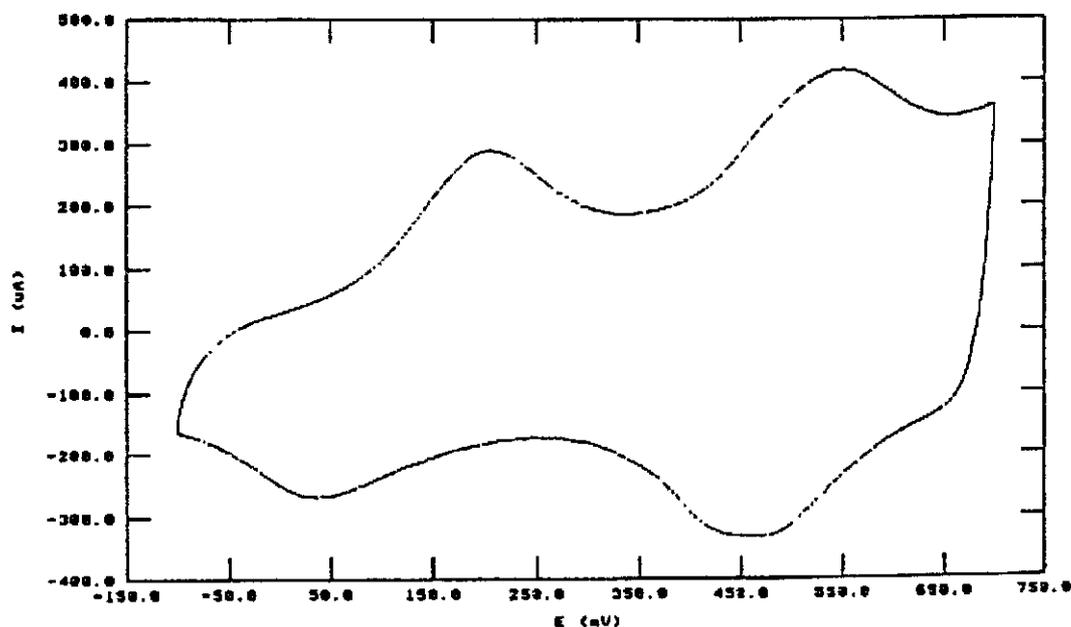


Figure I-11 : Voltampérométrie cyclique de PANI sur ITO (verre conducteur) en milieu HCl 0.1 M (vitesse de balayage : 20 mV/s) [11].

II.6.2. Conductivité

La Polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable, variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [38], la gamme de conductivité électrique variant entre celle des polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/cm) et des métaux (10^{+4} S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant [38]. Il est en effet possible de convertir par dopage la PANI en une forme conductrice. La polyaniline dans sa forme base présente une conductivité électrique inférieure à 10^{-6} S/cm. La faible conductivité est limitée par la bande interdite (3.8 eV) entre les niveaux HOMO (Orbitale moléculaire occupée la plus haute) et LUMO (Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse).

L'oxydation du polymère met en jeu la formation de polarons, c'est-à-dire de sites radicaux cations, couplés à une déformation locale de la chaîne macromoléculaire. Ces sites, de charge +e et de spin 1/2, ont pu être détectés par spectroscopie RPE (résonances paramagnétiques électroniques) [36]. Les polarons se combinent par la suite pour donner des dications nommés bipolarons [37].

Ce type de conduction est caractéristique des systèmes désordonnés, pour lesquels les porteurs de charges sont localisés et le transport des porteurs se fait grâce aux vibrations du réseau (mécanisme de « hopping »).

II.6.3. Électrochromisme

Le passage de la polyaniline de l'état réduit isolant (leucoéméraldine) à l'état oxydé conducteur (éméraldine protonée) s'accompagne d'un changement de couleur (de l'incolore au bleu), dû au déplacement des bandes d'absorption électronique. En effet, l'apparition des niveaux polaroniques et/ou bipolaroniques conduit à l'existence de transitions électroniques de moindre énergie (maximum d'absorption vers 700 nm), d'où un décalage vers le bleu de la couleur du matériau.

II-6.4. Autres propriétés

Peu de solvants dissolvent l'éméraldine base. Citons par exemple le NMP (N-méthyl pyrrolidinone), le TMU (tetraméthylurea) et le DMA (N, Ndiméthylacetamide). La conjugaison aussi bien que la présence de liaisons hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans la majorité des solvants, mais sont aussi la raison de l'infusibilité de la

PANI. Aux températures élevées (au dessus de 400 °C) le polymère se décompose graduellement sans fondre.

Dans ce qui suit, nous détaillons quelques applications de la PANI.

II.7. Applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [39].

D'un point de vu économique, la polyaniline est avantagée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [40-41].

Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCIs (polymères conducteurs intrinsèques) sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques)

[42,43]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [44] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [45]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [45].

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 104 [46].

Conclusion

La PANI est un polymère conducteur aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée, et de la facilité de sa synthèse et de son dopage.

Le dopage-dédopage réversible de la PANI est relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ses propriétés électriques et optiques.

La PANI est mélangée avec le PA pour améliorer ses caractéristiques mécaniques. La combinaison des propriétés des deux matériaux permet leur utilisation dans domaines très variés.

Dans la partie expérimentale, nous allons explorer les propriétés optiques de ces mélanges.

Partie II: Travail expérimental

Introduction

Dans cette partie nous exposons les différentes techniques de caractérisation utilisées. Nous présentons aussi les résultats commentés et discutés des mesures réalisées sur les films de polyamide/PANI.

I. Techniques expérimentales

I.1. Spectroscopie UV-vis

La spectroscopie d'absorption dans l'Ultra Violet (UV) et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

La spectrométrie s'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnel et vibrationnel. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible.

I.1.1. Spectroscopie -Définition

C'est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν s'il existe des transitions nécessitant une énergie (Figure II-1) :

$$\Delta E = h\nu \dots \dots \dots (II-1)$$

($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, constante de Planck).

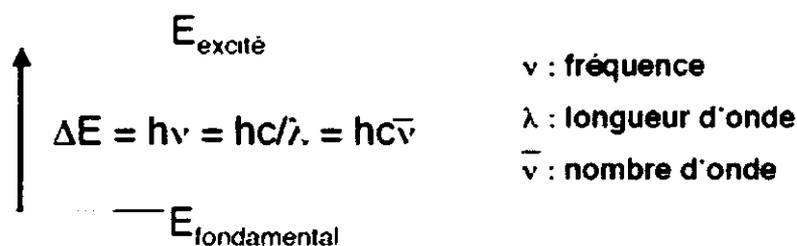


Figure II-1 : Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-visible : excitation d'électrons de valence.

I.1.2. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique décrit l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Il s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue (Figure II-2).

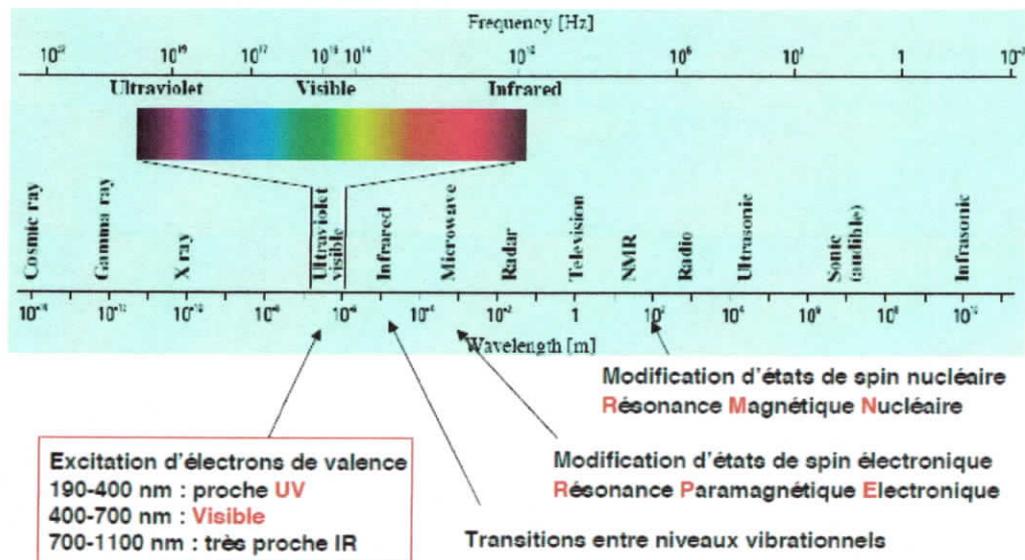


Figure II-2 : Spectre électromagnétique.

I.1.3. Loi de l'absorption

Lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmit (émergeant) présente une intensité I_1 inférieure à I_0 . Il y a eu absorption énergétique (=photons) par les molécules en solutions avec $I_1 < I_0$

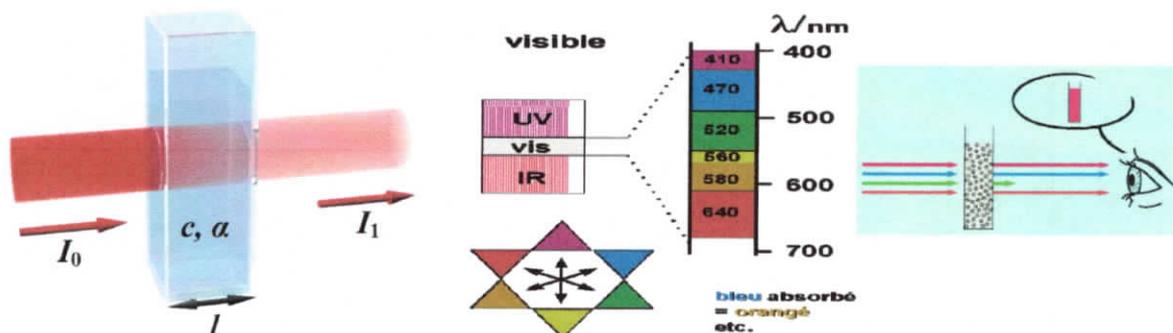


Figure II-3 : Phénomène d'absorption.

La transmission T est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I_1 de l'autre côté de ce même échantillon. On a donc $T = I_1/I_0$. On définit le pourcentage de transmission (Transmittance) $\%T = 100 (I_1/I_0)$. L'absorbance est alors $A = \log (I_0/I_1)$.

L'équation suivant représente la loi de *Beer-Lambert* :

$$A = \epsilon \ell c = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (\text{II-2})$$

A: absorbance

ϵ : coefficient d'absorption ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) (ou coefficient d'extinction molaire)

C: concentration de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

I_0 : intensité de la lumière incidente

I_1 : intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

ℓ : Distance traversée par la lumière en cm (épaisseur de la cuve)

Le spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (en nm).

Une bande d'absorption est caractérisée par sa position λ_{max} (nm) et son intensité ϵ_{max} ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou coefficient d'absorption molaire.

I.1.4. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible

- large domaine d'applications (Chimie minérale, organique, biochimie), 90 % des analyses médicales
- analyses quantitatives (loi de *Beer-Lambert*)
- grande sensibilité : limite de détection $\approx 10^{-5}$ M
- précision : 1 – 5 % erreur
- simplicité, rapidité

I.2. Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires [48].

I.2.1. Définition

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible. Mais plus courte que celle des micro-ondes.

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs.

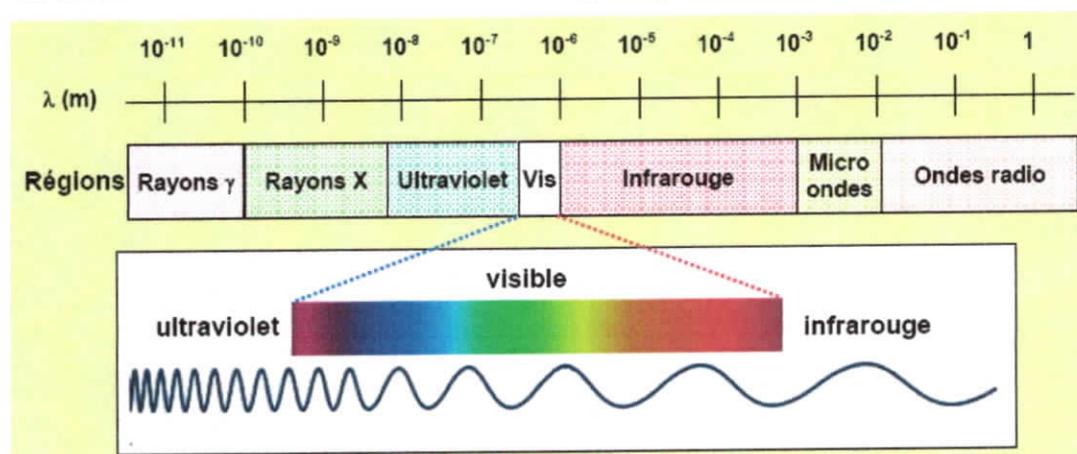


Figure II-4 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

I.2.2. Principe

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

La majorité des applications se situe entre 2.5 et $15 \mu\text{m}$ soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen).

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions. Ceci implique une multiplication des raies qui peut devenir une bande si la résolution devient insuffisante. Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner

librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule.

I.2.3. spectre infrarouge

Traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

La loi de *Beer-Lambert* ($A = f(C)$) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative.

I.2.4. Niveaux d'énergies moléculaires

L'énergie d'une molécule est quantifiée et est la somme, en première approximation, de l'énergie des électrons E_e , l'énergie vibrationnelle des noyaux E_v et l'énergie de rotation de la molécule E_r .

$$E = E_e + E_v + E_r \dots \dots \dots (II-3)$$

On peut résumer les transitions énergétiques possibles sur le diagramme d'énergie suivant:

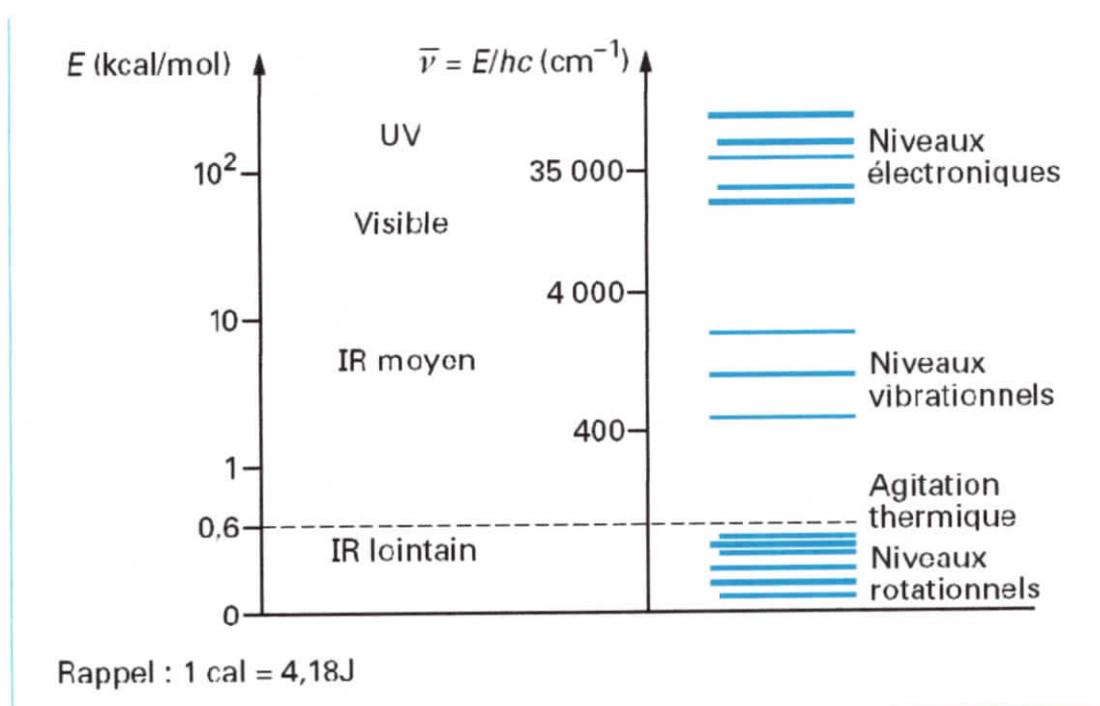


Figure II-5 : Les transitions énergétiques.

I.2.5. Types de spectromètres

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

a. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure II-6:

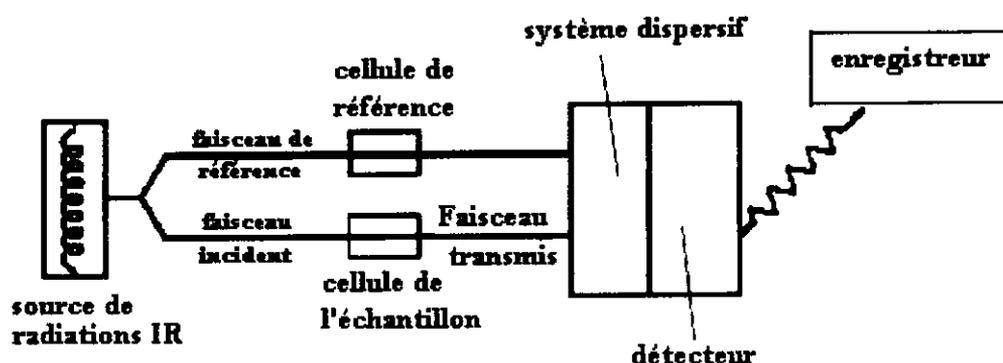


Figure II-6 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits métalliques en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\nu)$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples). Les inconvénients de ces appareils sont :

- ❖ la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes).
- ❖ la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0.01 % d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.
- ❖ la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique) [47].

b. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

I.2.6. Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II-7):

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences: l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible: le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les deux faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
 - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte [47].
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

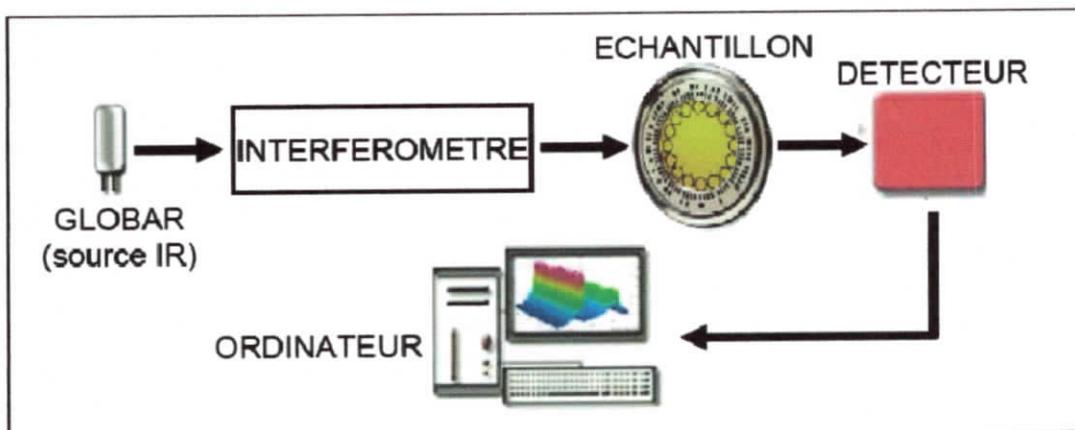


Figure II-7 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [47].

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de *Michelson* (1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces deux faisceaux interférant entre eux (interférogramme). Pour une source monochromatique, l'interférogramme du faisceau résultant correspond à une courbe sinusoïdale :

$$I_1(\delta) = I_0 \cos(2\pi \nu \delta) \dots\dots\dots(II-4)$$

Où δ représente la différence de marche = $2x$. Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence.

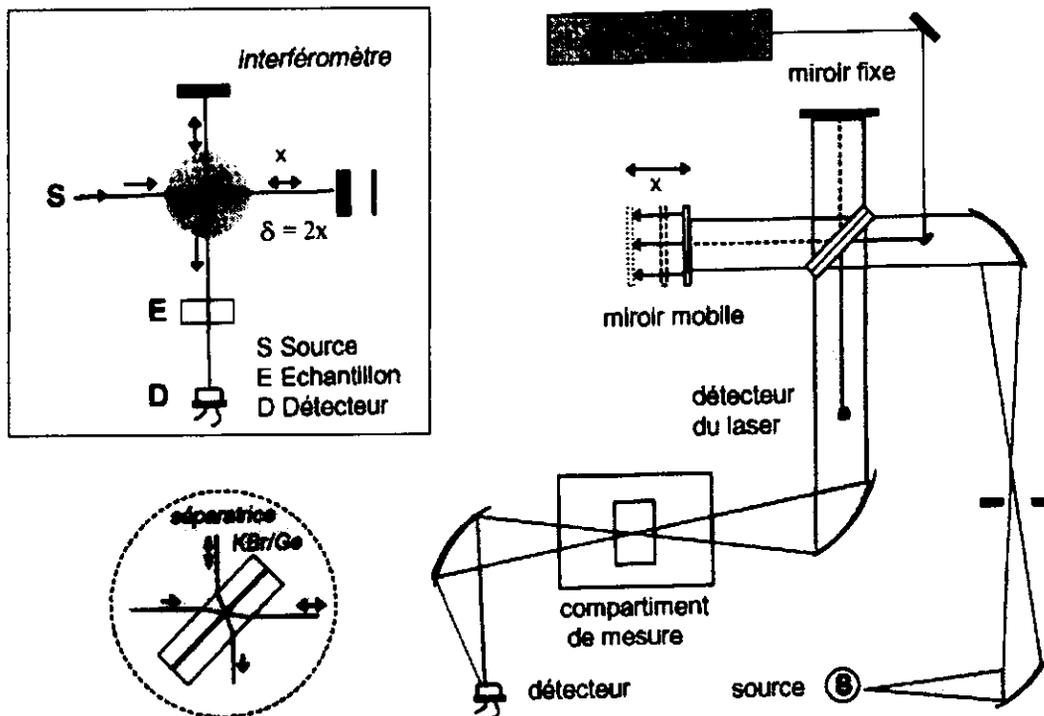


Figure II-8 : L'interféromètre de *Michelson* et chemin optique dans le spectromètre FT-IR.

Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. L'interféromètre produit un signal unique contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Il peut être mesuré très rapidement (de l'ordre de grandeur de la seconde).

Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir $I_1=f(\delta)$. Cet interférogramme ne peut être interprété directement.

Le tracé $I_1 = f(\nu)$ est obtenu à l'aide d'un traitement mathématique appelé *transformée de Fourier*. Cette dernière est calculée (Fourier Transform (FT) de l'interférogramme) à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I_1 = f(\nu)$.

1.2.7. Avantages de la spectroscopie FT-IR

- Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de $800-8000 \text{ cm}^{-1}$ de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique: la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne: ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité: la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.

1.2.8. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.

a. Procédés par transmission (absorption)

Pour un appareil FT-IR, on définit $I_0=I_{\text{source}(x)}$, l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I_1=I(x)$ est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon (Figure II-9).

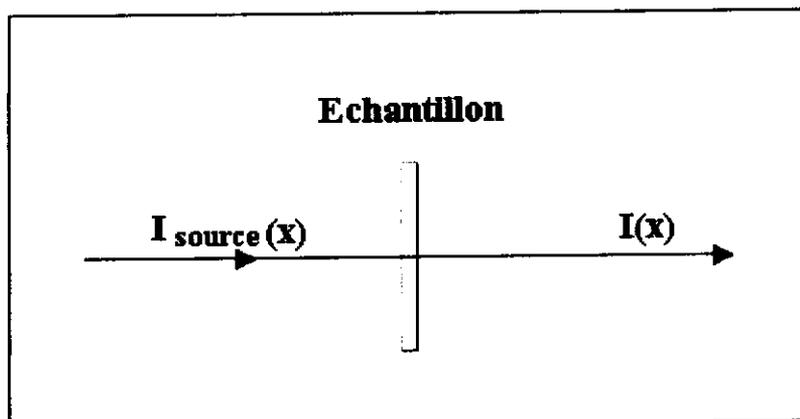


Figure II-9 : Principe de la transmission.

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance % T, soit en absorbance A.

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge :

- nombreux sels de métaux alcalins tels que le bromure de potassium (KBr)
- séléniure de zinc (ZnSe)
- fluorure de calcium (CaF_2)
- fluorure de baryum (BaF_2)
- germanium (Ge)

Contrairement au KBr, les supports ZnSe, CaF_2 et BaF_2 , possèdent des qualités de résistance à l'hygrométrie qui les qualifient pour l'étude des matériaux biologiques et en général de tous les échantillons en solution.

b. Procédés par réflexion

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels.

➤ Réflexion spéculaire

L'accessoire de réflexion spéculaire permet la mesure de la lumière réfléchie dans une direction d'observation symétrique à celle d'incidence (Figure II-10).

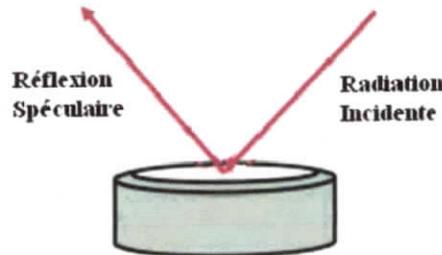


Figure II-10 : Réflexion spéculaire.

➤ Réflexion totale atténuée (ATR)

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la (figure II-11).

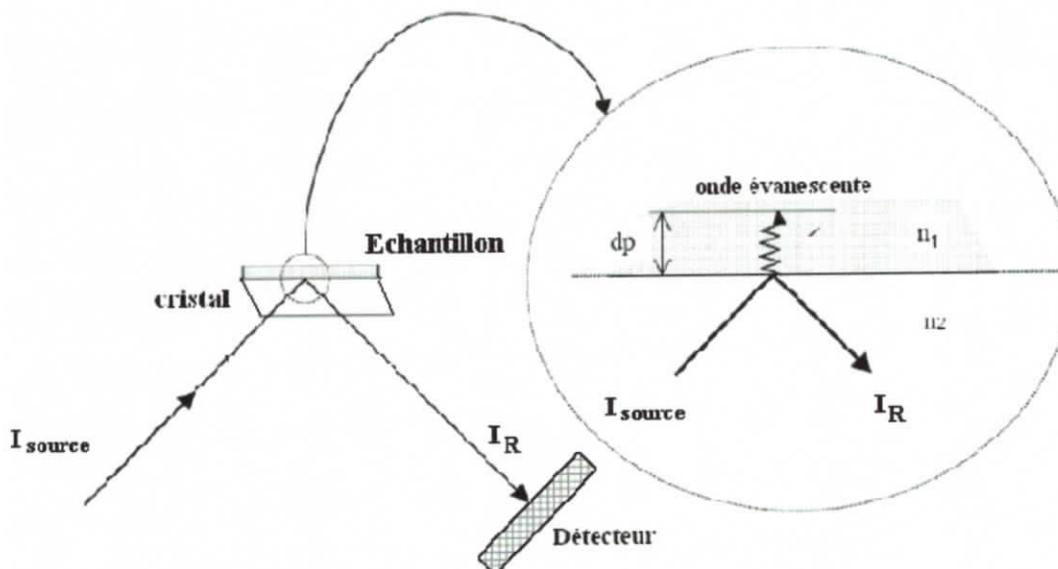


Figure II-11 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1).

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure II-12).

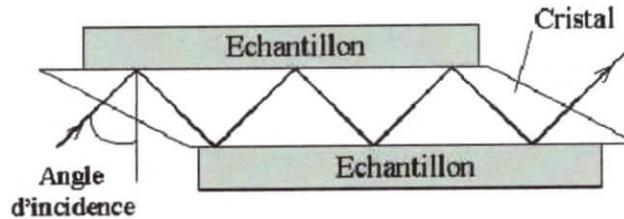


Figure II-12 : Cristal multi-réflexions.

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

Les solides pouvant être aisément étudiés sont :

- les matières plastiques.
- les peintures.
- les adhésifs.
- les solides pâteux.

Les liquides les plus fréquemment étudiés sont :

- les solutions aqueuses.
- les liquides visqueux.
- les liquides très absorbants.
- les solutions biologiques.

➤ Avantage

- préparation de l'échantillon minimale.
- nettoyage de l'accessoire simple et rapide.
- possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable).
- technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes.
- cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

➤ Réflexion diffuse (DR)

Lorsqu'un faisceau infrarouge est focalisé sur un matériau constitué de fines particules, la radiation incidente peut pénétrer dans une ou plusieurs particules. Il en résulte une diffusion de la lumière. C'est la réflexion diffuse (Figure II-13). Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire.

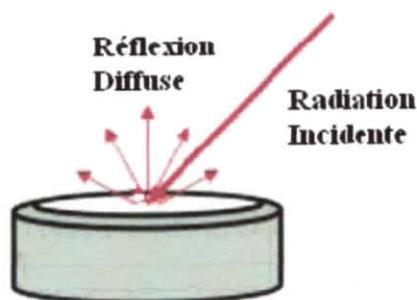


Figure II-13 : Réflexion diffuse.

En réflexion diffuse, le faisceau infrarouge est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente à l'infrarouge (KBr par exemple). Un miroir collecte alors l'énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre. Un blanc est enregistré tenant compte de la réflexion diffuse de la coupelle contenant la matrice transparente seule.

La méthode de réflexion diffuse est couramment employée pour l'étude qualitative des échantillons organiques et minéraux pouvant être broyés très finement (taille des grains $\leq 10 \mu\text{m}$). Dans certains cas, la réflexion diffuse peut avantageusement remplacer le pastillage. L'échantillonnage est plus simple, on n'a pas besoin de presser. Il existe des kits permettant d'échantillonner en réflexion diffuse des échantillons solides comme des polymères, des peintures par simple grattage sur une surface abrasive.

II.2. Elaboration des films

Dans la littérature on peut trouver différentes techniques de préparation. Plusieurs auteurs ont fait des films composites à partir de poudres en utilisant les méthodes de moulage par compression à chaud [61]. L'inconvénient de cette méthode est la température élevée et la pression qu'il faut appliquer pour faire fondre le polymère.

La technique utilisée ici consiste à impregner les films d'aniline à la concentration désirée. Afin d'obtenir la polymérisation sur une seule surface du film, ce dernier est placé dans une cellule spécialement conçue pour cacher l'autre face du film de la solution oxydante pour obtenir une seule face conductrice. Cette cellule est ensuite remplie avec la solution oxydante d'APS en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) pour polymériser l'aniline.

Après polymérisation, le film transparent devenu vert sur une face est rincé dans le n-hexane pendant 24 h pour extraire l'aniline qui n'a pas réagi.

III. Résultats et discussion

III.1. Spectroscopie infrarouge

Les mesures IR ont été réalisées en utilisant un appareil de type *SHIMADZU* IRAffinity-1 conjointement au logiciel IRsolution pour le traitement des données.

La figure suivante représente les spectres IR en absorption des films PA6 et PA12 vierges.

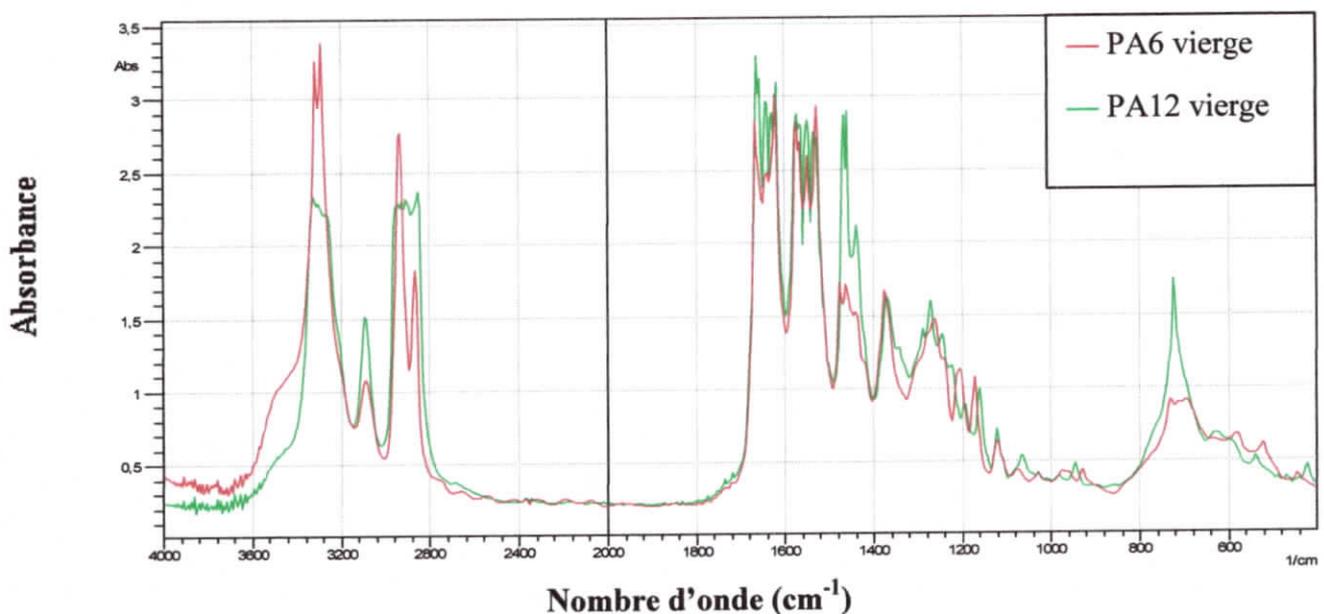


Figure II-14 : Spectres IR en absorption des films PA6 et PA12 vierges.

Les spectres IR des films PA6 et PA12 vierges se superposent. Les mêmes pics d'absorption sont observés dans les deux types de matrice. Certains pics sont bien définis à la différence du 2^{ème} type de matrice qui arbore des bandes plus larges aux mêmes nombres d'ondes. En effet, au pic fin de PA6 localisé à 660 cm^{-1} correspond une bande d'absorption du PA12 s'étalant de 620 à 680 cm^{-1} . De même, à la bande d'absorption du PA12 s'étalant entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent deux pics l'un à 2900 cm^{-1} et l'autre à 3000 cm^{-1} . Un léger décalage des fréquences de vibration est également observé. Cette similitude des spectres nous permet d'utiliser un seul pour identifier les pics d'absorption et de faire l'étude sur un seul type de matrice polyamide.

III.1.1. Identification des pics de PA6 vierge

Pour identifier les pics caractéristiques du PA6, nous avons comparé le spectre IR d'absorption enregistré pour le film vierge de PA6 (figure II-15) et celui trouvé dans la littérature [49] représenté par la figure II-16. Nous retrouvons les mêmes pics légèrement décalés en fréquence. Le PA6 se caractérise donc par des pics d'absorption situés respectivement à 590 cm^{-1} , $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ et $3050\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Ces pics correspondent à l'énergie de vibration de liaisons moléculaires existant dans le film.

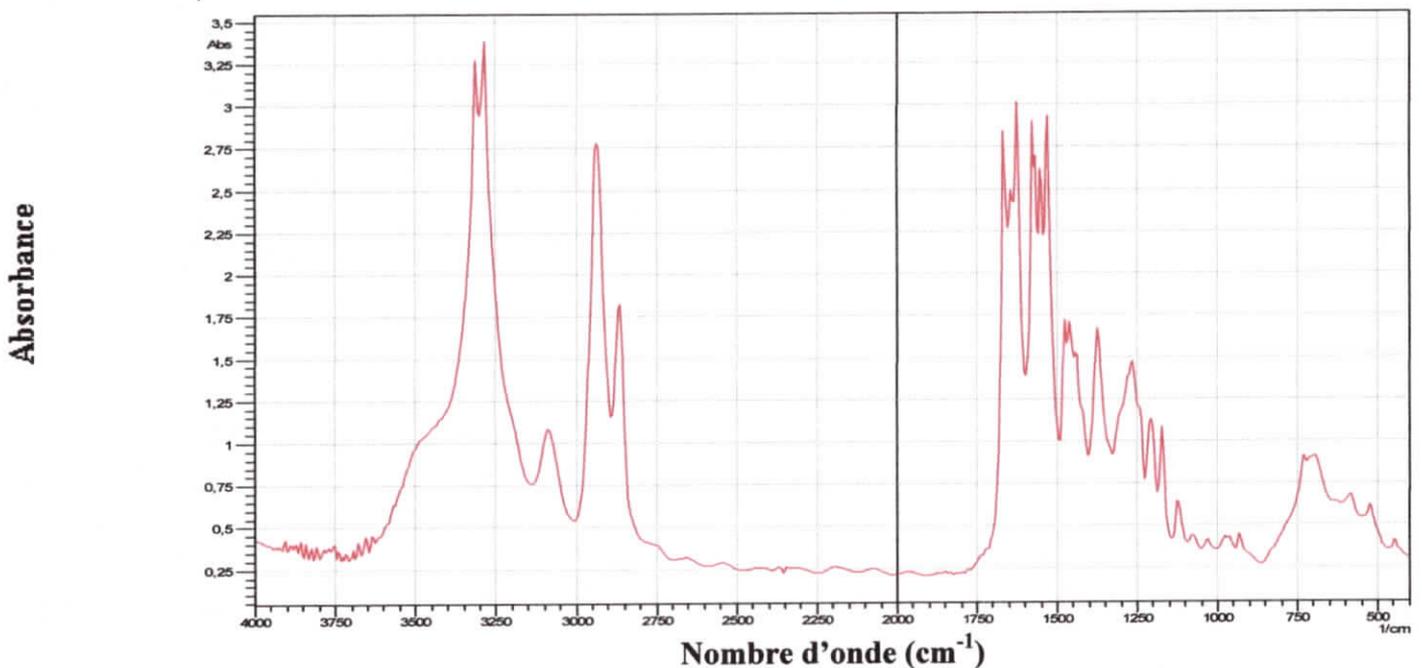


Figure II-15 : Spectre IR du PA6 vierge.

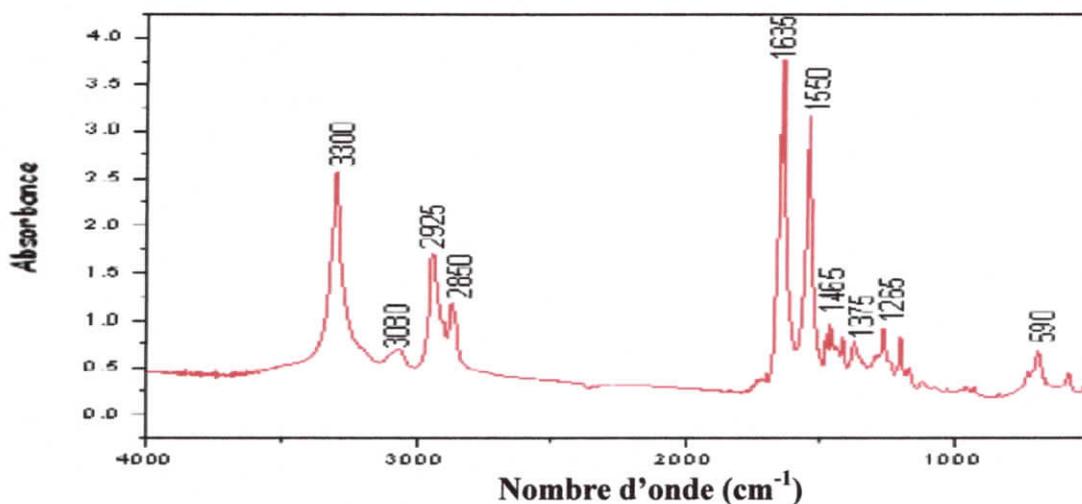


Figure II-16 : Pics d'absorption IR caractéristiques du PA6 vierge [49].

Le tableau suivant résume les liaisons identifiées dans notre film.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison
700	Déformation (C-N)
1275	Elongation (C-H)
1350	Elongation (C-H)
1450	Elongation (C-H)
1500-1700	Déformation (N-H, bande amide secondaire) Elongation (C=O, fonction amide)
1875	C=O anhydride d'acide
3100	C-H aromatique
3300	N-H amine primaire

Tableau II-1: Bandes d'absorption IR du PA6.

III.1.2. Identification des pics de PANI-HCl

Pour confirmer la présence de la polyaniline dopée HCl dans nos films, il faut d'abord identifier ses pics caractéristiques. En comparant un spectre IR typique de PANI-HCl avec nos films composites il est possible de reconnaître la présence de polyaniline et de déterminer les interactions possibles entre elle et la matrice polyamide. La (figure II-17) représente le spectre IR en absorption de la PANI-HCl. Ce dernier retrace les bandes d'absorption typique de la polyaniline [50]:

- Deux bandes intenses à 1500 cm^{-1} et 1465 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde. Ces deux bandes donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [51].
- Les bandes à 1301 cm^{-1} et 1231 cm^{-1} correspondent aux élongations (C-N) du polymère [52,53].
- La bande située à 1610 cm^{-1} est due à la conversion des cycles quinoïdes en cycle benzoïdes [54].
- la bande qui apparaît vers 1150 cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-NH+=Q) formé lors de la protonation de la PANI [55], Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine [52].
- La bande la plus faible qui apparaît à 885 cm^{-1} correspond à la déformation hors plan du C-H aromatique.

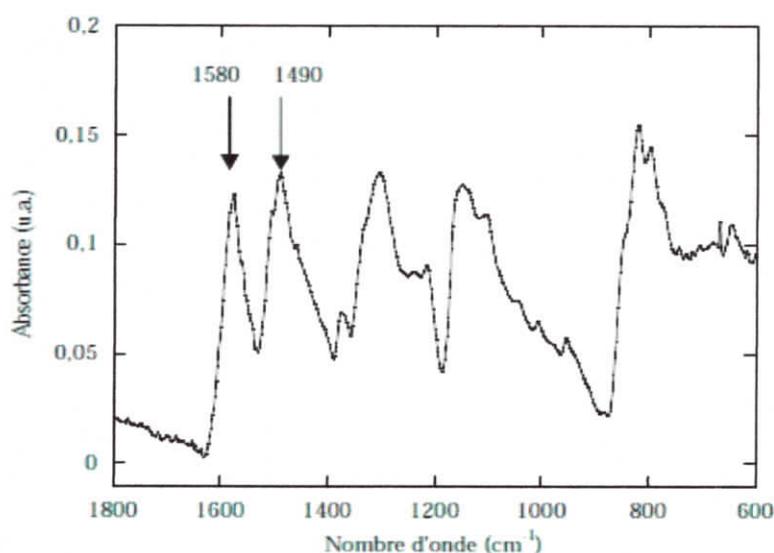


Figure II-17 : Spectre IR de la polyaniline dopée HCl [56].

III.1.3. Effet de la concentration de PANI-HCl sur les propriétés physico-chimiques des films composites

La figure II-18 illustre l'effet de la concentration de PANI-HCl sur le spectre IR du polyamide 6 (p est la concentration d'aniline polymérisée dans les films). Il semblerait que les pics du film vierge et ceux des films composites se superposent et il est difficile de distinguer une quelconque évolution en fonction de la concentration. En plus, les pics de PANI et de PA6 se confondent, seules leur intensité augmente. Un léger épaulement apparaît pour les films composites aux nombres d'onde 1700-1750 cm^{-1} . Cet épaulement devient plus franc avec l'augmentation de la concentration de PANI. Nous avons toutefois décelé un petit pic qui apparaît seulement pour les films composites au nombre d'onde de 2300 cm^{-1} environ, il pourrait s'agir d'un pic lié à la présence de la PANI ou à une éventuelle interaction entre la PANI et la matrice PA6.

Ces légères différences sont mises en évidence sur la figure II-19 illustrant la comparaison entre un film PA6 vierge et celui contenant de la PANI.

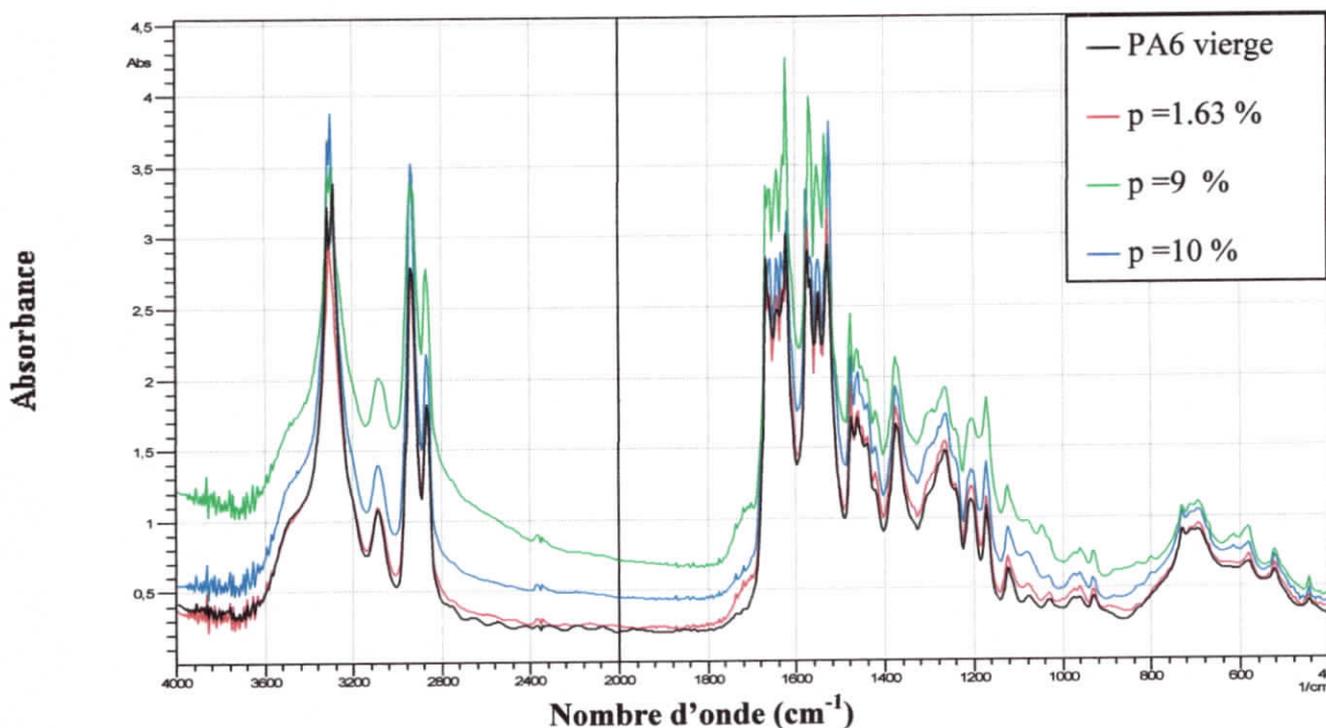


Figure II-18 : Spectre d'absorption IR des films PA6/PANI.

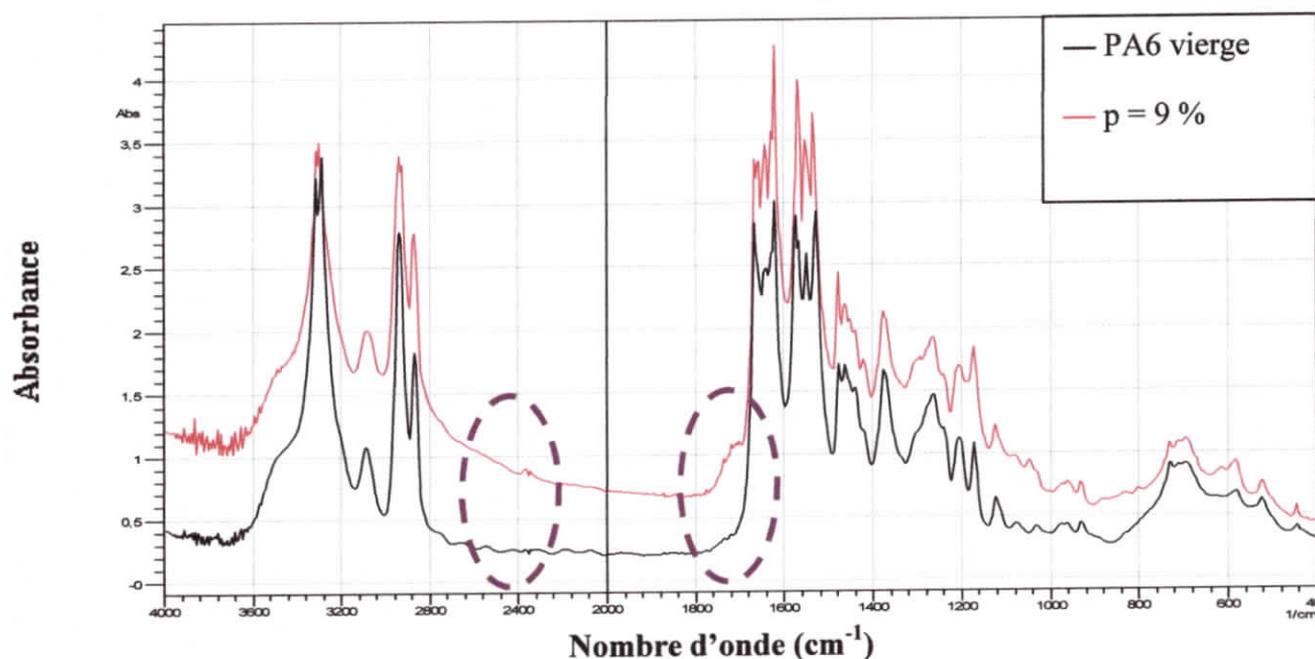


Figure II-19 : Comparaison entre un film PA6 vierge et celui contenant une forte concentration de PANI.

III.2. Spectroscopie UV-visible

III.2.1. Effet de la concentration de PANI sur l'absorbance des films composites

Les mesures UV-vis ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type *SHIMADZU UV-1601* conjointement au logiciel *OriginPro8*.

La figure II-20 montre des spectres d'absorption UV-vis obtenus pour l'ensemble des films de PA6/PANI (PA6 vierge, $p=1.63\%$, $p=4.23\%$, $p=9\%$), p étant la concentration d'aniline utilisée pour élaborer les films.

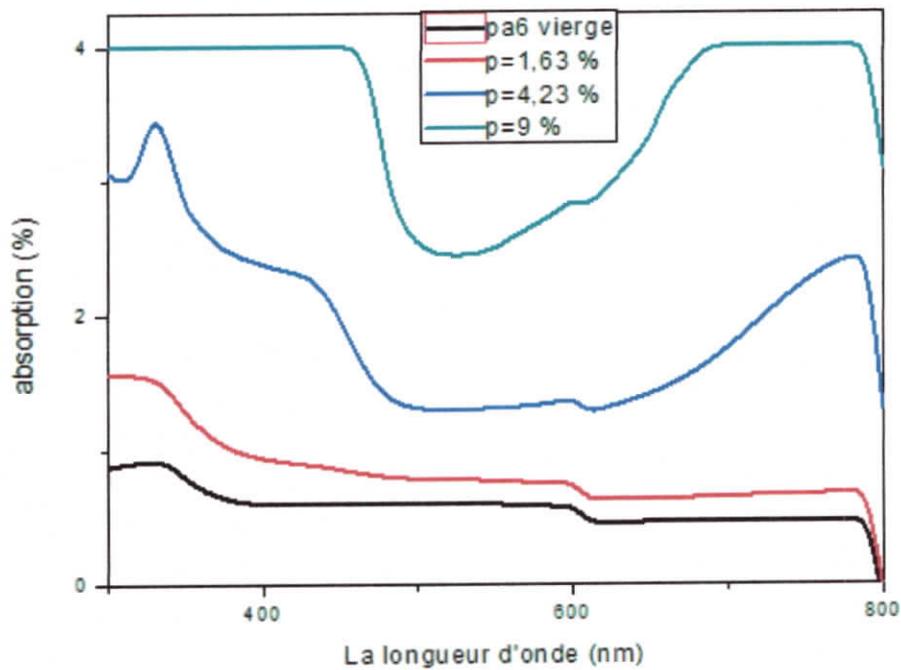


Figure II-20 : Absorbance UV-vis de films de PA6 contenant différentes concentrations p de PANI.

On remarque que l'absorbance du PA6 vierge est presque nulle, ce qui correspond à une transmission quasi-totale de la lumière incidente. Ceci est en bon accord avec la (figure II-21) illustrant l'absorbance du PA6 vierge [49].

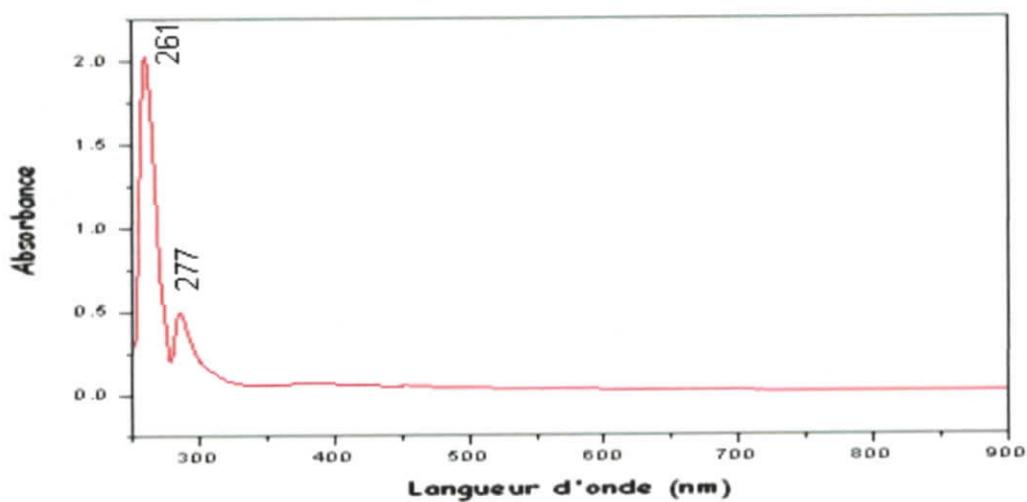


Figure II-21 : Spectre UV d'absorbance du PA6 [49].

Pour les autres films, on voit que l'absorbance augmente proportionnellement avec le contenu de PANI. On remarque l'apparition de trois bandes d'absorption situées à 350 nm, 450 nm et 780 nm. Ces bandes sont écrêtées à la concentration de 9 % à cause de la saturation de l'appareil de mesure dont le maximum d'absorption mesurable est 4. Cette valeur correspond à des échantillons très opaques et absorbants. En effet le film à 9 % n'est pas transparent, il arbore une couleur vert foncée par rapport aux films de moindre concentration. Cette forte absorption est due à la présence de la PANI dans les films. Ceci est confirmé par la figure II-22 représentant le spectre UV-Vis en absorption de la PANI-HCl.

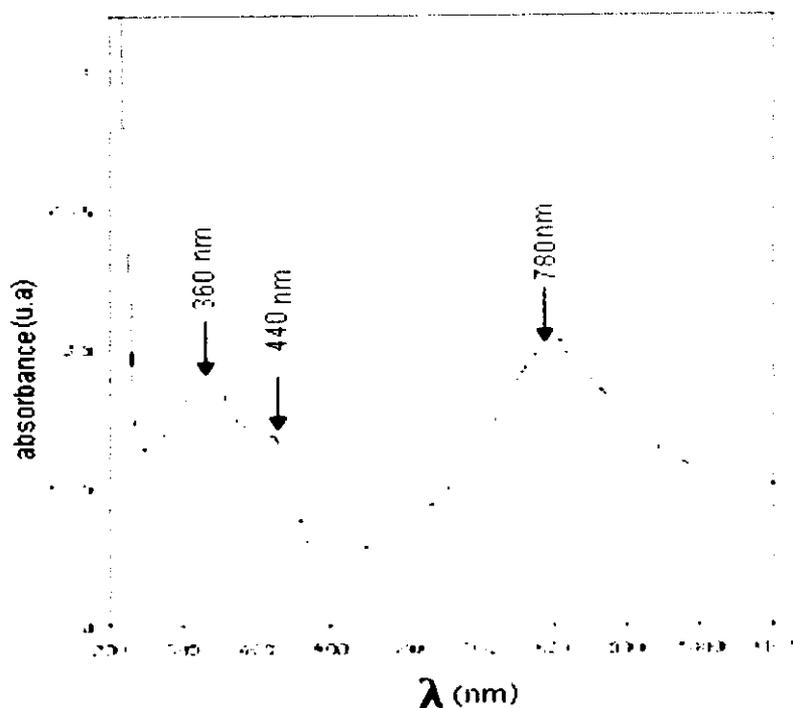


Figure II-22 : Spectre d'UV-vis de la PANI-HCl [57].

Les bandes d'absorption situées à 360 nm, 440 nm et à 780 nm conformément à la littérature [57] correspondent respectivement aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ sur les structures benzenoides (bande à 360 nm), π - polaron (bande à 440 nm) et polaron $-\pi^*$ (bande large à 780 nm).

D'après la littérature [58] La leucoemeraldine base est isolante. La bande d'absorption optique située à environ 320 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau libre (LUMO) sur les cycles benzéniques, ce qui en fait un matériau à large bande interdite.

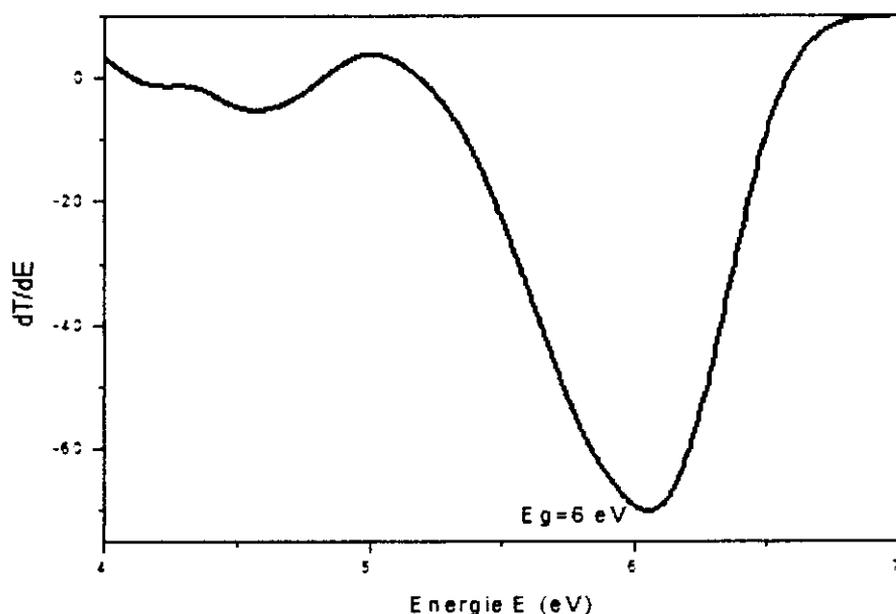
Dans le spectre de l'émeraaldine base, on observe une large bande autour de 620 nm due au transfert de charge entre le plus haut niveau occupé (HOMO, sur le cycle benzène) et le plus bas niveau libre (LUMO, sur le cycle quinone), c'est-à-dire à une transition de type excitonique [58].

Dans la pernigraniline, en plus de la bande à 326 nm, une nouvelle absorption à 269 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sur les cycles quinones apparaît [59]. La bande excitonique est légèrement déplacée vers 563 nm.

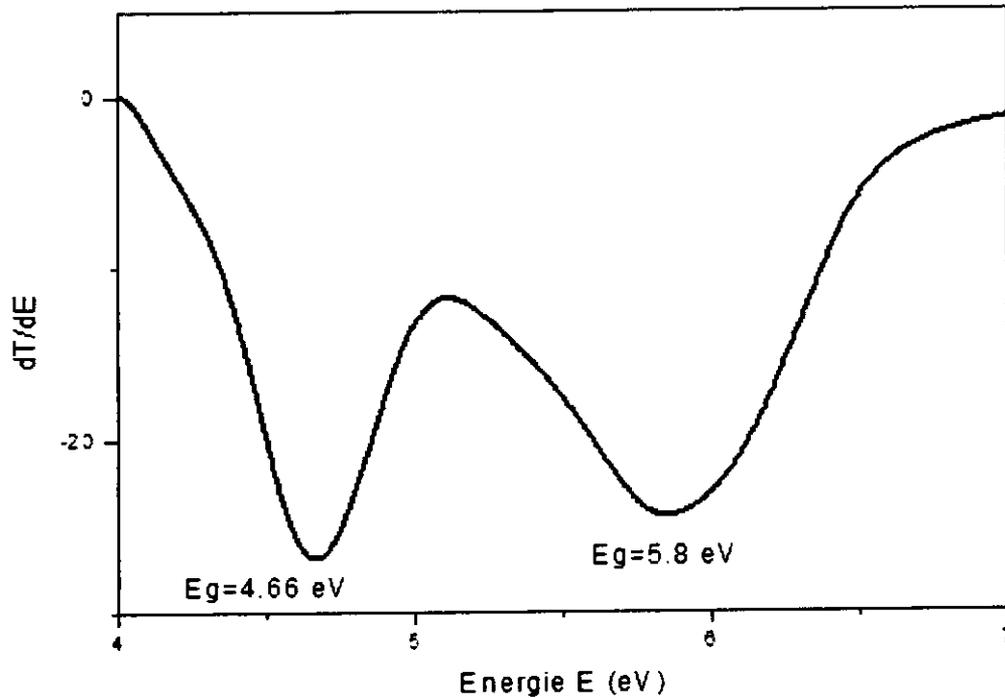
En conclusion, la présence des trois pics d'absorption dans nos films suggère la stabilisation de la polyaniline sous la forme d'émeraaldine sel [60]. Ceci confirme l'état semi-conducteur de la PANI présente à la surface des films.

III.2.2. Détermination du gap optique

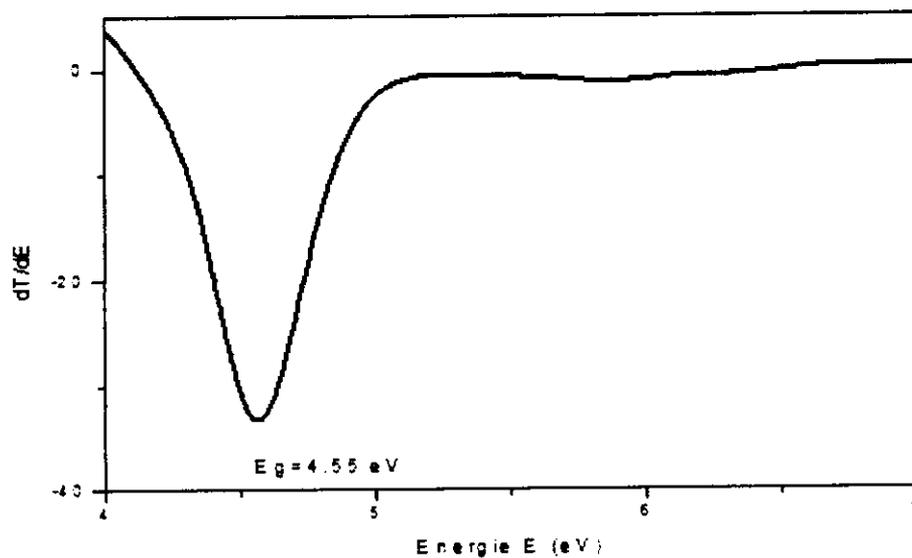
La dérivée de la transmittance (équation II-2) en fonction de l'énergie a permis de déterminer le gap optique des films. La figure II-23 représente la variation de dT/dE en fonction de l'énergie, des films PA6 vierge et ceux contenant différentes concentrations de PANI.



(a)



(b)



(c)

Figure II-23 : Variation de dT/dE en fonction de l'énergie E pour des films de PA6 contenant différentes concentrations de PANI: (a) film vierge, (b) $p=1.63$ %, (c) $p=4.23$ %.

On remarque que le gap optique du film pur se situe à une énergie de 6 eV (Figure - II-23-a) traduisant le caractère isolant du polyamide transparent qui transmet tout le spectre visible. L'incorporation de PANI dans la matrice contribue à l'absorption d'une partie du spectre donnant une couleur verte au film (absorption dans le proche IR) et fait ainsi décaler ce gap vers les faibles énergies. En effet, ces énergies d'absorption commencent à diminuer en fonction de la concentration croissante de PANI. Le pic caractéristique du PA6 diminue à $p=1.63\%$ jusqu'à disparaître à $p=4.23\%$ au profit d'un pic croissant caractéristique de PANI situé à 4.66 eV (Figure-II-23-b), puis à 4.55 eV respectivement (Figure-II-23-c). Ceci peut être expliqué par le phénomène de percolation de la PANI dans les films.

Conclusion

Au terme de cette partie nous présentons les remarques les plus pertinentes déduites des résultats obtenues pour les films bicouche étudiés. L'analyse par spectroscopie IR a permis d'identifier les liaisons présentes dans les films :

- Le polyamide 12 comprend les mêmes liaisons que le polyamide 6, ce qui présage des mêmes propriétés physicochimiques pour leur composites.
- Aucun pic supplémentaire n'a été décelé après polymérisation de l'aniline dans les films PA6. On en déduit qu'il n'y a pas eu interaction entre la PANI et la matrice.
- La concentration de PANI s'est révélée sans effet sur les spectres, les pics de PANI et de polyamide étant confondus.

L'étude du comportement des propriétés optiques des films PA6/PANI à différentes concentrations de PANI nous a menées aux observations suivantes :

- Les films absorbent dans le proche infrarouge.
- Le gap optique du PA6 diminue avec la concentration croissante de PANI.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation des matériaux composites polymères conducteurs en surface à base de polyamides comme matrice et de PANI comme polymère conducteur en vue de leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

L'analyse par spectroscopie IR n'a décelé aucune interaction entre la PANI et les polyamides utilisés. Les films sont constitués de deux phases distinctes sans formation de phase intermédiaire. La comparaison faite entre la matrice PA12 et PA6 tout au début de cette étude a montré une similitude des propriétés.

La caractérisation optique par la technique UV-visible a montré une diminution du gap optique inversement proportionnelle à la concentration de PANI indiquant l'amélioration de la conductivité suite à la percolation des amas de PANI.

La PANI est aujourd'hui le polymère conducteur électronique le plus stable, par conséquent, elle fournit le meilleur potentiel pour des applications industrielles.

Les perspectives qui s'offrent à ce travail sont très nombreuses, on peut citer à titre d'exemple :

- l'étude des propriétés électriques pour confirmer le caractère conducteur de la surface des films et donc l'application opto-électronique potentielle.
- l'étude des propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R.J. Crawford, P.J. Nugent, "A new process control system for rotational moulding: Plastics", *Rubber and Composites Processing and Applications*, 17, 1992, p23.
- [2] B. Guerin, Polyamide PA, *Techniques de l'Ingénieur*, a3360, 1994.
- [3] A. Tcharkhtchi, E. Perrot, F. Chinesta, "Simulation of Thermal Phenomena on the Interface Molten Polymer/Powder Polymer During Rotational Molding", *International Polymer Processing*, 19, 2004, p296.
- [4] NFT 58000 qui, même ancienne, est connue dans différents www.innovdays-plasturgie.com/Article_Presse-20nov14-POLYAMIDES.pdf
- [5] E.M. Geniés, M. Lapkowski, C. Tsintavis, "la polyaniline, préparations, propriétés et applications", *New J.Chem*, 12, 1988, p181.
- [6] A. Carin, "Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en PA12", thèse de doctorat, université Ecole des Mines de Paris, 2002.
- [7] M.N. GRIG, "Thermo-oxidative degradation of PA6", thèse de doctorat, Queensland University of Technology, 2006.
- [8] S.L. Hafsaoui, R. Mahmoud, S. Farzaneh, A. Tcharkhtchi, "Study of polyamide 12 crystallization behavior within rotational molding process", *Iranian Polymer Journal*, 22(3), 2013, p187.
- [9] F. Samyn, "Compréhension des procédés d'ignifugation du PA6", thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie, université Lille France, 2007.
- [10] G. Boisot, "Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PA11 pur et renforcé", thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2009.
- [11] H. Bejbouji, "Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes et les cellules solaires organiques. Micro et nanotechnologies/Micro électronique", Université Sciences et Technologies – Bordeaux, France, 2009.
- [12] R. de Surville, M. Jozefowicz, L. Yut, J. Perichon, R. Buvet, "Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors", *Electrochimica Acta*, 13, 1968, P1451.

Références bibliographiques

- [13] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "Intercalation and oxidative polymerization of aniline in zirconium phosphates" *Journal of materials chemistry Synth, Met*, 29,1989, p141.
- [14] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, F. Discuss, *Journal of materials chemistry, Soc*, 88,1989,p317.
- [15] W. Zheng, M. Angelopoulos, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, "Experimental Evidence for Hydrogen Bonding in Polyaniline: Mechanism of Aggregate Formation and Dependency on Oxidation State", *Macromolecules*,31,1997,p2953.
- [16] Y.H. Liao, T.K. Kwei, K. Lewon, *Macromol, Chem, Phys*,96,1995,p3107.
- [17] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J. L. Oddou, J. W. Sobczak, *Chem, Mat*, 11,1999,p552.
- [18] K. Bienkowski, I. Kulszewicz-Bajer, F. Genoud, J.L. Oddou, A. Pron, *Synth, Met*, 135,2003,p159.
- [19] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, "Polyaniline self-organizes into honeycomb films for solar cell applications", *Synth, Met*,13,1986,p193.
- [20] A. Ray, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth, Met*,29,1989,p151.
- [21] J. Stejskal, R.G. Gilbert, "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report)", *Pure Appl, Chem*,7474,2002,p857.
- [22] Y. Cao, J.J. Qiu, P. Smith, *Synth, Met*,69,1995,p187.
- [23] Y. Long, L. Zhang, Y. Ma, Z. Chen, N. Wang, Z. Zhang, M. Wan, *Macromol, Chem, Rapid Commun*, 24,2003,p938.
- [24] W. Jia, E. Segal, M. Narkis, A. Siegmann, *Polym, Adv, Technol*,13,2002,p16.
- [25] S.E. Moulton, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Maguire, O. Ngamna, G.G. Wallace, *Curr, Appl, Phys*,4,2004,p402.
- [26] Z. Zhang, Z. Wei, L. Zhang, M. Wan, *Acta Mater*,53,2005,p1373.
- [27] A.J. Dominis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, "Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel", *Prog, Org, Coat*, 48,2003,p43.
- [28] R.C. Patil, S.F. Patil, I. Mulla, K. Vijayamohanam, "Electrochemical Polymerization of Aniline at Low Supporting-Electrolyte Concentrations and Characterization of Obtained Films" *Polym, Int*,49,2000,p189.
- [29] H. Treichel, G. Ruhl, R. Ansmann, R. Wurl, Ch. Mullen, M. Dieltmeir, *Micromolelectron, Eng*, 40,1998,p1.

Références bibliographiques

- [30] P. Sait, D.H. Vilca, C. Barbero, M.C. Miras, A.J. Motheo, *J. Polym,Europeans*,40, 2004,p1445.
- [31] A. Boyle, J.P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym,Sci, Part B: Polym,Phys*,30, 1992,p265.
- [32] I. Szdenkova, M. Tobolokovam, J. Stejeskal,*Polymer,Deg.Stad*,11,2004, p193.
- [33] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Review Talanta*,"Polyaniline-A novel polymeric material", 388,1991,p815.
- [34] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, *Bulletin de l'Union des Physiciens*,95,2001,p581.
- [35] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl, Phys*. 79,1996,p2745.
- [36] E.M. Geniés, M.J. Lapkowski, *Electroanal,Chem*,236,1987,p199.
- [37] J.L. Bredas, G.B. Street, "Polarons and Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers", *Acc,Chem. Res*,18,1985,p309.
- [38] M. Ibrahim, "Polyaniline-oxyde de titane: un composite pour la récolte et le stockage d'énergie",*Thèse de Doctorat,Liban, Université Libanaise*,2011,P51.
- [39] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", *Progress in Polymer Science*,34(8),2009,p783.
- [40] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber," Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors", *Advanced materials*,15,2003, p917.
- [41] C.D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró," Organic thin-film transistors: A review of recent Advances", *IBM Journal of Research and Developpement*,45,2001,p11.
- [42] J. Joo, A. J. Epstein, "Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers", *Applied Physics Letters*,65,1994,p2278.
- [43] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M.A. De Paoli, " Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber", *Synt, Met*,156,2006, p1249.
- [44] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, "Polyaniline/TiO₂ solar cells", *Synth, Met*,156,2006,p721.
- [45] T. Nakajima, T. Kawagoe, " Polyaniline: Structural analysis and application for battery", *Synthetic Metals*,28,1989,p629.
- [46] B. Wessling, "Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)", *Synth, Met*,93,1998,p143.

Références bibliographiques

- [47] <http://www.guyane.univ-ag.fr/I3ma/images/PDF/raman.pdf>.
- [48] F. Rouessoc, A. Rouessoc, "Analyse Chimique Méthodes. Techniques Instrumentales Modernes", 6^{ème} édition, Dunod, Paris 1997.
- [49] S.L. Hafsaoui, "Etude et Modilisation de la stabilite Thermique et des Proprietés des Polyamides au Cours du Rotomolage", these doctorat paris tech 2013.
- [50] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states", *Progress in Polymer Science*, 23(2), 1998, p277.
- [51] E.T. Kang, K.G. Neoh, T.C. Tan, S.H. Khor, *Macromolecules*, 23, 1990, p18.
- [52] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth, Met*, 24, 1988, p231.
- [53] T.K. Rout, "Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance", *Surface and Coating Technoligie*, 167, 2003, p16.
- [54] D.C. Triverdi, S.K. Dhawan, *Synth, Met*, 58, 1993, p309.
- [55] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, "In-situ polymerized polyaniline films" *Synth, Met*, 105, 1999, p195.
- [56] S. Martins, "Tetra- et Poly(aniline) Dopees par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques", *Materiaux, Universite Joseph-Fourier - Grenoble I, Français*, 2007, p72.
- [57] S. Djamila, "Syntheses et Caracterisations de Nanocomposites Polyaniline -Magnetite" *Universite Des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf*, 2012, p52.
- [58] R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, "Spectroscopy and defect states in polyaniline", *Phys.Rev.B, Condens.Matter*, 41(8), 1990, p5202.
- [59] Y. Cao, "Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms", *Synth.Met*, 35(3), 1990, p319.
- [60] B. Kavitha, K. Prabakar, K. Siva kumar, D. Srinivasu, Ch. Srinivas, V.K. Aswal, V. Siriguri, N.Narsimlu, "Spectroscopic Studies of Nano Size Crystalline Conducting Polyaniline", *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC) ISSN, 2278-5736*, 2, 2012, P16.
- [61] k. Fatyeyeva, "Elaboration and investigation of conducting polymer compositer based on polyaniline and polyamide", PhD thesis 2005.

Résumé

Le présent travail s'intéresse à la caractérisation de films polymères bicouches en polyamide/polyaniline. La polyaniline (PANI) est polymérisée à la surface de la matrice polyamide (PA) lui conférant un caractère conducteur. La combinaison des propriétés des deux matériaux permet leur utilisation dans des domaines très variés.

Différentes concentrations d'aniline ont été polymérisées dans les films donnant des concentrations proportionnelles en PANI. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les liaisons présentes dans les films et détecter d'éventuelles interactions. La caractérisation optique des échantillons a été faite par la technique de la spectrophotométrie UV-visible. Aucun changement remarquable n'a été décelé sur les spectres IR après polymérisation de l'aniline, les films bicouches arborent le même spectre que le film vierge. La concentration de PANI n'a aucun effet sur les bandes d'absorption et aucune interaction n'a été détectée entre les deux polymères. La caractérisation optique a montré l'existence de deux zones d'absorption, dont l'une dans le proche infra-rouge. Le gap optique des films tend à diminuer en fonction de la concentration croissante de PANI d'où leur utilisation potentielle dans les dispositifs photovoltaïques.

Mots-clés: polymère, polyamide, polyaniline, propriétés optiques

Abstract

The present work deals with the characterization of polymer layered films of polyamide/polyaniline. The polyaniline (PANI) is polymerized in the sub-surface of the polyamide (PA) matrix conferring it a conductive character. The combination of the properties of the two materials allows their use in varied domains. Various concentrations of aniline were polymerized in the films giving proportional concentrations in PANI. The infrared spectroscopy was used to identify the present molecules in the films and detect possible interactions. The optical characterization of the samples was performed by the technique of the UV-visible spectrophotometry. No remarkable change was revealed on IR spectra after polymerization of the aniline. The layered films exhibit the same spectra as the virgin one. The concentration of PANI has no effect on the bands of absorption and no interaction was detected between the two polymers. The optical characterization showed the existence of two zones of absorption, with one of them in the near infrared. The optical gap of the films has been shown to decrease according to the increasing concentration of PANI. These results suggest their potential use in the photovoltaic devices.

Key words: polymer, polyamide, polyaniline, optical properties

ملخص

في هذا العمل تمت دراسة شرائح مكونة من طبقتين مختلفتين من البوليمير: مادة البولي أميد (PA) و مادة البولي أنلين. تم بلمرة الأنلين على سطح عينات البولي أميد مكونة طبقة ناقلة. دمج خصائص المادتين يمكن من استعمال المنتج في ميادين مختلفة.

تم بلمرة تركيزات متزايدة من الانيلين داخل عينات البولي أميد معطية تركيزات متناسبة على من البولي أنلين. وقد تم تشخيص العينات بواسطة تقنية الأشعة تحت الحمراء لتحديد الروابط المتواجدة. كما تم تشخيص الخصائص الضوئية باستعمال تقنية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية. لم تبرز الدراسة أي تغيير على طيف الأشعة الحمراء للبولي أميد بعد بلمرة الأنلين. كل العينات أبدت أطياف مشابهة لطيف البولي أميد كما أن تركيز البولي أنلين لم يبدي أي تأثير على حزم الإمتصاص ولم تلاحظ أية حزمة جديدة تدل على تفاعل البولي أميد مع البولي أنلين. تشخيص الخصائص الضوئية بتقنية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية اظهر وجود منطقتي امتصاص إحداها في منطقة الأشعة الحمراء القريبة. لقد تبين أن الفجوة الضوئية للعينات تتناقص حسب زيادة تركيز البولي أنلين . مما يسمح باستعمالها استخداما في الأجهزة الكهروضوئية.

كلمات البحث: البوليمر، مادة البولي أميد، بولي أنلين، الخصائص البصرية