

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées
Département de génie des procédés



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Raffinage et technologie des hydrocarbures
Présenté Par :
Kaddouri Samail
Bahloul Mohammed Lamine

Thème

**Etude cinétique de la polymérisation oxydative
d'aniline complexe avec le cuivre et sous un sel
Dodécylsulfate anilinium par voie mécano chimique**

Soutenu publiquement

Le : 04 /05 /2015

Devant le jury :

M. Tabchouche Ahmed

Pr. Sakhri Lakhdare

Melle. Zoubiedi Chahinaz

Président

Examineur

Encadreur

UKM Ouargla

UKM Ouargla

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2014 /2015

REMERCIEMENTS

*En premier lieu , nous tenons à remercier Dieu , notre
créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir
ce travail .*

*Nous tenons à remercier Melle .zoubiedi
notre promoteur pour son grand soutien et ses
Conseils considérables.*

*Nous remercions également tous les professeurs du
Département de génie de procédés.*

*Nous remercions également tous laboratoire
Des gène de procédé (El'oued, Ouargla)*

*Et le directeur de laboratoire microscopie électronique à balayage
de l'UMMTD*

*Que toute personne ayant participé de près ou de loin à
la réalisation
de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements.*

...Kaddourismail ...

... Bahloul Medlamine ...

Dédicace

Je dédie ce travail :

Celui qui n'a cessé de m'aider avec son indéfectible soutien :

Mon cher père celle qui a été bougie allumant vers la réussite :

Amal très chère mère.

A tous mes oncles.

A Mes frères : Abderazzak et abdeassalame.

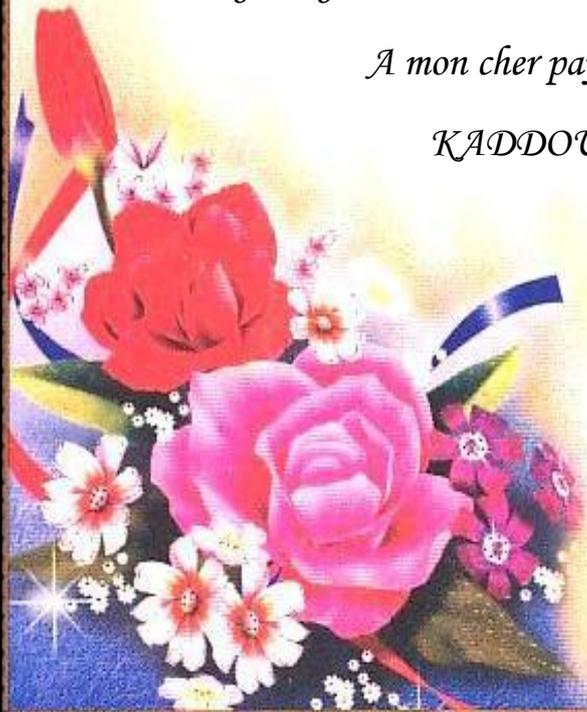
A Toutes mes sœurs.

A Tous mes amis, MANANE Taher, BASSOU Ayoub,

GOUGUI abdelmoumen, ABOUDA alaaddine

A mon cher pays « l'Algérie ».

KADDOURI Smail



Dédicace

Je dédie ce travail :

*Celui qui n'a cessé de m'aider avec son indéfectible soutien :
mon cher père celle qui a été la bougie allumant vers la réussite :*

Amal très chère mère .

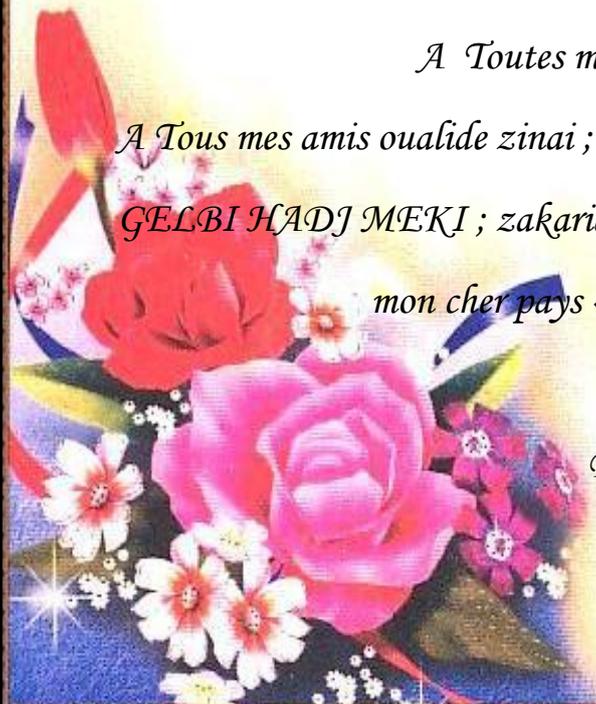
A tous mes oncles.

*A Mes frères : fatah, mohammed tahar , mohammed lazhar,
saïfddine , toufik , brahime et Mostafa*

A Toutes mes sœurs.

*A Tous mes amis oualide zinai ; Aïmene Saouli , aïssa zennou
GELBI HADJ MEKI ; zakaria hanouna ; oussama kabasse
mon cher pays « l' Algérie ».*

Bahloul mohammed lamine



Liste des abréviations

PC : Polymère conducteur

PA: Polyaniline

SDS : Sodium n-Dodécylsulfate

APS: Ammonium peroxydisulfate

ADS: Dodécylsulfate anilinium

PCEI : polymère conducteur électronique intrinsèque

MEB : microscopie électronique à balayage

LEB : eucoéméraldine

EB : éméraldine base

ES: sel d'éméraldine

CSA : l'acide camphre sulfonique

NMP: (N-méthyle-2-pyrrolidone)

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

UV : ultra-violet

VIS : visible

KBr : Bromure de potassium

Liste des figures

- Figure I.1 : Structure générale de la polyaniline
- Figure I.2 : Différentes formes de la polyaniline base
- Figure I.3 : Structure de la polyaniline
- Figure I.4 : Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine)
- Figure I.5 : Formation du cation radical de l'aniline.
- Figure I.6 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.
- Figure I.7: Couplage de deux cations radicaux
- Figure I.8 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.
- Figure I.9 : Oxydation de la forme l'eucoéméraldine.
- Figure I.10 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x=0,5$).
- Figure II.1 : Spectre UV - visible du PANI-EB dans le CSA
- Figure II.2 : Spectre UV - visible (a) le sel d'éméraldine (ES), (b) du Leucoemeraldine
- Figure II.3 : Spectres infrarouges (a) du PANI-EB et (b) du PANI-CSA
- Figure III.1 : Dodécylsulfate d'anilinium (ADS)
- Figure III.2 : L'aniline complexée par sulfate de cuivre
- Figure III.3 : Variation l'absorbance d'aniline en fonction de la concentration d'aniline
- Figure III.4 : Variation de la température en fonction du temps de la cinétique de polymérisation d'aniline par voie mécano-chimique (ADS+APS).
- Figure III.5 : Variation du pH de suspensions aqueuses préparées de solide réactionnel prélevé au cours du broyage de (ADS et APS)
- Figure III.6 : Mélange de Dodécylsulfate d'anilinium et de peroxydisulfate d'ammonium avant et après un hour
- Figure III.7 : Variation de la coloration de la suspension obtenue (ADS et APS).
- Figure III.8 : Variation d'absorbance d'aniline en fonction de temps(sel d'anilinium)
- Figure III.9 : Variation de la concentration d'aniline qui consommé en fonction de temps.
- Figure III.10 : Variation de la température du sulfate d'aluminium en fonction du temps de la cinétique de polymérisation d'aniline par voie mécano-chimique .

- Figure III. 11 : Variation du pH de suspensions aqueuse fonction du temps au cours de broyage.
- Figure III. 12 : Variation de la coloration de la suspension obtenue (sulfate d'anilinium+APS).
- Figure III.13 : Variation d'absorbance d'aniline en fonction de temps
- Figure III.14 : Variation de concentration d'aniline qui consommé en fonction de temps
- Figure III.15 : Image MEB(polyaniline –ADS)
- Figure III.16 :Image MEB(polyaniline –Sulfate de cuivre) face gris
- Figure III.17:Image MEB(polyaniline –Sulfate de cuivre) face noire

Liste des tableaux

- Tableau I.1 : Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée
- Tableau III.1 : matériel et réactive

Résumé

La polyaniline est un polymère conducteur intrinsèque, elle est préparé par l'oxydation chimique, à l'aide de peroxydisulfate anilinium de quelques composés solides contenant des dérivés de l'aniline, dans la condition mécano-chimique, c'est -à-dire par broyage mécanique.

Les dérivés solides de l'aniline étaient des Dodécylsulfate anilinium et des complexes de cuivre préparés au laboratoire.

Nous allons faire une étude cinétique de polyaniline, dans cette étude nous allons mesurer le PH et la température d'oxydation, puis analyse la polyaniline par spectre-UV et à la fin connaissance la caractéristique morphologie de ce polymère par microscopie électronique à balayage.

Mots clés : polyaniline, microscopie électronique à balayage, polymère conducteur intrinsèque, mécano-chimique, caractéristique morphologie.

ملخص

بولي أنلين هو بوليمر موصل جوهري، يتم إعداده عن طريق الأكسدة الكيميائية، وذلك باستخدام بيروكسيدسولفات الأمونيوم، والمركبات التي تحتوي على بعض مشتقات الأنيلين الصلبة في الحالة الميكانيكية الكيميائية ، بمعنى ميكانيكية طحن .

ومشتقات الأنيلين الصلبة المحتوة في دوديسيلفات انيلينيوم والمجمعات كبريتات النحاس التي اعدت في المختبر. ونقوم بإنجاز الدراسة الحركية لبولي أنلين وفي هذه الدراسة نقوم بقياسات مختلفة (درجة الحموضة، درجة حرارة الأكسدة ثم الأشعة فوق البنفسجية) واخيرا معرفة خصائص المركبات الاختبار و مورفولوجيا عن طريق فحص المجهر الإلكتروني التوصيل الكهربائي.

الكلمات الافتتاحية: بولي أنلين; الأكسدة الكيميائية; ميكانيكية طحن .

Abstract

Polyaniline is a polymer intrinsic conductor; it prepared by chemical oxidation, using peroxydisulfate anilinium some solid compounds containing aniline derivatives in the chemical mechanical condition, that is to say, by mechanical grinding .

The solid aniline derivatives were anilinium dodecyl sulfate and copper complexes prepared in the laboratory.

We did a kinetic study of polyaniline; in this study we have measure the pH, the oxidation temperature and analysis polyaniline by UV spectrum at the end the knowledge characteristic morphology of this polymer by scanning electron microscopy.

Keywords: chemical oxidation; polyaniline; UV-visible spectrum; characteristic morphology

Sommaire

Liste des abréviations

Liste de figure

Introduction générale

01

Chapitre I : généralité sur le polymère conducteur

I.1 Les polymères conducteurs

03

I.2 Polyaniline

05

I.2.1 Historique de polyaniline

05

I.2.2 Différentes formes de la polyaniline

06

I.2.3 Polyaniline conductrice

08

I.2.4 La structure de polyaniline

08

I.3 Les Synthèses de polyaniline

08

I.3.1 Synthèse par voie chimique

09

I.3.1.1 En solution

09

I.3.1.2 Sans solution

09

I.3.2 Synthèse par voie électrochimique

10

I.3.3 La polymérisation par plasma

10

I.3.3.1 Définition d'un plasma

11

I.4 Mécanisme de la polymérisation de l'aniline

11

Chapitre II : caractéristique de la polyaniline

II .1 Caractérisation de la polyaniline

14

II .1.1 Caractérisation spectroscopique de la polyaniline

14

II .1.1.1 Spectroscopie UV – visible

14

II .1.1.2 Spectroscopie infrarouge

17

II.2 Les applications de la polyaniline

19

Chapitre III : étude cinétique et caractéristique de polyaniline par voie mécano-chimique

III.1. Introduction

22

III.2. Partie expérimentale

22

III.2.1. Matériels et réactifs

22

III.2.2. Préparation du sel anilinium et du complexe d'anilinium :

23

A). Dodécylsulfate d'anilinium (ADS)

23

b). Complexe de cuivre d'aniline

23

III.2.3. Etude cinétique de la polymérisation par voie mécano-chimique

24

A) Par pH-mètre

24

B) Par UV-Visible

25

- Courbe d'étalonnage

25

- Mesure des absorbances des solutions prélevée	26
III.2.4.Caractérisation morphologique microscopie électronique à balayage (MEB)	27
III.3. Résultats et discussion	28
III.3.1. Oxydation chimique d'aniline	28
III.3.2.cinétique de la réaction par voie mécano-chimique	29
- Variation de la concentration d'aniline associée dans le sel ADS au cours du broyage	29
- Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réactionnel solide.	30
- Variation de la quantité d'aniline	31
Aniline complexe du cuivre	32
• Variation de la température de la solution aqueuse du mélange réactionnel (aniline complexe par sulfate de cuivre + APS).	32
• Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réactionnel (aniline complexe par sulfate de cuivre + APS).	33
• Variation de la quantité d'aniline	34
III.3.3.Morphologie des PAni produites	36
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction générale

La polyaniline fait partie de la famille des polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) [4]. Les technologies actuelles sont toujours à l'affût de nouveaux matériaux polymère de plus en plus performants parmi ces matériaux, le développement des polymères conducteurs est, depuis quelque décennies, l'une des premières préoccupations des chercheurs. En effet, leurs propriétés électroniques intéressent nouvelles applications technologiques [5].

La polyaniline est facilement préparée par la polymérisation de la monomère aniline. Cette polymérisation résulte d'une oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline en solution en milieux aqueux ou organiques [6].

La polyaniline a été préparée par oxydation chimique, à l'aide de peroxydisulfate d'ammonium, de quelques composés solides contenant des dérivés de l'aniline, dans des conditions de mécano-chimie, c'est-à-dire par broyage mécanique.

La préparation de la polyaniline selon un procédé de mécano-chimie a déjà été décrite dans la littérature [10] [11] [12] [4].

Les domaines d'application de la polyaniline sont particulièrement variés :

Dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium, piles commercialisées) la protection des métaux contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates), afficheurs électro chromes (écrans plats, diodes) [7].

La synthèse de la polyaniline s'effectue généralement par différentes méthodes ; par oxydation chimique solution ou en utilisant des oxydants chimiques violents tel que le chromate de potassium (K_2CrO_4)/aniline, le trichlorure de fer ($FeCl_3$)/Aniline et le plus souvent le persulfate d'ammonium (APS) ou par voie électrochimique où l'agent oxydant est le courant ; généralement, on utilise une cellule qui se compose par trois électrodes : une électrode de travail (ET) sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant et plusieurs types de contre-électrodes ont été utilisés: une électrode de graphite ou de platine [7].

La réalisation de réactions chimiques sans solvant relève de ce même concept. Afin de réaliser une réaction sans solvant avec des réactifs solides, il est nécessaire de mettre en œuvre une énergie mécanique d'activation sous une forme concrète de broyage.

Introduction générale

Le broyage permet en effet d'augmenter la surface de contact des réactifs et donc de favoriser le déroulement cinétique de la réaction [6].

Dans ce rapport nous allons étudier la cinétique d'oxydation de l'aniline par le peroxydisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS) à l'état solide ou l'aniline associée dans un complexe du métal. De ce fait notre problématique est la suivante :

Quelles sont les avantages et les inconvénients de la méthode mécano- chimique ?

Notre travail de recherche est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, dans laquelle nous donnons la généralité sur les polymères conducteurs, la polyaniline, la structure de la polyaniline, et la synthèse de cette polymère, le deuxième chapitre est consacré aussi que les caractéristiques de polyaniline et le troisième chapitre utilisant l'étude expérimentales et Finalement le travail a été clôturé par une conclusion générale.

Le travail a été réalisé dans le laboratoire génie des procédés pédagogique de *l'Université Kasdi Merbah Ouargla*, Laboratoire de recherche génie des procédés de *l'Université Hama Lakhdar EL 'oued* et l'analyse microscopie électronique à balayage au niveau du centre d'analyse de *l'Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou*.

Chapitre I : étude bibliographique

I.1. Les polymère conducteur

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas.

Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp)(Figure .1) [1].

Famille	Nom	Structure
Aromatique hétérocyclique	Polypyrrole (PPy)	
	Poly(N-pyrrole substitué) (R=alkyl, aryl)	
	Polythiophene (PTh)	
	Polysélénoéphène (X=Se) Polyfurane (X=O)	
	Poly(thiéo[3,2-b]pyrrole)	
	Polypyridine	
Aromatique hétéroatome	Polyaniline (PANi)	
	Poly(N-aniline substituée) (R=alkyl, alkyloxy)	
	Poly(phénylènesulfide) (PPS)	
	Poly(diphénylamine)	

Tableau .I.1: Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée [5]

I.2.Polyaniline

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique [6].

Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide. En 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte et le développement des « polymères conducteurs ». Parmi ces polymères, la polyaniline (PANI) est la plus populaire grâce à la modicité et la disponibilité facile des matières premières, la facilité de synthèse, sa bonne stabilité à l'environnement et sa haute conductivité électrique [6].

I.3.Historique de polyaniline

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANi) de Runge datent des années 1830. Quelques années plus tard, Fritzsche a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la PANi le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de Green et al. Déterminent la terminologie actuelle de la PANi et de ses différents états d'oxydation.

Mais l'élan sur les études de la PANi a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANi, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches. Depuis 1985 et les travaux de MacDiarmid et al. La PANi est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis à vis de l'environnement extérieur.

Au cours du développement de la PANi, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs grandes étapes :

Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes

Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble)

Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en œuvre[7].

I.4. Différentes formes de la polyaniline :

La polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères, dont la formule est donnée dans la Figure .1.

Cette famille des polymères est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, d'un monomère appelé « aniline » [3].

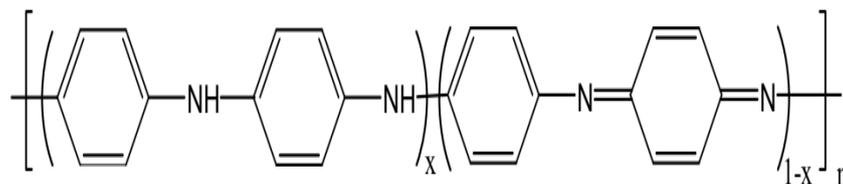


Fig. I.1:Structure générale de la polyaniline

Le terme x désigne le degré d'oxydation du Matériau A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres.

Ici, nous aborderons d'une part, les différentes formes de la polyaniline et d'autre part, les différences (structure chimique, propriétés physiques et chimiques) entre ces différentes formes [3].

I.4.1.Polyaniline isolantes : formes bases

Trois principales formes de la polyaniline peuvent être distinguées en fonction de leur degré d'oxydation (Figure 2).

Ces formes ont une conductivité inférieure à 5-10 S/cm, ce sont toutes des formes isolantes. Toutes ces formes présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles :

L'eucoéméraldine **(a)** entièrement réduite et la pernigraniline **(c)** entièrement oxydée sont instables aux conditions ambiantes.

L'eucoéméraldine sous forme de poudre blanche est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine **(b)**. La pernigraniline sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline, est composée d'unités oxydées. L'éméraldine base poudre de couleur bleu foncé correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline.

Celle-ci est stable et peut être stockée pendant longtemps (plusieurs mois) sans modification de sa structure chimique. L'éméraldine base est la forme la plus étudiée de la polyaniline.

Contrairement à la forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine base est soluble dans plusieurs Solvants.[3]

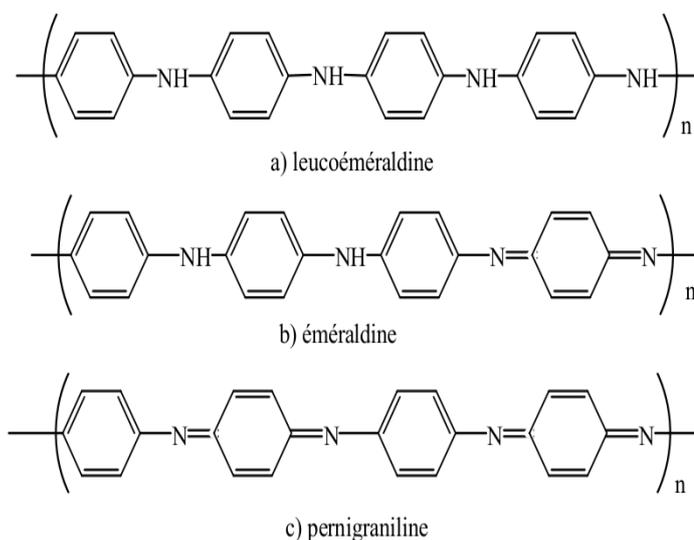


Fig. I.2: Différentes formes de la polyaniline base

I.4.2. Polyaniline conductrice

La forme conductrice de la polyaniline, ou sel de polyéméraldine, est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation (dopage). Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm.

Cette forme présente un intérêt considérable dans la détection d'ammoniac. Toutefois, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, la forme conductrice de polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards de microfabrication.

I.5. Structure de polyaniline

La polyaniline est un poly (cycle aromatique) comportant des cycles benzéniques reliés entre eux dans la position para par des atomes d'azote (structure idéale) [8].

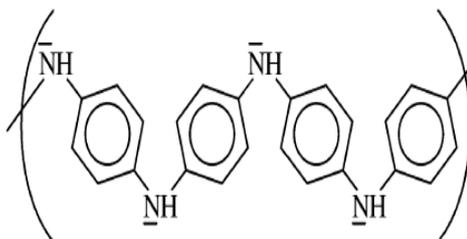


Fig.I.3:la Structure de la polyaniline

I.6. Différentes méthodes de synthèse de la polyaniline :

La polyaniline éméraldine base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute (C₆H₅NH₂), dans un milieu aqueux.

On peut aussi avoir recourt à la polymérisation enzymatique, la polymérisation en émulsion ou bien la polymérisation homogène.

Elle peut aussi être synthétisée par voie solide. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée par un procédé mécano-chimique exempt de solvant en broyant le sel d'aniline avec l'oxydant.

Une troisième méthode de synthèse concerne le recours à la voie électrochimique. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par LeThéby[13]. la polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère.

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, la déposition du polymère in-situ se fait sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité du contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge passée. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film. Cependant, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode (limitant son usage à l'échelle industrielle). C'est pourquoi, nous nous intéresserons plutôt à la polyaniline issue de la polymérisation par voie chimique. Nous présenterons notamment les travaux de recherche s'y rapportant et les défis encore à relever pour la maîtrise de la synthèse, du dopage et de la mise en œuvre de films de polyaniline[2].

I.6.1. Synthèse par voie chimique :

1) En solution :

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, en particulier acide sulfurique ou acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2[9].

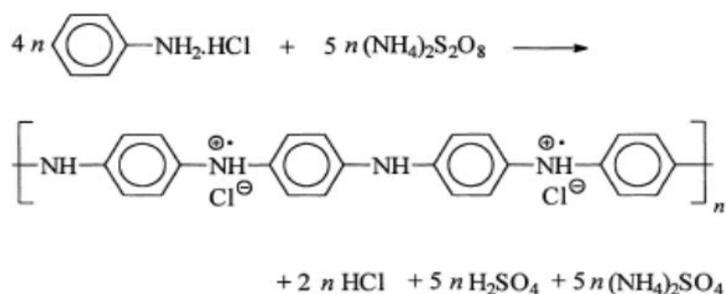


Fig. I.4 : Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide).

2) Sans solution

La synthèse de polyaniline sans solvant a été réalisée par mécano-chimie. Le principe consistait à broyer un solide contenant de l'aniline en présence de l'oxydant APS, à la température ambiante.[9]

I.6.2. Synthèse par voie électrochimique

La méthode consiste en l'oxydation anodique de l'aniline sur électrode métallique inerte (type platine), à potentiel ou intensité contrôlé.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes: une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant. Plusieurs types de contre-électrodes ont été utilisés: une électrode de graphite ou de platine a des surfaces d'ordre de mm^2 pour les différentes études en voltamètre cyclique. L'électrode sur capacitive de graphite (CE), peut stocker une grande quantité d'électricité pour les tests de voltamètre cyclique. L'utilisation de ces dernières électrodes permet de limiter la variation en potentiel de la contre-électrode et d'éviter ainsi la dégradation de l'électrolyte sur ces électrodes [6].

La synthèse électrochimique de la Polyaniline se fait par l'oxydation de l'aniline en milieu aqueux acide et/ou organique-aqueux. L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb, carbone vitreux (Cv)... à courant constante, à température ambiante[6].

I.6.3. La polymérisation par plasma

La polymérisation par plasma consiste à utiliser le mode continu et pulsé comme méthode principale pour synthèse la polyaniline et les poly (3-fluoroanilines) en vue d'une application capteur. Cette technique originale implique .ainsi, le plasma sera tout d'abord défini puis les mécanismes à l'origine de la formation d'un polymère plasma seront détaillés [1].

I.6.3.1 Définition d'un plasma

Le terme « plasma » a été utilisé la première fois par le physicien Irving Langmuir en 1928 pour décrire le comportement de gaz soumis à une décharge électrique par analogie au plasma sanguin. Le plasma, appelé aussi le quatrième état de matière, est un gaz partiellement ionisé mais macroscopiquement neutre, constitué d'espèces chimiques neutres (atomes, molécules ou fragments de molécules, radicaux), chargées (ions et électrons) ou excitées dont la désexcitation peut donner lieu à l'émission de photons (UV-visible –IR).

Ainsi, le plasma est un milieu gazeux conducteur ; alors que dans des conditions usuelles, un gaz ne permet pas la conduction de l'électricité. Le plasma constitue plus de 99 % de la matière dans l'univers connu. On rencontre des plasmas naturels tels que les aurores boréales, les étoiles, les éclairs. Mais, le plasma peut aussi être généré artificiellement en laboratoire et en industrie [1].

I.7. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure I.5).

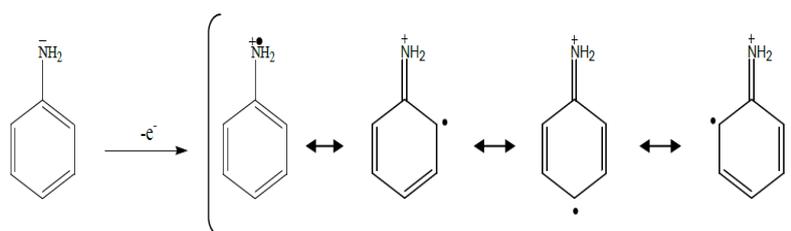


Fig.I.5. Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I.6).
- ou le couplage de deux cations radicaux (Figure I.7) [3].

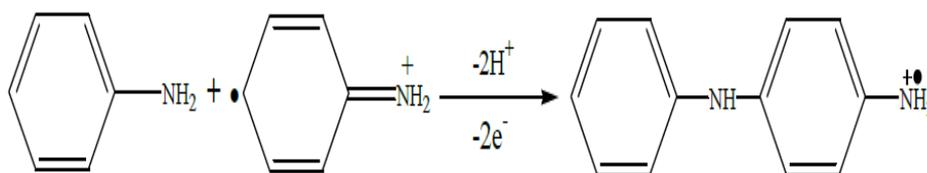


Fig.I.6 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

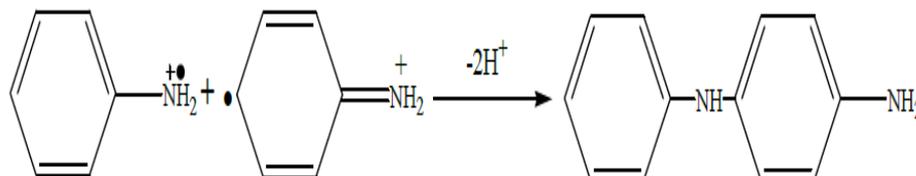


Fig. I.7 : Couplage de deux cations radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de Propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure I.8) [3].

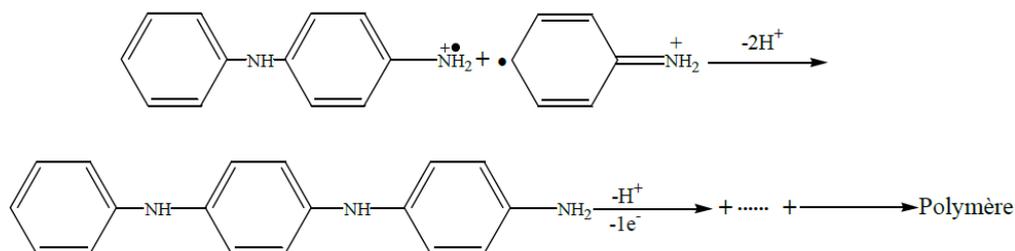


Fig.I.8 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (eucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline, comme schématiquement présenté Figure I.9 [3].

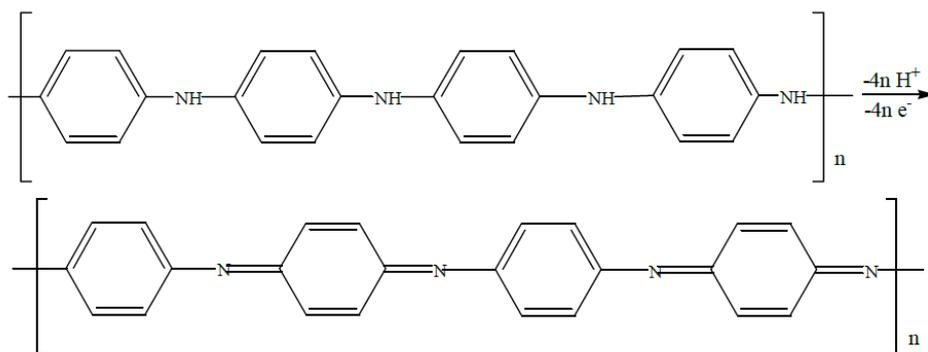


Fig. I.9 : Oxydation de la forme eucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (Éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxyde- réduction du monomère (Figure I.10)

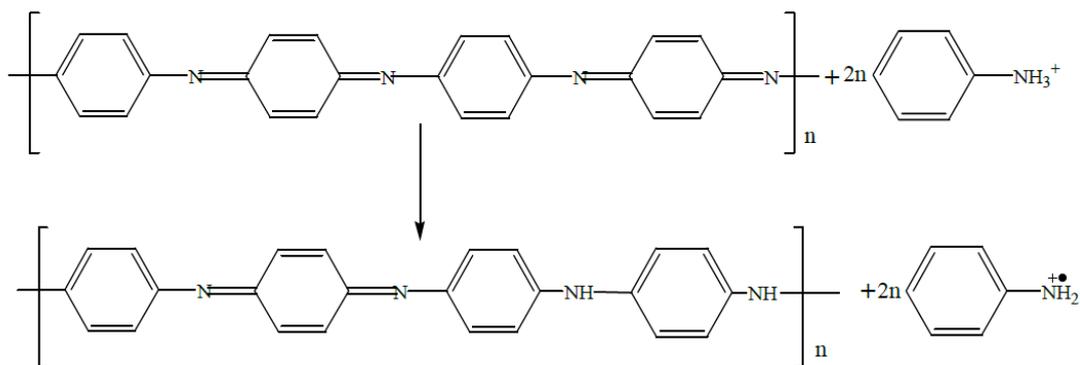


Fig. I.10 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x = 1$) à l'état semi-oxydé ($x = 0,5$).

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'éméraldine. Cette forme peut être transformée en forme base protonation dans une solution aqueuse d'ammoniac (NH_4OH) [3]

Chapitre II :

Caractérisation de la polyaniline

II .1. Caractérisation de la polyaniline :

II .1.1. Caractérisation spectroscopique de la polyaniline :

Dans cette partie, une analyse spectroscopique de la polyaniline est présentée. Une première identification de la polyaniline a été faite par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge.

La polyaniline est un polymère conjugué à une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons (π) sur la totalité de la chaîne). La structure de π -conjugués ayant généralement des bandes caractéristiques qu'on va explorer avec UV - visible et spectroscopie infrarouge. Les spectres d'absorption UV - visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre du type Shimadzu UV-1800 et les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin - Elmer modèle 1000 FTIR.

Le spectre UV - visible de chacune de ces formes est très différent. Tandis que le spectre de la forme émeraude base présente deux maxima d'absorption. Celui de la forme émeraude sel présente trois maxima d'absorption [1].

II .1.1.1. Spectroscopie UV – visible :

L'analyse UV-visible effectuée sur la polyaniline dissoute dans l'acide camphre sulfonique (CSA) ensuite dans le (N-méthyl 2 pyrrolidone) (NMP), montre la présence de la forme émeraude base du polymère synthétisé.

En effet, le spectre de la figure III-1 présente deux maxima d'absorption situés respectivement à 327 nm et 637 nm. Le maximum d'absorption est situé à 327 nm. Il est associé à la transition électronique ($\pi - \pi^*$), des électrons du système benzénoïde délocalisés sur les atomes d'azote des sites amine du polymère, tandis que la bande d'absorption à 637 nm est due à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) du système benzénoïde et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) du système quinoïde du polymère.

Lorsqu'on traite le PANI-EB avec un acide capable de protoner les sites imine du polymère, il y a formation de polirons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV -visible.

La figure II-1, montre la différence entre le spectre UV - visible du PANI-EB et celui de la polyanilineprotonée. Lors du dopage, on remarque que la bande d'absorption à 637 nm disparaît complètement et que l'intensité de la bande associée à la transition ($\pi - \pi^*$), située à 327 nm est déplacée considérablement, et ceci au profit de deux nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent à 350 et 820nm .

L'apparition de ces deux nouvelles bandes, accompagnées de la diminution de l'intensité de la bande à 327 nm, sont caractéristiques de la polyanilineprotonée.

Dans chacun descas, le spectre UV –visible du sel d'éméraldine (ES) présente trois maxima d'absorption(figure II-1).

Le premier maxima d'absorption, situé aux courtes longueurs d'onde (260 -300 nm) , est dû à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) du système benzénoïde .

L'épaulement situé entre 320 et 360 nm et la bande d'absorption située aux longueurs d'onde élevées (820 - 850 nm) sont tous deux associés à la présence localisée de poltrons sur la structure de la polyaniline [1].

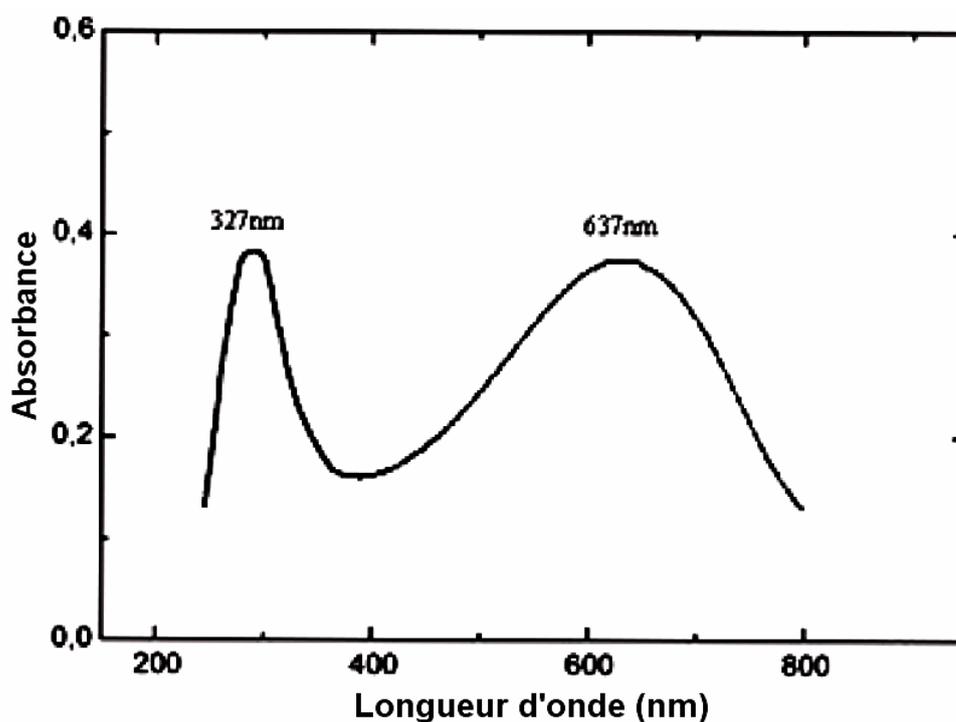


Figure II-1 : Spectre UV - visible du PANI-EB dans le CSA[1].

Plusieurs facteurs peuvent influencer la position des maxima d'absorption. Parmi ceux-ci, on note principalement le type de molécule utilisée pour doper le polymère, le taux de dopage, le type de solvant dans lequel le complexe est dissous, ainsi que la présence résiduelle de l'acide utilisé pour la protonation du polymère [1]

La spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des pics d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation .

La polyaniline dans sa forme totalement réduite (LEB), présente seulement une bande d'absorption à 360 nm assigné à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère.

La forme semi-oxydée (EB) montre une bande ($\pi - \pi^*$) similaire à 327 nm, et une seconde bande à 637 nm, attribuée à un transfert de charge local entre un cycle quinoïde et un cycle benzénique.

Le sel d'éméraldine (l'éméraldine base dopée) montre typiquement 3 bandes d'absorption :

la transition ($\pi - \pi^*$) à 280 nm, π -polar on à 340 nm et polaron- π^* à 835 nm.[1]

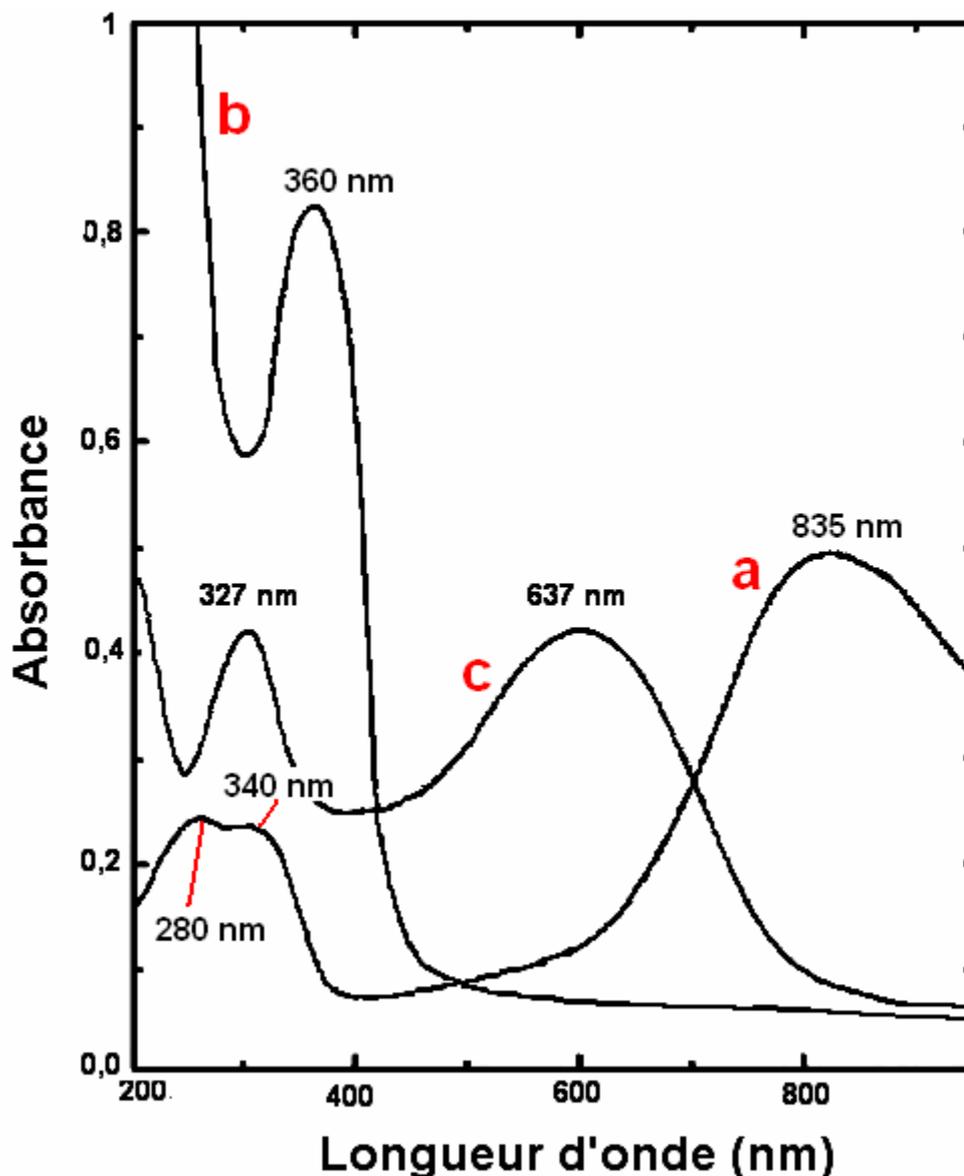


Figure II-2 : Spectre UV - visible (a) le sel d'éméraldine (ES), (b) du Eucoéméraldine(LEB) et (c) Eméraldine base (EB) dans le NMP[1].

II .1.1.2. Spectroscopie infrarouge :

Les mesures de la spectroscopie infrarouge ont été effectuées entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'analyse infrarouge est effectuée sur une pastille de la polyaniline pure (1 mg / 40 mg KBr). Ensuite elle est dissoute dans l'acide camphre sulfonique (CSA). Elle présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme éméraldine base (figure II-3).

D'abord, on note, entre 3100 et 3450 cm^{-1} , l'élongation 97 symétrique et asymétrique du groupement N-H. Ensuite, on observe deux bandes intenses et étroites situées à 1122 cm^{-1} ,

1495 et 1587 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement associées aux vibrations azote-système benzénoïde-azote (N–B–N) et azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) du polymère.

Ces bandes sont très importantes puisqu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline. Des bandes de moindre importance à 1315 et 1160 cm^{-1} sont dues à des vibrations de la liaison C–N dans des regroupements particuliers des systèmes benzénoïde et quinoïde. La figure II-3, montre le spectre infrarouge du PANI-EB et de la polyaniline dopée avec l'acide CSA. On note d'abord qu'après dopage, la bande entre 3100 et 3450 cm^{-1} associée à l'élongation N–H du PANI-EB disparaît. Il y a apparition d'une bande à 2930 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation C–H de l'acide complexé.

Ensuite, les vibrations (N–B–N) et (N=Q=N) à 1590 cm^{-1} sont dues à la liaison de l'azote entre les unités benzénoïde et les unités quinoïde [1].

On remarque un élargissement de ces bandes, un déplacement chimique (10 cm^{-1}) vers les plus hautes fréquences, ainsi qu'une diminution du rapport de l'intensité (N=Q=N) / (N–B–N).

De plus, on note que la bande d'absorption à 1122 cm^{-1} est associée à la vibration du poltron $\text{H}+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$. Cette bande indique le haut degré de délocalisation des électrons sur la structure du polyaniline, et confirme donc la protonation du polymère.

Les principaux pics d'absorption pour la polyaniline dopée avec l'acide camphre sulfonique sont en (cm^{-1}): 3378 (élongation NH_2), 3240 (élongation NH libre), 3164 (élongation NH associée), 2940 (élongation CH aromatique), 1500 (élongation des C=C dans les motifs quinone diimines), 1490 (élongation des C–C dans les motifs benzènes diamines), 1373, 1240, 1153, 1046, 953, 820 (déformation des liaisons N–H des amines secondaires), 830 (déformation des C–H hors du plan pour les cycles benzéniques substitués en position 1,4), 670.

Ces valeurs correspondent à celles décrites dans la littérature pour la PANI au stade émeraldine Base. Notamment la présence des pics à 1580 et 1490 cm^{-1} confirme la coexistence des motifs benzènes diamines et quinone diimines.

La complexation ionique entre la polyaniline et l'acide camphre sulfonique est démontrée principalement par l'apparition d'une bande de très faible intensité située entre 1000 et 1034 cm^{-1} , associée à la présence de la vibration (S=O) de l'acide camphre sulfonique (CSA).

Le comportement de cette bande est caractéristique d'un complexe à transfert de proton et permet de confirmer la complexation ionique entre la polyaniline chargée positivement et le contre-ion de l'acide camphre sulfonique chargé négativement.

De plus, on remarque la présence des vibrations d'élongation C-H à 2930 cm^{-1} provenant de la chaîne aliphatique du contre-ion de l'acide [1].

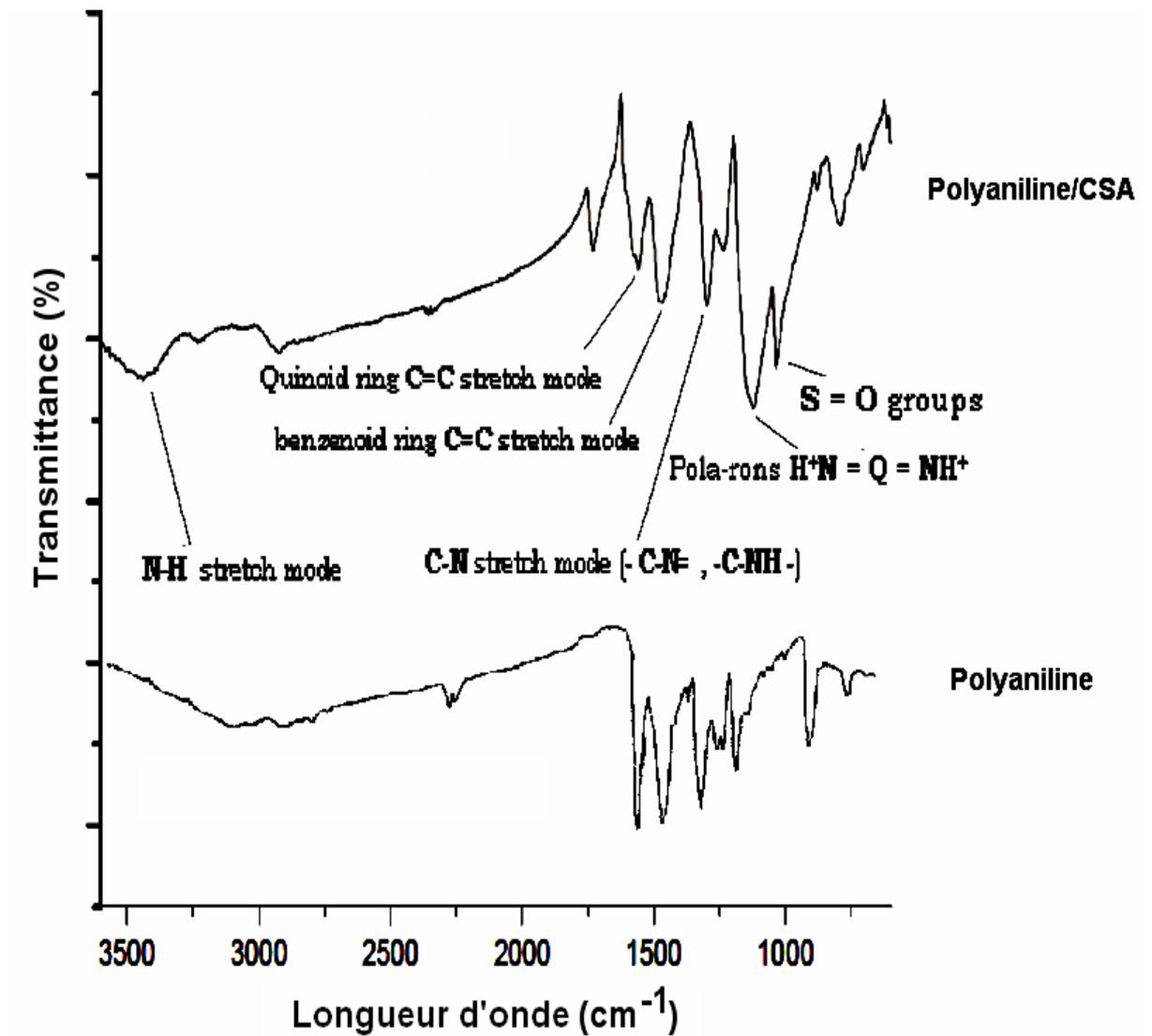


Figure II-3 : Spectres infrarouges (a) du PANI-EB et (b) du PANI-CSA [1].

II.2. Applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques. D'un point de vue 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.

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 PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques). 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 .ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte.

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[2].

De nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours. On peut citer :

- * Afficheur seléctrohromes (écrans plats, diodes) ;
- * Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) ;
- * Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) ;
- * Les transistors, spécialement les transistors à effet de champs, très utilisés dans les puces électroniques [3].

CHAPITRE III : Etude cinétique de polymérisation d'aniline

Par voie mécano-chimique et les caractéristiques

III.1. Introduction

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Matériels et réactifs

III.2.2. Préparation du sel anilinium et du complexe d'aniline par sulfate de cuivre :

A). Dodécylsulfate anilinium (ADS)

b).Complexe d'aniline par sulfate de cuivre

III.2.3. Etude cinétique de la polymérisation par voie mécano-chimique

A) Par pH-mètre

B) Par UV-Visible

- Courbe d'étalonnage

- Mesure des absorbances des solutions prélevée

III.2.4.Caractérisation morphologique microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Oxydation chimique d'aniline

III.3.2. Cinétique de la réaction par voie mécano-chimique

- Variation de la température de la solution aqueuse du mélange réactionnel (ADS +APS).
- Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réactionnel (ADS+APS).
- Variation de la concentration d'aniline associée dans le sel ADS au cours du broyage.

- ❖ Variation de la température de la solution aqueuse du mélange réactionnel (aniline complexe par sulfate de cuivre + APS).
- ❖ Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réactionnel (aniline complexe par sulfate de cuivre + APS).
- ❖ Variation de la concentration d'aniline associée dans le (complexe d'aniline par sulfate de cuivre + APS) au cours du broyage.

III.3.3.Morphologie des PANi produites

II.1. Introduction

La polyaniline est facilement préparée par la polymérisation de la monomère aniline.

Cette polymérisation résulte d'une oxydation chimique de l'aniline en solution en milieu aqueux ou organiques.

La synthèse de polyaniline sans solvant a été réalisée par mécano-chimie. Le principe consistait à broyer un solide contenant de l'aniline en présence de l'oxydant APS.

La préparation de la polyaniline selon un procédé de mécano-chimie a été déjà étudiée par [Craner et al, 2005].

Étude cinétique de polymérisation d'aniline dans la conduction mécano-chimique a été par PH, la conductivité et la coloration.

Dans notre travail, nous allons faire une étude cinétique de polymérisation d'aniline par UV-visible (consommation d'aniline) et connaître la morphologie de ce polymère dans la même conduction.

III.2.1. Matériels et réactifs

Tableau.1 : Matériel et Réactif.

Matériel	Réactif
Mortier	Aniline ($C_6H_5NH_2$; $M= 93 \text{ g.mol}^{-1}$; Aldrich; 99 %; $d= 1,02$)
PH mètre	Sodium n-Dodécylsulfate (SDS) ($C_{12}H_{25}SO_4Na$; $M= 288,38 \text{ g.mol}^{-1}$; AlfaAesar; 99%)
Appareil UV-visible /type UV-1800/shimadzu	Ammonium peroxydisulfate (APS) ($H_8N_2O_8S_2$; $M=228,2 \text{ g.mol}^{-1}$; Acros ; 98%)
Appareil MEB /type PHILIPS ESEM XL30	Acidesulfurique (H_2SO_4 ; $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$; Fluka; 96 %)
	Ethanol (C_2H_5OH ; $M= 46 \text{ g.mol}^{-1}$)
	Acetone (C_3H_6O , $M= 58 \text{ g.mol}^{-1}$)

III.2.2. Préparation du sel anilinium et d'aniline complexe par sulfate de cuivre

III.2.2.1. Dodécylsulfate d'anilinium (ADS)

Ce composé a été préparé de la manière suivante : 14,40 g de Dodécylsulfate de sodium (SDS ; 50 mmol) ont été dissous dans 50ml d'eau et 50ml d'acétone, puis 8,24 g d'aniline ont été ajoutés sous agitation magnétique.

Le précipité blanc de Dodécylsulfate d'anilinium (PhNH^{3+} , DS^-) a été filtré puis Recristallisé dans un mélange eau /acétone (50%/50%).

Masse obtenue : 16,8g.

$$\text{Re(ADS)} = \frac{m \text{ exp(ADS)}}{m \text{ théo(ADS)}} * 100 = 27\%$$



Fig.III. 1: La poudre de Dodécylsulfate d'anilinium (ADS) préparée

III.2.2.2. Aniline complexe par sulfate de cuivre

Ce composé a été préparé de la manière suivante : 10.36g de Sulfate de cuivre ont été dissous dans 50ml d'eau et 50ml éthanol, puis 10.36 g d'aniline ont été ajoutés sous agitation magnétique.

Le précipité verre de complexé ((phNH₃⁺)₂; SO₄⁻²) , a été filtré puis recristallisé dans un solution eau /éthanol (50%/50%).

Masse obtenue : 10.38 g.

$$\text{Re}_{(\text{phNH}_3^+)_2; \text{SO}_4 - 2)} = \frac{m_{\text{exp}}_{(\text{phNH}_3^+)_2; \text{SO}_4 - 2}}{m_{\text{théo}}_{(\text{phNH}_3^+)_2; \text{SO}_4 - 2}} * 100 = 30 \%$$

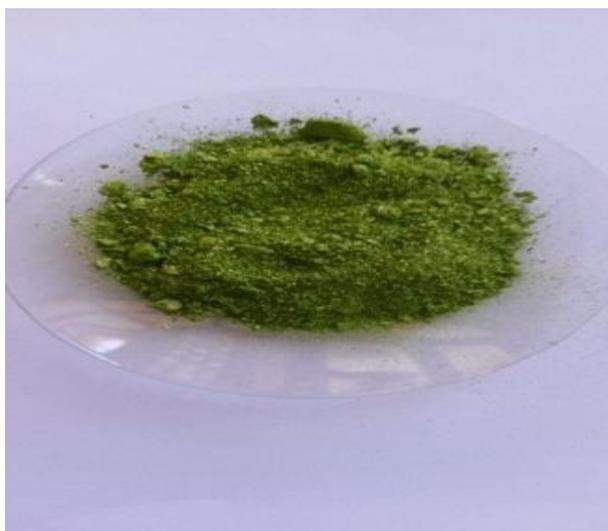


Fig.III.2:La poudre verte de l'aniline complexée par le sulfate de cuivre

III.2.3. Etude cinétique de la polymérisation par voie mécano-chimique

III.2.3.1.Par pH-mètre

Pour faire une étude cinétique, nous devons préparer des quantités connues de solides contenant un dérivé de l'aniline (complexe) ou Dodécylsulfate d'anilinium et de Peroxydisulfate d'ammonium ont été préalablement broyées séparément puis mises en contact dans un mortier. Le temps t = 0 était pris au début du broyage du mélange,

Un intervalle régulier estimé de trois minutes, une masse précise du mélange 0,05 g était prélevée et placée dans 20 ml de solvant (solvant organique ou l'eau distille).

Cette suspension était ensuite soumise à une agitation ultrasonore pendant quelque minute (temps de solubilisation de prélèvement) .

Pour bien réussir notre étude cinétique ; nous avons utilisé deux méthodes différentes. La première méthode consiste à faire un mélange des suspensions aqueuses afin de mesurer la température et le PH de suspensions.

Le pH ou la température des suspensions aqueuses étaient ensuite mesurés en utilisant respectivement une électrode de verre et un pH mètre.

III.3.3.Par UV-Visible

La spectroscopie UV-VIS permet d'obtenir des renseignements sur la structure électroniques de polymérisation. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre.

Pour faire un analyse de polyaniline dans la spectroscopie UV-visible, nous allons dissoudre l'échantillon dans le milieu acide ou basique (dans ce travail nous avons choisi un milieu acide, H₂SO₄, 0.1N)

On dissous une petite quantité de prélèvement (échantillon) dans le milieu acide, filtre les suspensions obtenues (filtres plissés), puis faire passer " le filtrat " sur le spectrophotomètre UV/vis Lamarque : UV-1800/shimadzu, UV-VIS, entre 200 et 900 nm.

A) Courbe étalonnage

Pour étudié la consommation d'aniline par UV-visible dans le condition mécano-chimique, nous allons préparer un solution mère(quantité connut d' aniline+H₂SO₄dilué dans 250ml d'eau).

Après avoir préparé la solution mère, nous avons pris 4ml de ce solution comme étalonnage, de spectres UV –visible, après pénètre cette volume dans ce appareil, nous obtenons une concentration initial d'aniline C₀, après cette expérience on réduit 2ml de V₀, ensuite on ajoute 2ml de l'eau.

Nous répétons l'opération à plusieurs reprises, et à la fin nous avons obtenus une courbe d'étalonnage (Abs=f (c)) figure III. 3.

Pour obtenir la concentration d'aniline à l'absorbance Dodécylsulfate d'anilinium ou l'aniline complexe, en $\lambda_{\max}=254\text{nm}$.

Nous allons lire la concentration d'aniline en partant de l'absorbance tout en prenant en compte le temps de prélèvement.

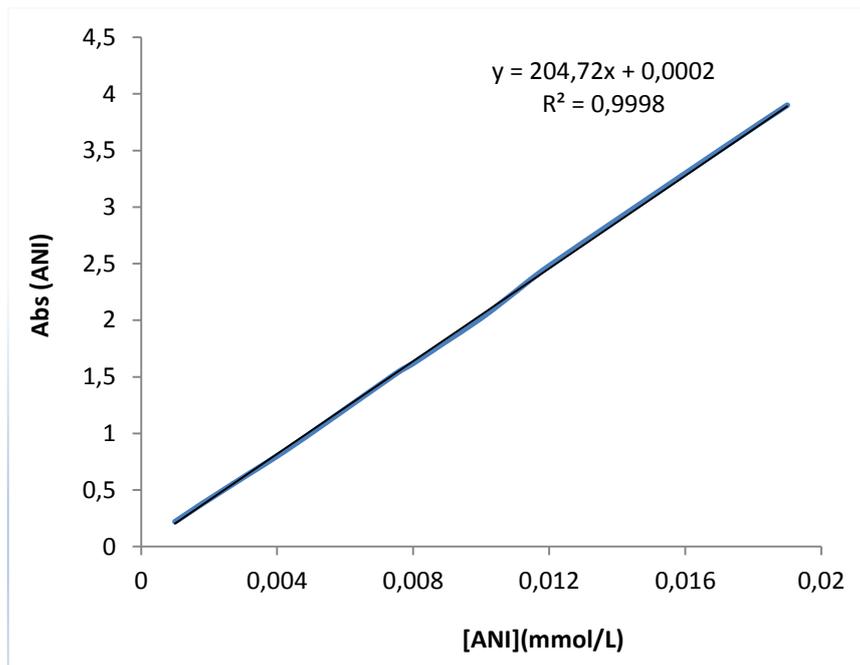


Fig.III. 3 : Variation l'absorbance d'aniline en fonction de la concentration d'aniline à λ_{\max} 254 nm

B) Mesure d'absorbances des solutions prélevée

L'étude cinétique de la polyaniline à partir de mélange (ADS+ APS) ou (aniline complexe+ APS), dans milieu acide, sont effectués généralement par cours de broyage de mélange et pour chaque 3 min, nous avons pris une quantité connut du mélange (0.05g),et dissoute ce prélèvement dans 20mL de milieu acide,

Nous faisons aussi une agitation et filtration des suspensions. Enfin nous prenons cette suspension pour faire une analyse spectrométrie UV-Visible (absorbances des mélanges prélevée (Abs)).

A la fin nous répétons l'expérience à plusieurs reprises.

III.2.4. Caractérisation morphologique microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractéristiques morphologies (MEB), permis d'observer la morphologie des échantillons traités .Elle offre aussi la possibilité d'observation en images résultant des électrons secondaires (contraste topographique) ou des électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

L'appareil utilisé est de type PHILIPSE ESEM XL 30 à filament de tungstène ; il est couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie EDSX.

Les observations ont été effectuées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyse (CMEBA) de laboratoire microscopie électronique à balayage d'Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Oxydation chimique d'aniline

La polymérisation de l'aniline par voie chimique est une réaction très étudiée dans les dernières années de raison du pouvoir des propriétés physico-chimique et électronique de la polyaniline.

Généralement, l'oxydation chimique de l'aniline se réalise en solution par la solubilisation de l'aniline avec des solvants de différentes natures chimiques (organique ou aqueux) et l'oxydant chimique tel que l'APS dans la même solution. Dans les conditions standard la synthèse de polyaniline se conduit en milieu aqueux acide ou en respectant la stœchiométrie de la réaction (aniline/APS = 1/1,25).

Récemment, des travaux intéressent tel que le travail de Carner et *al* (Carner ; 2005) présente l'oxydation chimique à l'état solide par voie mécano-chimique (Broyage).

L'étude cinétique de la réaction à l'état solide rarement étudiée à cause des difficultés des mesures au cours de déroulement de la réaction. Mais on cite le travail de Amel -Abbas ou ils ont suivi la cinétique par le changement de la couleur du mélange réactionnel solide au cours d'oxydation.

Dans notre travail fait ; nous allons présenter une étude cinétique par des mesures du pH et de la quantité de l'aniline consommée au cours de broyage mélange réactionnel solide en fonction du temps.

III.3.2. Cinétique de la réaction par voie mécano-chimique

Dans les milieux aqueux, la réaction commence par une phase d'initiation relativement lente appelée période d'induction, Cette 1^{ère} phase est suivie d'une phase rapide et exothermique où les chaînes du polymère se forment et où la libération d'acide a lieu, c'est la polymérisation. Lorsque la réaction est terminée, c'est une phase de post-polymérisation qui découle.

La cinétique de la réaction par mécano-chimique se présente par la variation de la température, du pH et de l'aniline (ou anilinium) au cours de broyage.

III.3.2.1. Aniline associée dans l'ADS :

- *Variation de la température*

La réaction présente une allure cinétique proche de celle polymérisation en solution, ou une période d'induction traine dans les premières Six minutes puis la réaction se déclenche durant Sept min jusqu'à dix-sept min et après cette période la température de réaction constante.

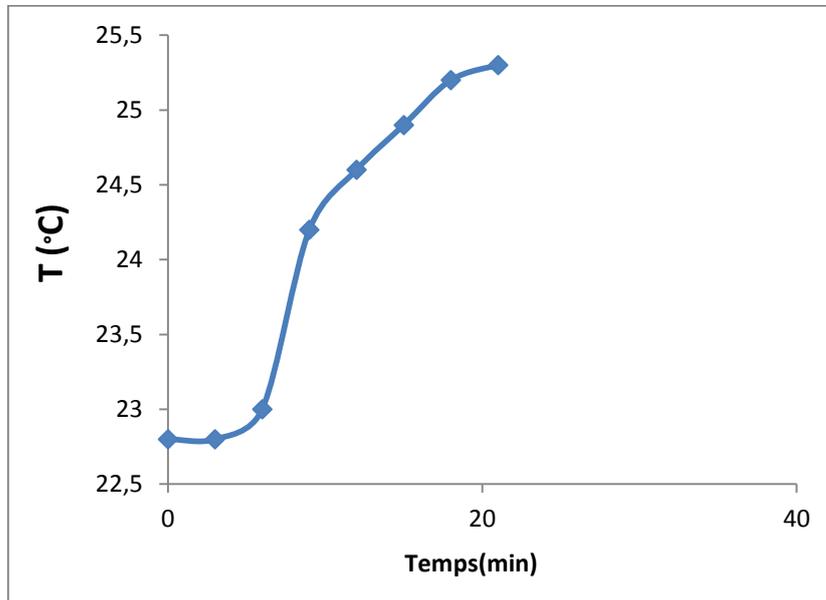


Fig.III.4 : Variation de la température de suspensions aqueuses préparées de solide réactionnel prélevé au cours du broyage de (ADS et APS) en fonction de temps .

- **Variation du PH et la coloration de suspensions prélevée**

Préparations de polyaniline à partir Dodécylsulfate d'anilinium(ADS) et de Peroxydisulfate d'ammonium(APS), sont effectuées afin d'étudier leur cinétique.

La figure 5 montre la variation de PH des prélèvements au cours du broyage de (ADS, APS).en plaçant le mélange réactionnel dans 20 ml d'eau.

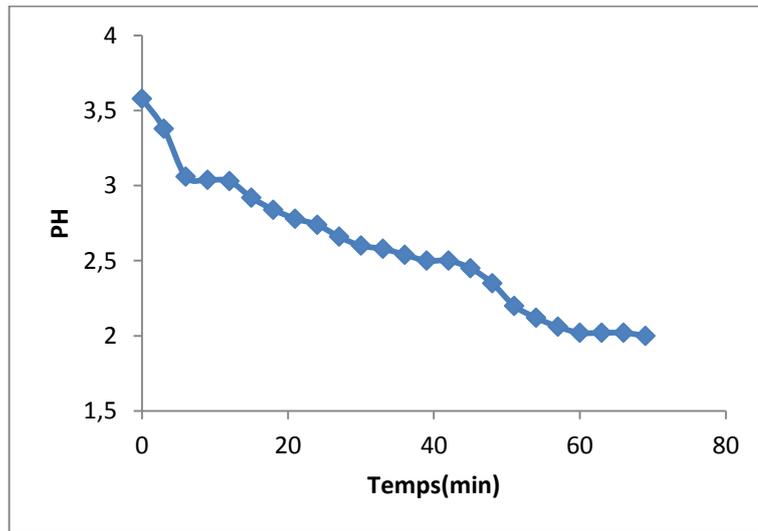


Fig.III. 5 : Variation du pH de suspensions aqueuses préparées de solide réactionnel prélevé au cours du broyage de (ADS et APS) en fonction de temps .

Figure 6 montre la variation de la coloration de la suspension prélevée en fonction de temps au cours du broyage de (ADS et APS) dans la condition mécano-chimique.

Nous allons observer un certain nombre de remarque :

- Le couleur de cette suspension changée après 3 min
- la température de cette suspension augment après le 3minut jusqu'à 45minut (25.2C°) et à la fin la réaction termine (après une heure).
- La réaction de la polyaniline rapide dans le cas (ADS et APS) par contre le cas de (aniline complexe et ammonium peroxydisulfate)

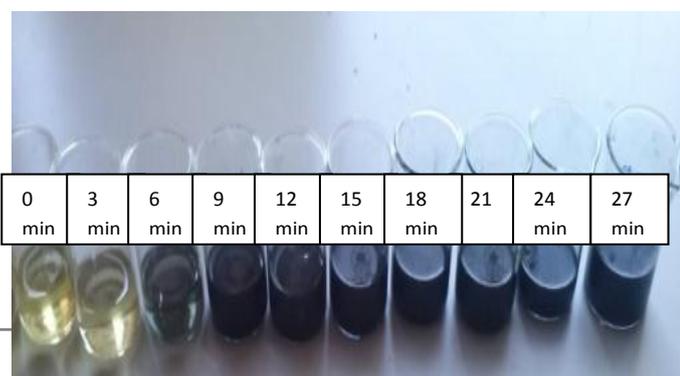


Fig.III.7 :Changement de la coloration de la suspension obtenue (ADS et APS).

Variation de la quantité d'aniline

Etude cinétique de polymérisation d'aniline dans la condition mécano-chimique dépende sur la consommation d'aniline.

Nous allons étudiée la consommation d'aniline à partir de l'absorbance d'aniline par UV-vis.(Laboratoire de génie des procédés, *Université Hama lakhdare –El'ould*)

La Figure 8 montres la variation d'absorbance de sel anilinium par UV-vis au cours de temps de broyage (ADS + APS).

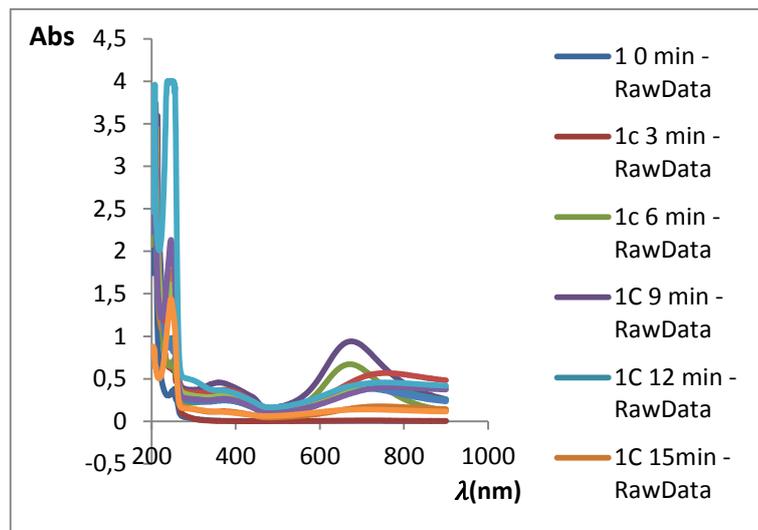


Fig.III.8 :Spectres UV-Vis des prélèvements du mélange réaction dissoutes dans une solution d'acide sulfurique au cours du broyage.

Figure 9 montre la variation de la concentration d'aniline qui consommée au cours de broyage du mélange réactionnel par voie mécano-chimique.

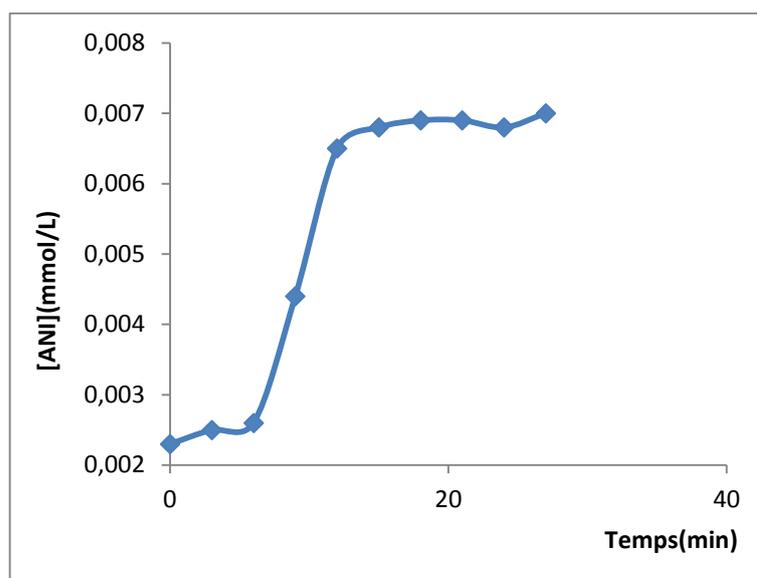


Fig.III.9 : Variation de la concentration d'aniline consommée en fonction de temps au cours de broyage .

Aniline complexée par le sulfate du cuivre

- *Variation de la température*

La réaction présente une allure cinétique proche de celle polymérisation en solution, ou une période d'induction traîne dans les premières six min puis la réaction se déclenche durant neuf min après ça la température de réaction stabilisé.

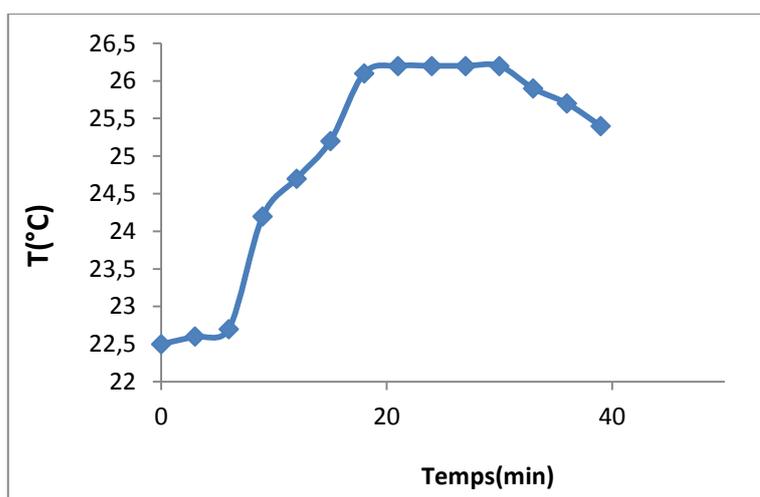


Figure III. 10 : Variation de la température des solutions aqueuses des prélèvements du mélange réactionnel au cours du broyage en fonction de temps.

- *Variation du pH et la coloration suspensions prélevé*

Préparations de polyaniline à partir de l'aniline complexe sont effectuées afin d'étudier leur cinétique.

La Fig. 11 : montré la variation du pH de suspensions aqueuses préparées en fonction de temps au cours de broyage d'une(aniline- $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et d'APS), avec un rapport aniline/APS = 1/3 en plaçant le mélange réactionnelle dans 20 ml d'eau.

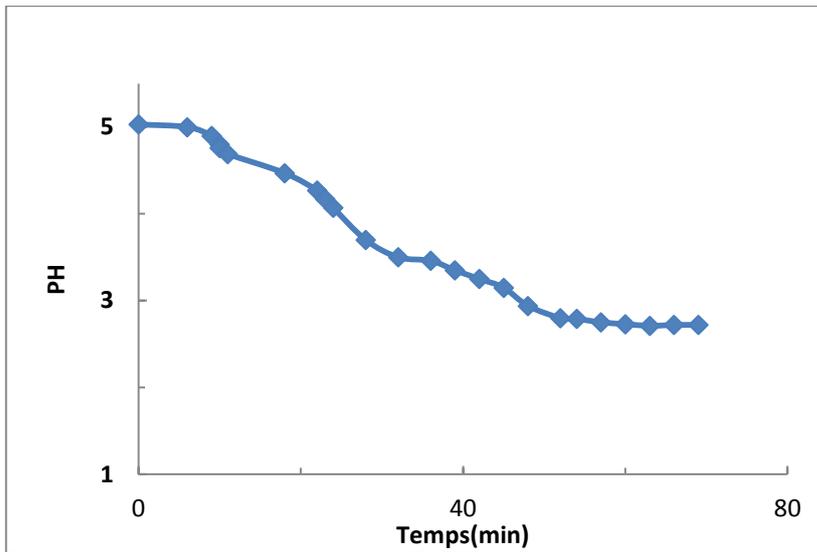


Fig.III.11 .Variation du pH de prélèvement suspensions aqueuses préparées en fonction de temps au cours de broyage.

La Figure. 12 montres l'évolution de la coloration de de Prélèvement de 0,05 g de solide (aniline- $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et APS), en plaçant le mélange réactionnel dans 20 ml d'eau.

Nous allons remarquer :

- La variation de la coloration de la suspension après 6 minutes
- La solubilisation partielle de prélèvement dans la solution aqueuse
- La température de cette expérience initialement constante (22°C) augmente après 6 minutes jusqu'à 40 minutes ($26,1^\circ\text{C}$) et finalement diminue.

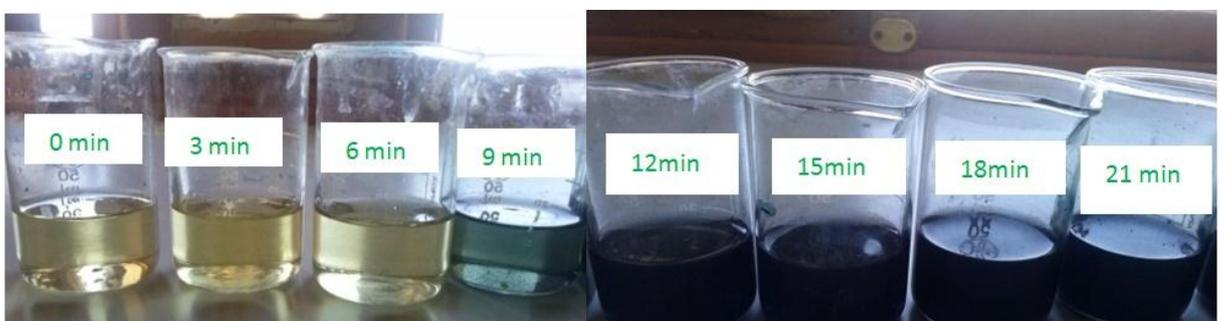


Fig. III.12: changement de la coloration du suspension obtenue (sulfate anilinium et APS)

- **Variation de la quantité d'aniline**

Etude cinétique de polymérisation d'aniline dans la condition mécano-chimique dépende sur la consommation d'aniline.

Nous allons étudiée la consommation d'aniline à partir de l'absorbance d'aniline par UV-vis (laboratoire de génie des procédés ,*Université Hama lakhdre –El'oued*).

La figure 13montre la variation d'absorbance d'aniline par UV-vis à la cour de temps de broyage.

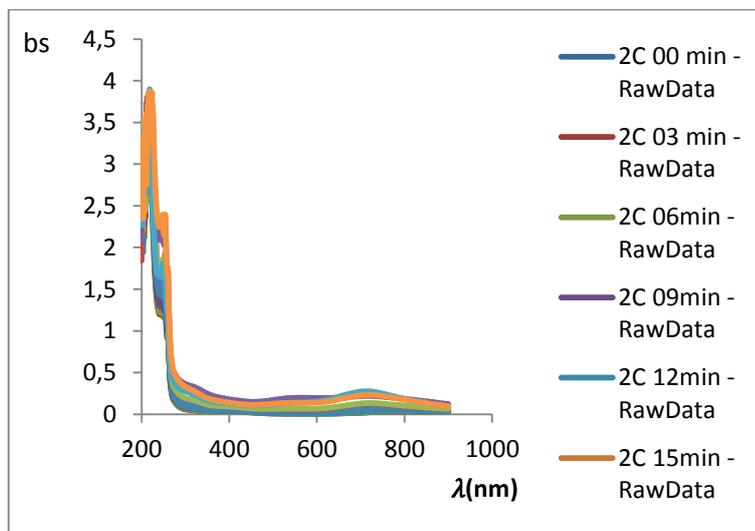


Fig.III.13 :Spectres UV-Vis des prélèvements du mélange réaction dissoutes dans une solution d'acide sulfurique au cours du broyage (aniline- $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et d'APS).

La figure 14 montre la variation de la concentration d'aniline consommée au cours de broyage du mélange réactionnel par voie mécano-chimique.

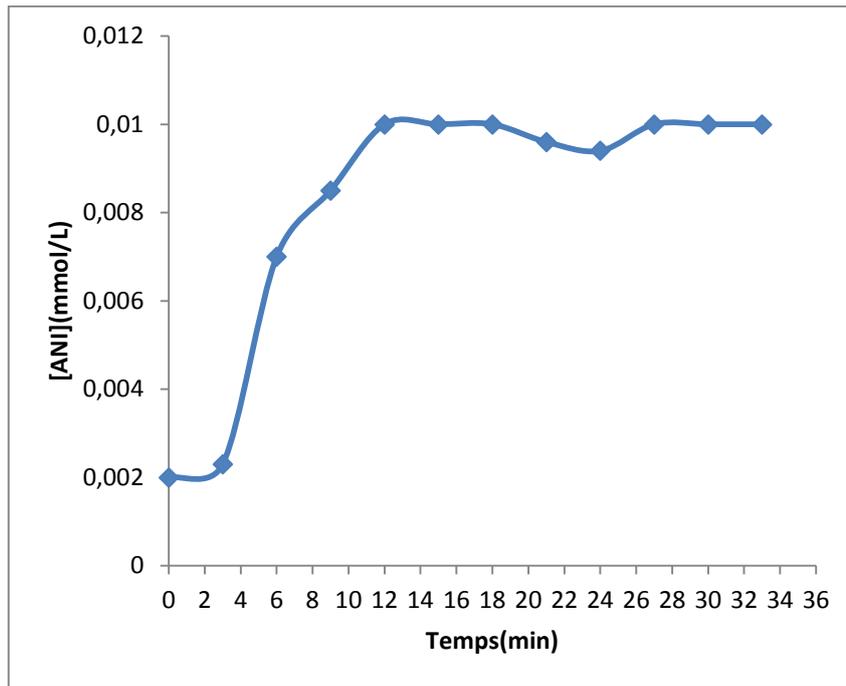


Fig.III.14 : Variation de la concentration d'aniline consommée en fonction de temps au cours de broyage .

III.3.3.Morphologie des PANi produites

III.3.3.1. Polyaniline-ADS

La Figure 15 : montre que la morphologie étudiée par microscopie électronique à balayage pour la polyaniline-ADS préparée par oxydation mécano-chimique présente des particules compactées sans pouvoir d'identifier le profil morphologique et sa due aux imageries qui ont été prises en dimension très importante (l'ordre plus que 100 μ m)ainsile mauvais rinçage des produits.

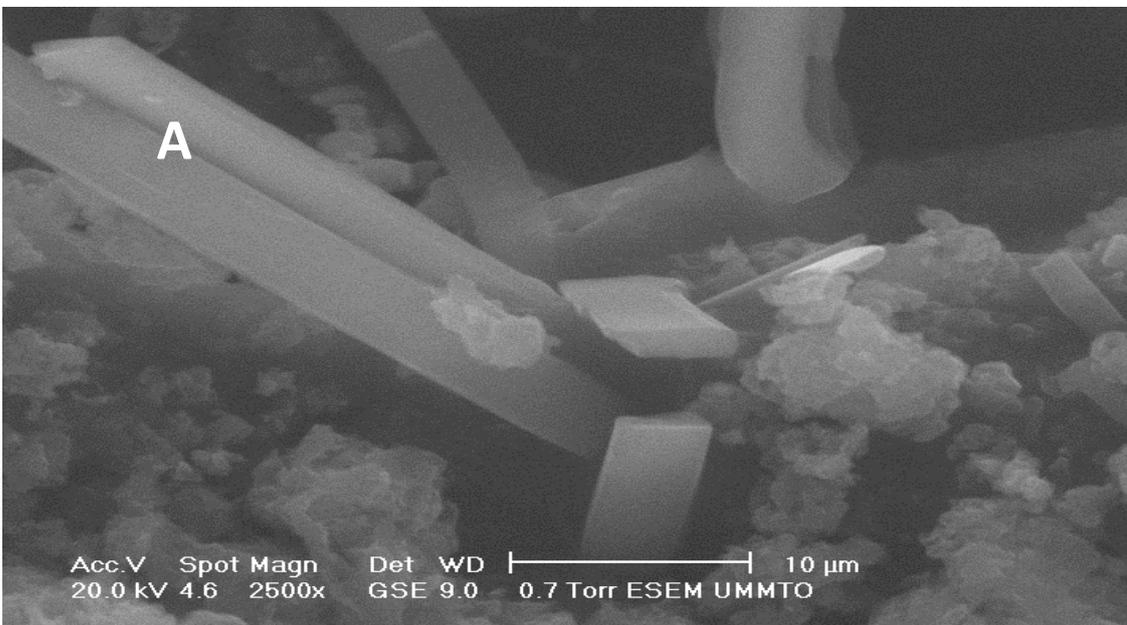
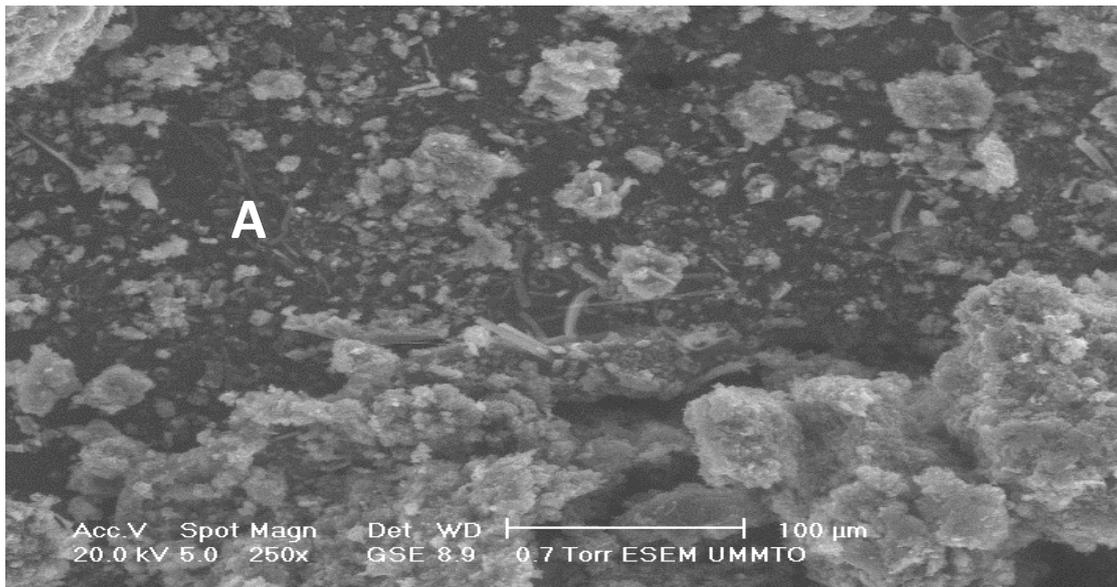


Fig.III.15.Image (A) MEB (Polyaniline –ADS)

III.3.3.2. Polyaniline-Sulfate du cuivre

Les figures 16,17 : montre que les morphologies étudiée par microscopie électronique à balayage pour la polyaniline-sulfate de cuivre préparée par oxydation mécano-chimique présente des particules compactées, sans pouvoir d'identifier le profile morphologique et sa due aux imageries qui ont été prises en dimension très importante (l'ordre plus que 100 μm) ainsi le mauvais rinçage des produits.

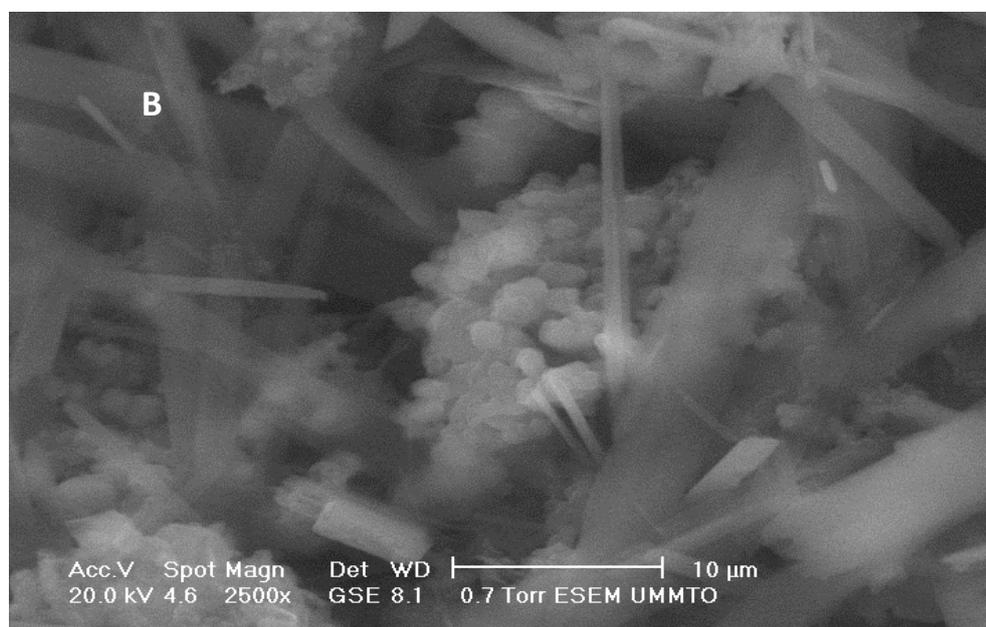
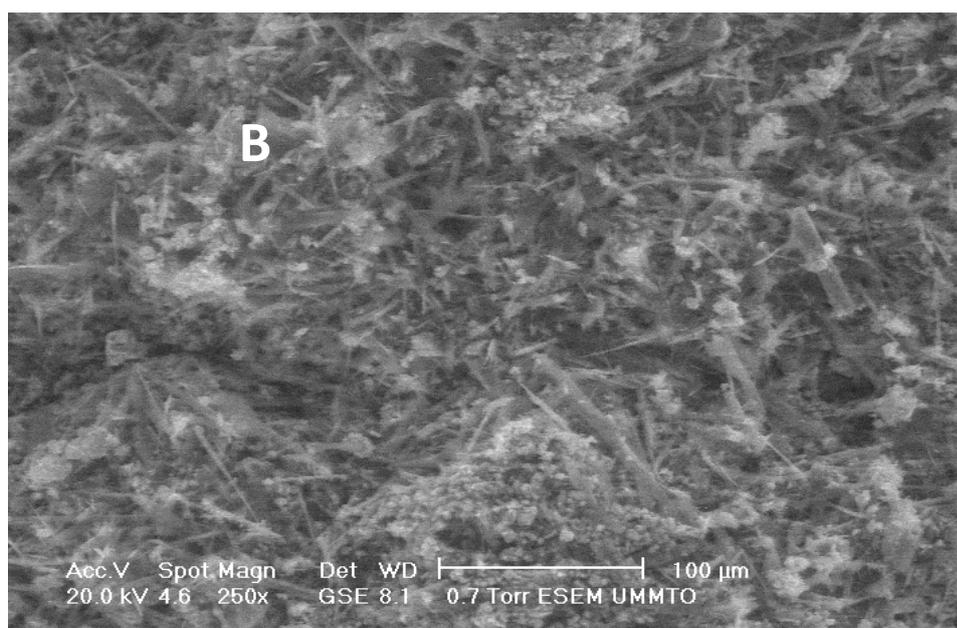


Fig.III.16.Image (B)MEB Poly(aniline –sulfate) du cuivre(face gris)

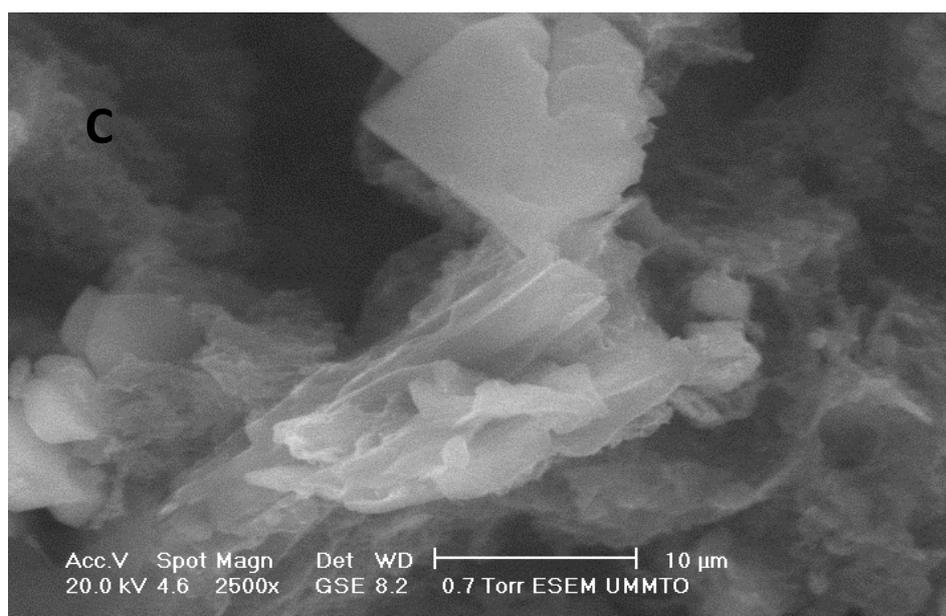
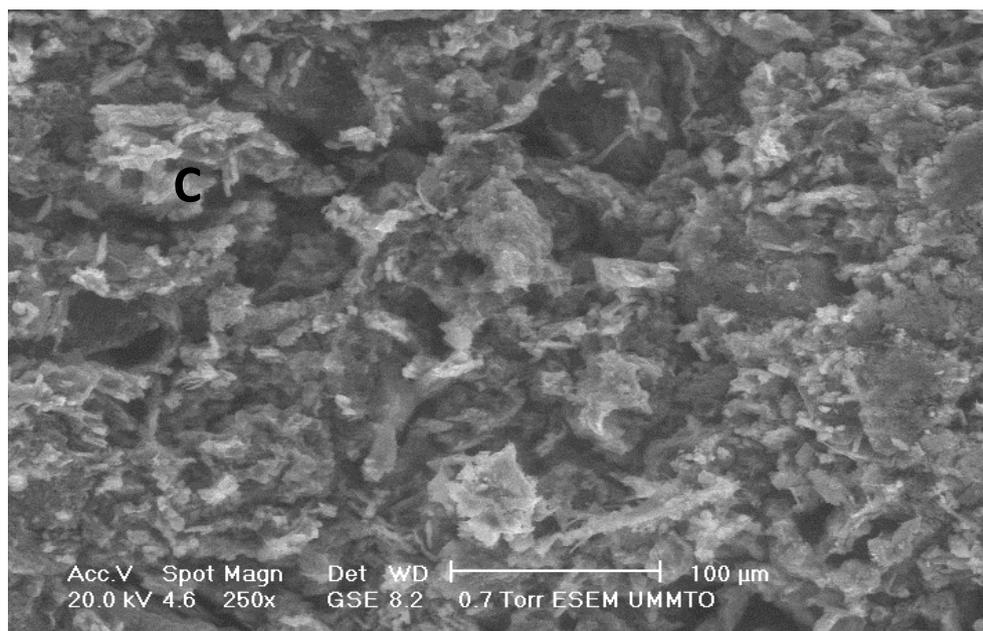


Figure .III. 17 : Image(C) MEB de polyaniline-sulfate cuivre (face noir)

Conclusion

Les points qu'on peut conclure d'après les résultats et obtenus dans ce travail sont les suivants:

- La cinétique de l'oxydation de l'aniline associée dans le polyaniline-ADS et polyaniline –sulfate de cuivre était suivie par les mesures de la température, le pH ainsi que la consommation de la quantité d'aniline dans le mélange réactionnel solide au cours du broyage. Elle se présente par une allure cinétique proche de celle réalisée en solution. Il y a trois stades, une période d'induction (la température et le pH constants), et la consommation d'aniline légère, période réactionnelle (la température, le pH et la consommation d'aniline) déclenchée et post-réactionnelle les trois grandeurs variées constantes.
- La morphologie de la polyaniline-ADS et polyaniline –sulfate de cuivre se présente par des entités différentes ou on ne peut pas identifier la forme des particules d'une façon claire.
- On peut dire que ce travail est un point de départ pour une recherche avancée sur les mécanismes des réactions des polymérisations dans des conditions sans solvants (conditions environnementales) pour avoir des produits concurrents aux ceux préparés dans des milieux en présence du solvant.

Références bibliographiques

Référence

- [1] BRINIS Hassene . (2014) .*Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone contre la corrosion : Application aux circuits de refroidissement*. Thèse Doctorat en Génie Chimique : UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA.
- [2] Nadra, BOHLI .(2009).*étude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-electronique*. thèse Doctorat en Electronique : L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1.
- [3] AIROUDJ Aissam .(2007).*Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline* . thèse Docteur, Spécialité : chimie et physico-chimie des polymères. L'UNIVERSITE DU MAINE .
- [4] Leila LAMIRI.(2011).*Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électroco polymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne)*. Mémoire Magister :UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF.
- [5] MERIAN Tiphaine .(2009).*Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac* . Docteur de l'Université du Maine Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères .
- [6] AGGOUNE Med Salah.(2009).*Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques dithiolethiones durant l'électro polymérisation de l'aniline*. Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER ,Spécialité : Chimie. Université KASDI MERBAH-Ouargla .
- [7] Myriam BOUHADID.(2008). *conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques* .Docteur DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR.
- [8] PICARTS ébastien .A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... ,Laboratoire de chimie des actinides du CEA Marcoule30207 Bagnols-sur-Cèze. Fabien MIOMANDRE Département de chimie de l'ENS Cachan 94235.

Références bibliographiques

[9] Louise Guilloux.(2010). *Synthèses et études cinétiques de la réaction de polymérisation chimique de l'aniline dans des conditions de mécano-chimie*. UMR 6226 Sciences chimiques de Rennes Composante ENSCR de l'équipe MICDR, Etudiante en Licence 3 Physique-Chimie-Matériaux, Stage effectué du 10 mai au 18 juin 2010.

[10] Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants
Ivana Sed enkova , Elena N. Konyushenk, Jaroslav Stejskal , Miroslava Trchova , Jan Proke

a Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic

b Faculty of Mathematics and Physics, Charles University Prague, 182 00 Prague 8, Czech Republic

[11] Jiaying Huang, James A. Moore, J. Henry Acquaye, and Richard B. Kaner, Mechano chemical Route to the Conducting Polymer Polyaniline *Department of Chemistry and Biochemistry and California Nano Systems Institute, University of California, Los Angeles, California 90095-1569, and Department of Chemistry, University of Redlands, Redlands, California 92373 Received February 11, 2004; Revised Manuscript Received September 30, 2004*

[12] Jinqing Kan, Shuling Zhang, Guolin Jing *School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, People's Republic of China* Received 20 March 2005; accepted 6 June 2005 DOI 10.1002/app.22345 Published online in Wiley Inter Science

[13] F. Gmati, A. Fattoum, N. Bohli and A. Belhadj Mohamed, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 125221 (9pp) (2008).

Annexes

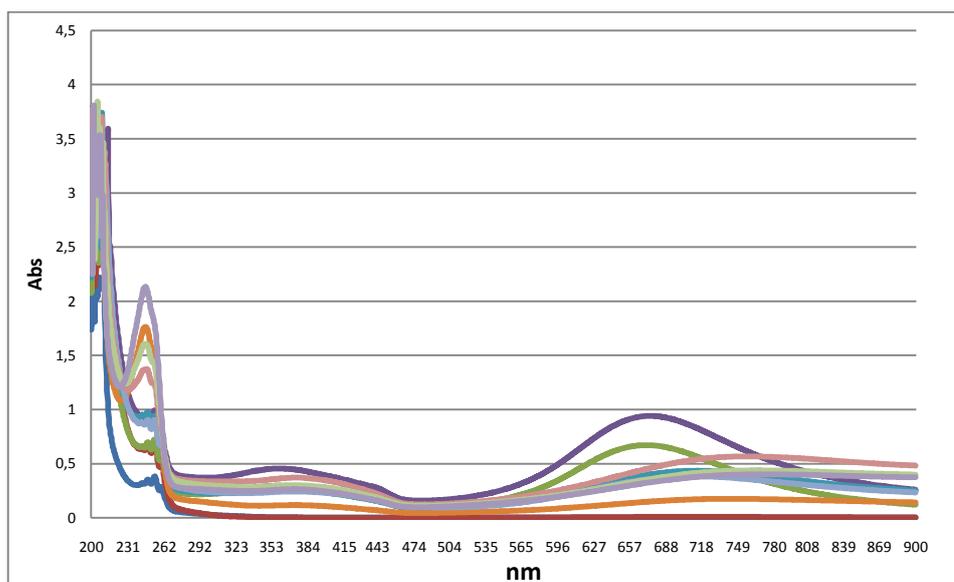


Figure: Spectre UV visible d'une étude cinétique d'un mélange de Dodécylsulfate d'anilinium et d'APS dissous dans le milieu acide

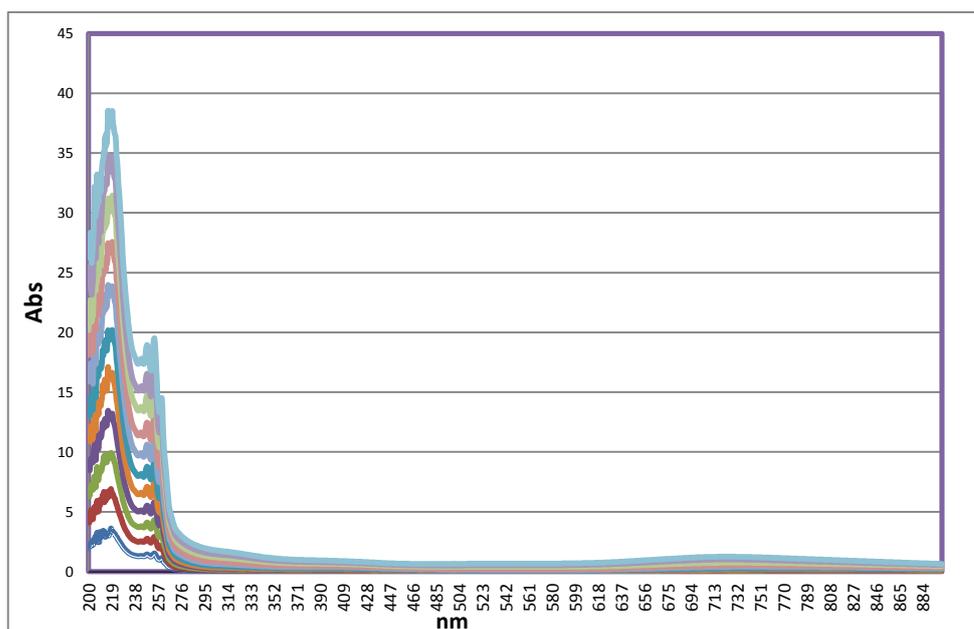


Figure: Spectre UV des solutions préparées par dissolution du mélange d'aniline complexe et d'APS dissoute dans milieu acide.

Annexes



Figure ; Appareil spectrophotomètre UV/vis Lamarque : UV-1800/shimadzu, UV-VIS, entre 200 et 900 nm



Figure : Appareil microscopie électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL30