

Université KASDI MERBAH Ouargla
Faculté des sciences appliquée
Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : sciences et techniques

Filière : génie des procédés

Spécialité: Génie de l'environnement

Présenté par :

KHEIRI ABDERRAHIM

Thème:

Influence du sulfate (so_4^-) comme contre-ion du sel d'anilinium sur leur
Polymérisation oxydative dans des conditions mécano-chimique

Soutenu publiquement :

Le: 04 / 06 / 2015

Devant le jury :

President	A.TABCHOUCH	UKM	Ouargla
Examineur	L.SAKHRI	UKM	Ouargla
Promotrice	C.ZOUBEIDI	UKM	Ouargla

Année universitaire: 2014 – 2015

Remerciements

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la patience et la bonté de pouvoir terminer cette thèse.

Je remercie mes parents et ma famille pour leur affection et leur soutien tout au long de mes années d'études.

J'exprime ma profonde gratitude à M^{elle} CHAHINAZ ZOUBEIDI, ma initié à la recherche puis guidé dans mes travaux avec une disponibilité ET une ferveur de chaque instant. Pour leur aide, remarque et conseil.

Je remercie également le chef du department de génie de procédé Mr TABCHOUCHE AHMED, ET les enseignants Mr L.SAKHRI.

A tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de Ce mémoire . Enfin, nos derniers remerciement vont à l'ensemble de la famille enseignante de l'université de ouargla

KHEIRI ABDERRAHIM

Dédicace

J'ai dédié ce travail à:

Pour mes parents et ma famille

Pour mes collègues et mes amis

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Résumé	IV
Chapitre I	V
Chpitre II	VI

Chapitre I

Introduction général	01
I. Description de la polyaniline	03
I .1. Historique	03
I.2. Différentes formes de la polyaniline	04
I.2.1 Selon l'état oxydé	05
I.2.1.1 Polyanilines isolantes : formes bases	06
I.2.1.2 Polyaniline conductrice	07
I.2.2. selon la morphologie	08
I.3 Les applications de la polyaniline	10
I.4. Synthèse	10
I.4.1 Synthèse par voie chimique	11
I.4.1.1 La nature de l'acide	11
I.4.1.2 La nature de l'oxydant	11

I.4.1.3 La nature du solvant	12
I.4.2 Synthèse par voie Electrochimique	12
I.4.2.1 La nature de l'électrode de travail	12
I.4.2.2 · La nature de l'acide	13
I.4.2.3 La nature du solvant	13
I.4.3 Synthèse par voie mécano-chimique	13

Chpitre II

I. Introduction	18
II. Partie expérimentale	18
II.1. matériels et réactifs	18
II.2 Préparation de Sulfate d'anilinium	19
II.3 Préparation du sel d'anilinium	20
II.4. Etudes cinétiques de polymérisation par voie mécano-chimique	20
II.4.1. Par pH-mètre et temperature	21
II.4.2. Par UV-Visible	22
II.4.2.1. En milieu acide	22
A) Courbe d'étalonnage	22
B) Spectre UV	23
II.4.2.2. En milieu basique	23
A) Courbe d'étalonnage	23
B) Spectre UV	24
II.4.2.3. Mesure des absorbances des solutions prélevée	24
II.5. Caractérisation par morphologique par (MEB)	25

III.1. Oxydation chimique de l'aniline	25
III. Résultats et discussion	25
III.2. Etudes cinétiques de la réaction par voie mécano-chimique	25
III.2.1. Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réaction solide	25
III.2.2. Variation du temperature de la solution aqueuse du mélange réaction solide	27
III.2.3. Variation de la concentration d'aniline associée au cours du broyage au milieu acide	28
III.2.4. Variation de la concentration d'aniline associée au cours du broyage au milieu basique	28
III.3. Morphologie de PANI	29
VI. Conclusion	31
Référence bibliographique	32
Annexes	

Liste des figures

N ^o Figure	N ^o Page
Figure 1 : Structure générale de la polyaniline	04
Figure 2 : Différents états d'oxydation de la polyaniline et leur dénomination	04
Figure 3 : Oxydation du chlorure d'anilinium par le (APS) conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide)	05
Figure 4 : (a) les profils de température et (b) pH de la polymérisation oxydative de l'aniline	06
Figure 5 : Différentes formes de la polyaniline base	07
Figure 6 : Forme conductrice de la polyaniline : sel d'éméraldine	07
Figure 7 : Les microsphères obtenues dans l'oxydation de l'aniline avec(APS)	09
Figure 8: Image obtenues par microscopie à balayage de la polyaniline	09
Figure 9 : Dopage de type acide de la PANI-EB	11
Figure 10 : Exemples de dopants de la polyaniline	12
Figure 11: Sulfate d'anilinium avons filtration	20
Figure 12: Sulfate d'anilinium après la filtration	20
Figure 13: AS + APS avant broyage t=0 min	22
Figure 14: AS + APS après 1h	22
Figure 15: Courbe d'étalonnage En milieu acide (H ₂ SO ₄)	23
Figure 16: Spectre UV des solutions préparées par dissolution du mélange d'AS et d'APS en milieu acide.	24
Figure 17: Courbe d'étalonnage En milieu basique (KOH)	24
Figure 18: Spectre UV des solutions préparées par dissolution du mélange D'AS et d'APS en milieu basique.	25
Figure 19: Prélèvement de 0,05 g de solide placé dans 20 mL d'eau une Mesure toutes les 3 minutes lors du broyage d'un mélange d'AS et d'APS.	27

Figure 20: Les résultats de mesure du pH en fonction du Tempe	27
Figure 21: variation de la température en fonction de Tempe	28
Figure 22 : courbe de concentration de sulfate d'anilinium au milieu acide (H_2SO_4)	29
Figure 23: courbe de concentration d'AS en fonction de Tempe au milieu basique (KOH)	30
Figure 24: montre des morphologies de polyaniline par MEB	30
Figure 25: photo du spectrophotomètre UV/vis Lamarque : UV-1800/shimadzu, UV-VIS, entre 200 et 900 nm	39
Figure 26 : microscopie électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL30	40
Figure 27: montre des morphologies de polyaniline par MEB 100 μm	40
Figure 28: montre des morphologies de polyaniline par MEB 20 μm	41

Liste des tableaux

Tableaux	N ^o Page
Tableau 1: Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature	08
Tableau 2 : matériels et réactifs	20

Résumé

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. Les dérivés solides de l'aniline étaient des sels d'anilinium et des complexes de cuivre préparés au laboratoire. L'étude cinétique effectuée par diverses analyses du milieu réactionnel a montré que la réactivité était dépendante de la structure des composés étudiés. La réaction pouvait être notablement favorisée lors de l'ajout de faibles quantités de solvant. Les polyanilines préparées présentaient la conductivité électrique attendue pour un polymère conducteur. La cristallinité et la morphologie des polyanilines par Microscope électronique à Balayage (MEB).

Mots clés: Polyaniline; Polymère conducteur; Mécano-chimie; Cinétique; Microscope électronique à balayage; Spectrophotométrie;

Abstract

The polyaniline has been laid out by chemical oxidizing, by the aid of peroxodisulfate of ammonium, some solid compounds of derivatives of aniline, in mechano-chemical conditions, that is to say, by mechanical grinding. Solid aniline derivatives were anilinium salts and copper complexes prepared in the laboratory. The kinetic study by various analyzes of the reaction mixture showed that the reactivity was dependent on the structure of the test compounds. The reaction can be significantly favored when adding small amounts of solvent. Prepared polyanilines exhibit the electrical conductivity is expected for a conductive polymer. The crystallinity and morphology of polyanilines by scanning electron microscopy (MEB).

Key words : polyaniline ; Conducting polymers ; Mechano-chemistry ; kinetic ; Scanning electron microscope ; spectrophotometry ;

تحضير	أنيلين	الكيميائية	بيروكسيدوفات الامونيوم
طريق	الميكانيكي.	الانلين	ميكانيكية كيميائية يعني
		للانيلين	الأنيليوم
الحركية	أجريت	طريق	تحاليل
لبنية	.	يمكن	يعطي
ضعيفة	المحاليل المذيبة.		أظهرت
ألينين	الناقلية الكهربائية		بنية
ألينين	تحليلها	طريق	فوق البنفسجية UV/vis
الالكترونية MEB.			طريق المجاهر
المفتاحية :	أنلين	البوليمرات	الميكانيكية
			الكيمياء، حركية،
	الطيفي MEB		المجهر
			فوق البنفسجية UV/vis.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis les travaux d'A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa à l'Université de Pennsylvanie [1,2] en 1977, les polymères organiques conjugués font l'objet des recherches intensives. Ces auteurs montrèrent qu'il est possible d'obtenir un polymère conducteur à partir d'un polymère initialement isolant par une simple procédure de dopage.

Les polymères conducteurs possèdent des propriétés électriques et optiques particulièrement intéressantes semblables à celles des métaux ou des semi conducteurs. Ces matériaux font, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Souples, faciles à élaborer et peu chers, ils pourraient très bien être adaptés à certains domaines de la microélectronique comme, par exemple, la fabrication de capteurs. Parmi ces matériaux, la polyaniline (PANI) est certainement la plus utilisée et la plus prometteuse en raison de sa facilité d'élaboration.

De contrôle de la conductivité et en raison de son coût relativement bas comparés à d'autres matériaux tels que les matériaux inorganiques [3,4]. Elle intervient dans de nombreuses formulations (copolymères et mélanges) et peut être utilisée pour réaliser différentes sortes de nanostructures intéressantes, comme des nanofils, nanofibres ou nanotubes [5-6]. Sa structure chimique a fait de lui un matériau adapté à la détection de l'ammoniac [7]. Par la suite, nous allons présenter la polyaniline ainsi que les différentes formes chimiques sous lesquelles nous pouvons la synthétiser. D'autre part, le mécanisme de dopage de la polyaniline, les différentes méthodes de synthèse et de dépôt de la polyaniline pure ou composite seront présentées.

La polyaniline fait partie de la famille des polymères conducteurs électroniques intrinsèques [8] (PCE). Véritables plastiques électroconducteurs, ils se distinguent des composites polymères chargés par une poudre de carbone, dits polymères conducteurs électroniques extrinsèques.

En effet, la poly-aniline peut être utilisée dans la protection contre la corrosion, comme matière active dans des batteries et des capteurs, ou pour réaliser des membranes de séparation et des couches de protection contre l'électricité statique [Abdiryim, [11],[12]; Huang, [13]].

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Description de la polyaniline

I.1. Historique

La synthèse des premiers oligomères de l'aniline, appelés communément « noirs d'aniline », remonte au milieu du XIXe siècle. Ces produits colorants furent caractérisés en vue de leur utilisation pour la teinture du coton. Ce n'est qu'au début du XXe siècle que la structure de ces noirs d'aniline fut élucidée par Willstätter et Green. De leurs travaux sur l'octamère de l'aniline est restée la terminologie désormais admise des différents produits d'oxydation de l'aniline : leucoéméraldine pour l'octamère à l'état réduit, éméraldine pour l'état semi-oxydé et pernigraniline pour la forme complètement oxydée (figure 2). Cette nomenclature est actuellement utilisée pour décrire les séquences de la polyaniline.

La polyaniline est dotée de très mauvaises propriétés mécaniques (elle est presque totalement amorphe) et se met difficilement en forme (infusible et insoluble dans les solvants classiques). Ces faits expliquent qu'elle soit tombée dans l'oubli jusqu'au début des années 60. A cette époque, ADAMS et JOSEFOWICZ [9], 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 GENIÈS [10], 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 coût du monomère et la grande stabilité du matériau, est aujourd'hui le polymère conducteur dont les applications sont les plus prometteuses.

I.2. Différentes formes de la polyaniline

La polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères, dont la formule est donnée dans la (Fig 1). Cette famille des polymères est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, d'un monomère appelé « aniline ».

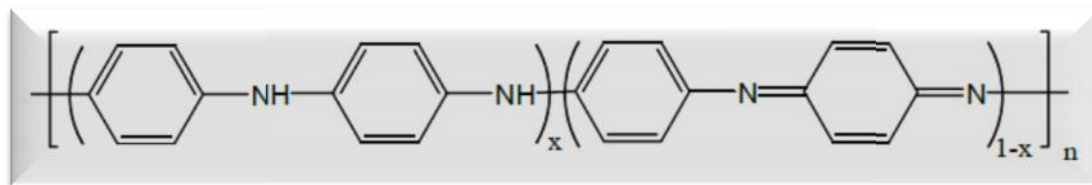


Fig 1: Structure générale de la polyaniline. Le terme x désigne le degré d'oxydation du matériau [14].

Le polymère est issu du couplage tête à queue de radicaux de l'aniline formés par oxydation du monomère, et existe sous trois états d'oxydation, formes stables qui peuvent être protonées ou non (Fig 2).

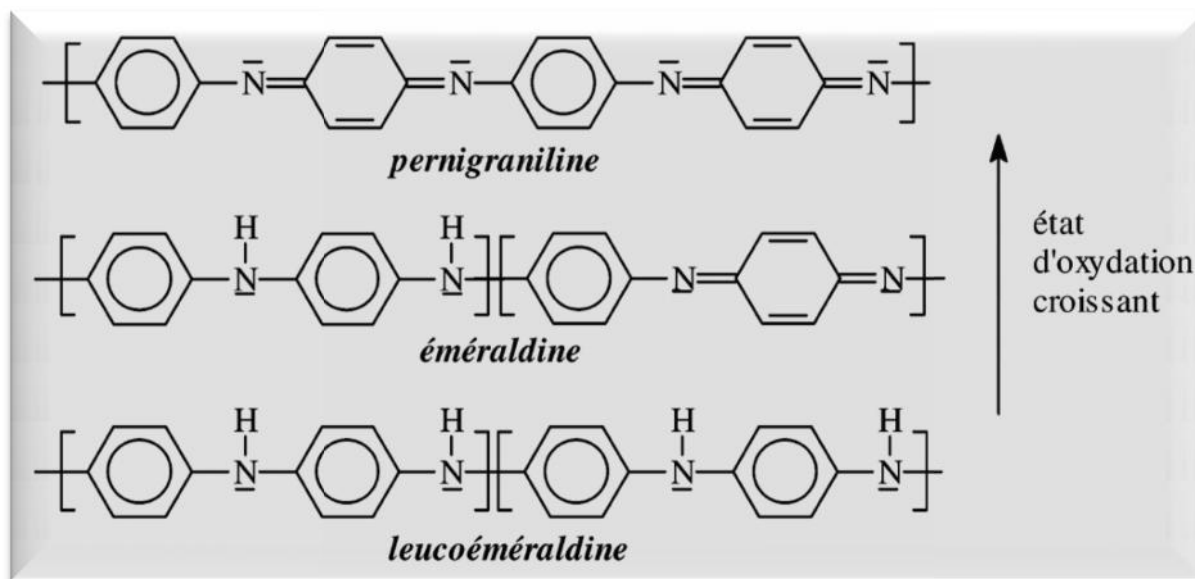


Fig 2 : Différents états d'oxydation de la polyaniline et leur dénomination.

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.

I.2.1 Selon l'état oxydé

Les différents états d'oxydation de la polyaniline neutre sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale ; ils jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline. La polyaniline leucoéméraldine (PANI-LEB) et la polyaniline pernigraniline (PANI-PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent tous les deux vers la forme éméraldine base (PANI-EB), qui est très stable chimiquement et thermiquement [47].

- L'oxydation de l'aniline dans des milieux aqueux acide en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium comme oxydant a devenir la voie de synthèse le plus utilisé pour mener PANI (Figure.3) . PANI est obtenu sous forme de sel d'éméraldine protonée (**Fig.6**),
- L'oxydation de l'aniline et de l'acide est exothermique est un sous-produit (**Fig.3**). Pour cette raison, le déroulement de la réaction peut être surveillée en enregistrant soit des changements de température ou de l'acidité ou les deux (**Fig.4**).

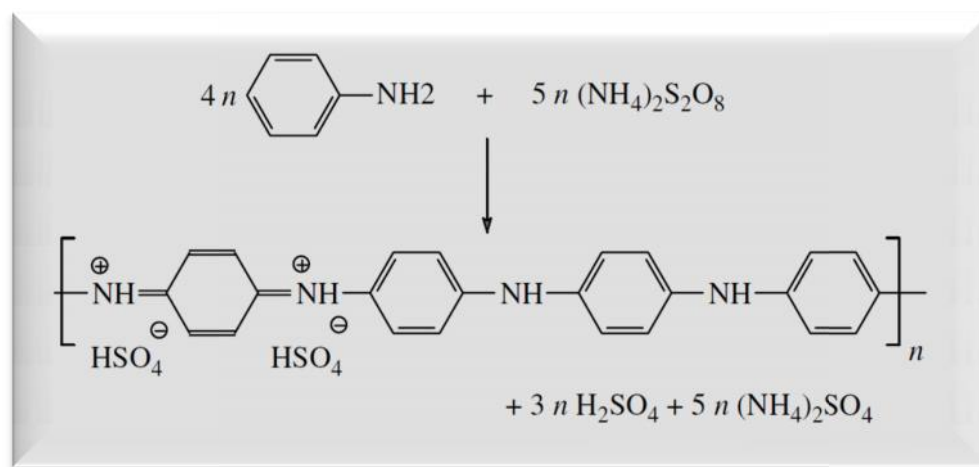


Fig 3: Oxydation du chlorure d'anilinium par le peroxydisulfate d'ammonium conduisant au chlorure de la forme protonée conductrice de la polyaniline (éméraldine acide).

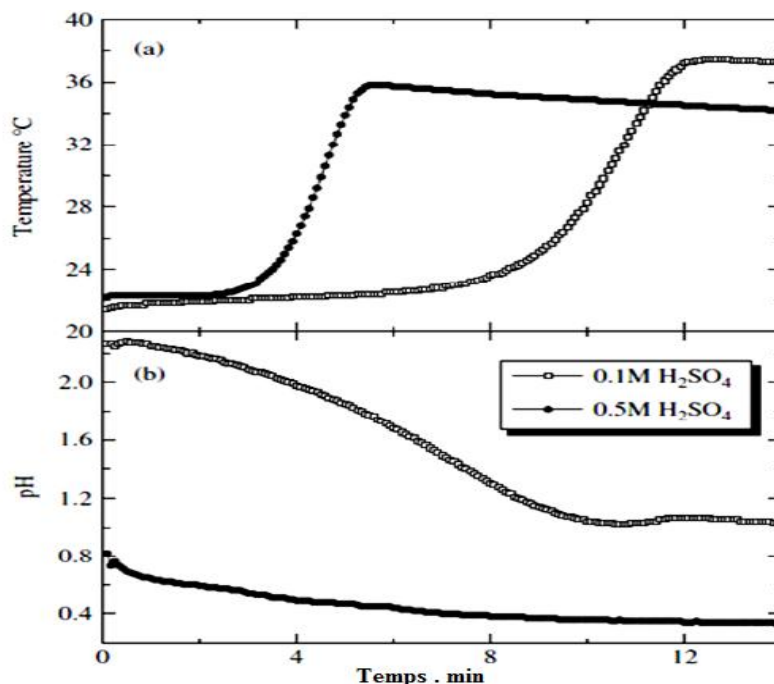


Fig 4 : (a) Les profils de température et (b) pH de la polymérisation oxydante du 0,2 mol L⁻¹ avec l'aniline 0.25mol L⁻¹ peroxydisulfate d'ammonium dans 0,1 ou 0,5 mol L⁻¹ d'acide sulfurique.

I.2.1.1 Polyanilines isolantes : formes bases

Trois principales formes de la polyaniline peuvent être distinguées en fonction de leur degré d'oxydation (**Fig 5**). Ces formes ont une conductivité inférieure à 10⁻⁵ S/cm, ce sont toutes des formes isolantes. Toutes ces formes présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles : la leucoéméraldine (a) entièrement réduite et la pernigraniline (c) entièrement oxydée sont instables aux conditions ambiantes.

La leucoéméraldine sous forme de poudre blanche est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine (b) [15]. La pernigraniline sous forme de poudre rouge, partiellement cristalline, est composée d'unités oxydées [16].

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.

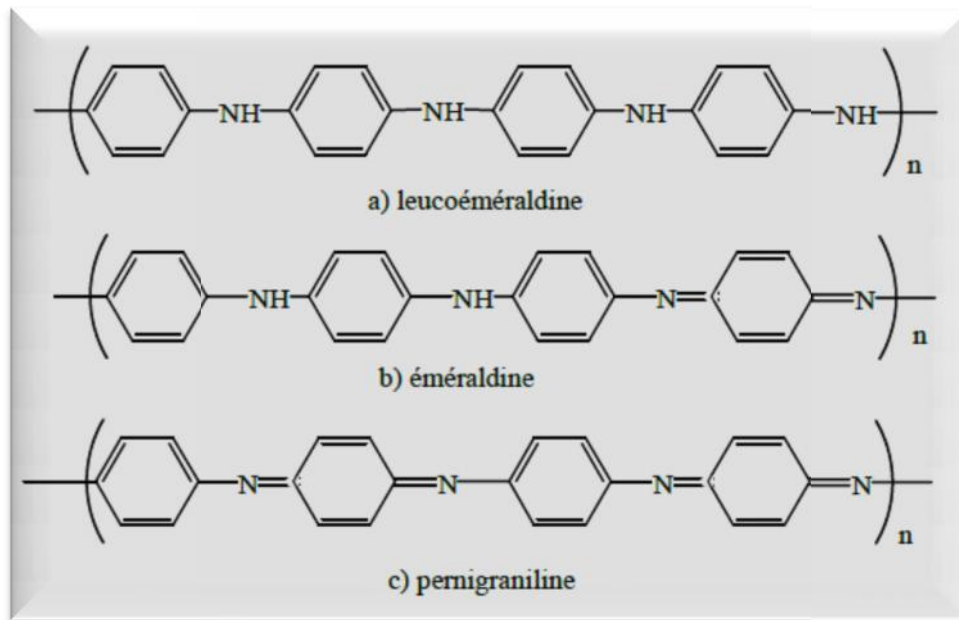


Fig 5 : Différentes formes de la polyaniline base.

I.2.1.2 Polyaniline conductrice

La forme conductrice de la polyaniline, ou sel de polyéméraldine (**Fig 6**), est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation dopage. Le sel d'éméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [14].

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.

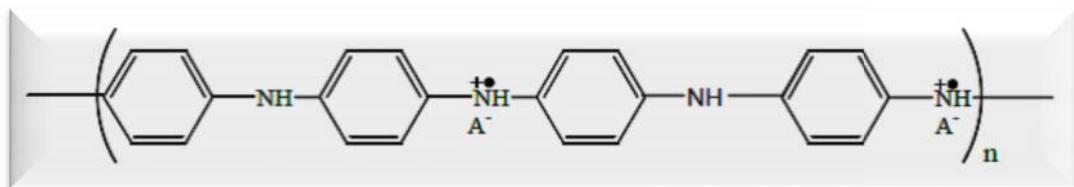


Fig 6 : Forme conductrice de la polyaniline : sel d'éméraldine.

Le tableau 1 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Degré d'oxydation (x)	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	Polyleucoéméraldine base	Transparente	$<10^{-5}$
	Polyprotoéméraldine base		$<10^{-5}$
0,5	Polyéméraldine base	Bleue	$<10^{-5}$
	Polygraniline base		$<10^{-5}$
0	Polypernigraniline base	Violette	$<10^{-5}$
	Polyéméraldine sel	Verte	~ 15

Tableau 1 : Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature [14].

I.2.2. Selon la morphologie

Des études spectrométriques ont été réalisées sur la polyaniline plast-dopée par des diesters d'acides sulfosuccinique semi-cristallins avec de longues chaînes flexibles. Elles ont montré que le désordre dynamique pour la polyaniline dopée concerne les queues aliphatiques des contres-ions et non toute la chaîne polymère [37].

La morphologie granulaire de la polyaniline apparaît lorsqu'elle est préparée dans des acides forts alors que la morphologie nano-tubulaire est observée lorsque la PANI est préparée dans les acides faibles comme l'acide acétique ou les acides carboxyliques [38]. Il a aussi été rapporté qu'un dopage complet de la polyaniline n'est possible que si l'oxydation se fait dans un milieu aqueux ou dans des acides faibles.

La synthèse peut donner des produits ayant une variété de propriétés et différentes morphologies supramoléculaires. Ces morphologies peuvent être obtenus sous forme de précipités au cours de l'oxydation, sous forme de dispersions colloïdales, ou des films et des couches sur une variété de supports.

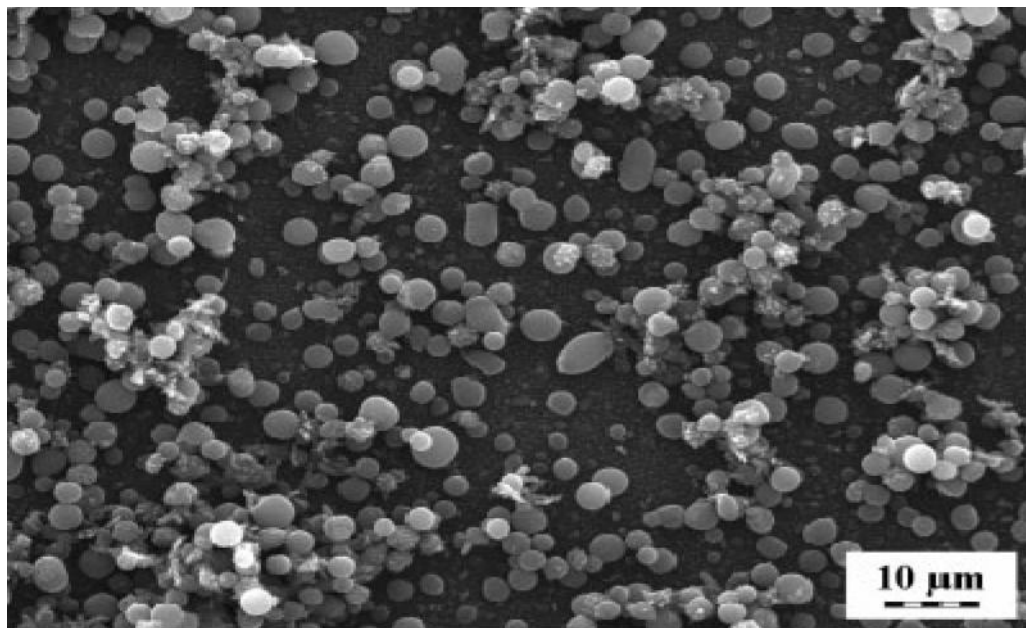


Fig 7 : Les microsphères obtenues dans l'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu alcalin

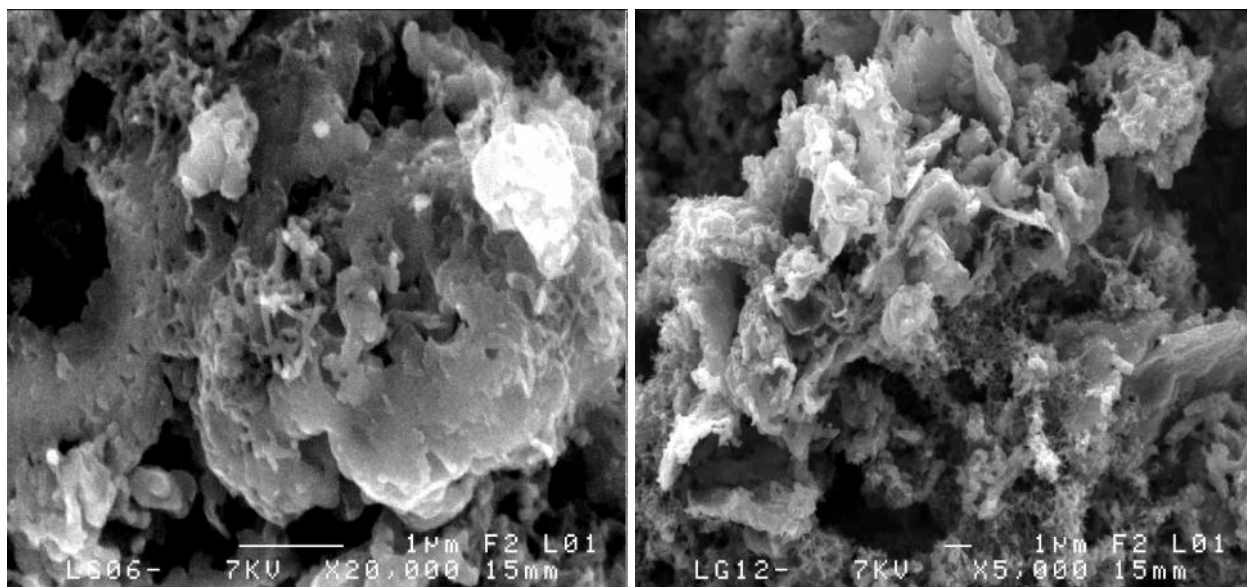


Fig 8 : Image obtenues par microscopie à balayage de la polyaniline

I.3. Dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'émeraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base [48].

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion A^- de l'acide chargé négativement, assurant ainsi l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée éméraldine sel (PANI-ES) (Fig 9).

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons du système [48], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [50].

Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline : pK_a égaux à 2.5 et 5.5 attribués respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines [49, 51] de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [52] ($-N=$) de la structure.

Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons H^+ ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total).

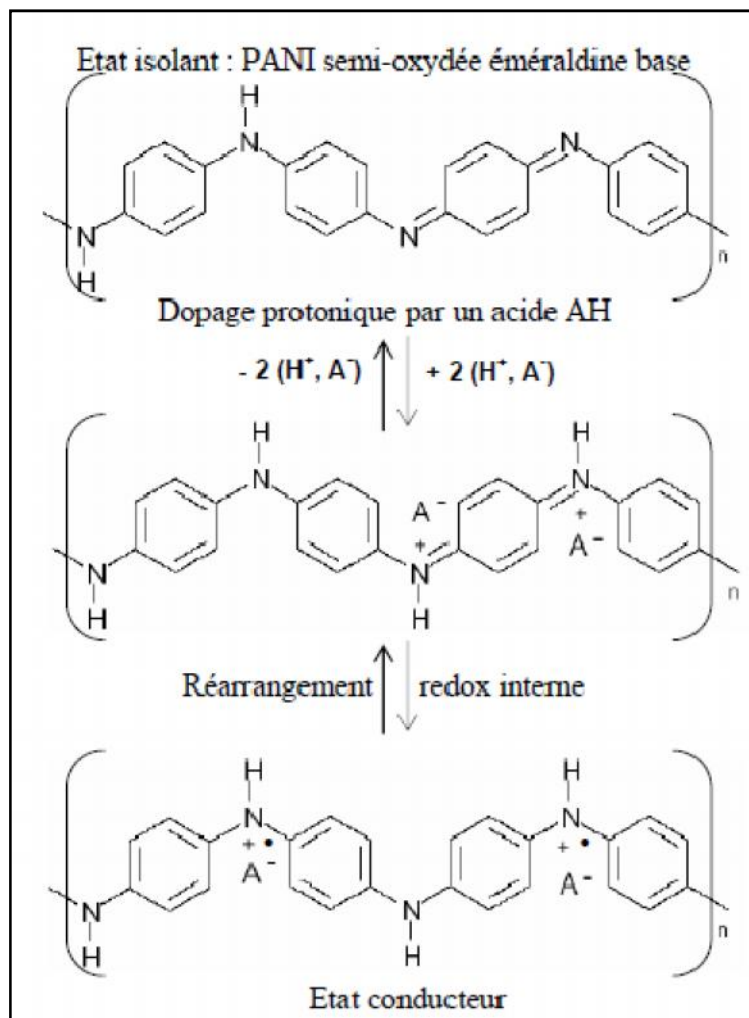


Fig 9 : Dopage de type acide de la PANI-EB.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [52, 53]. D'autres composés tels que énumérés ci-après (des exemples sont donnés dans la (Fig 10) ont aussi été utilisés:

- Les acides minéraux: l'acide sulfurique (H_2SO_4) [54], l'acide hydrofluorique (HF) [55], l'acide perchlorique ($HClO_4$) [56], etc.
- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [57].

- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [58-59], acide méthane sulfonique (MeSA) [60], acide p- Toluene sulfonique (PTSA), [61], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [62].
- Les acides phtaliques [63],
- Les esters des acides phosphoriques [64, 65].

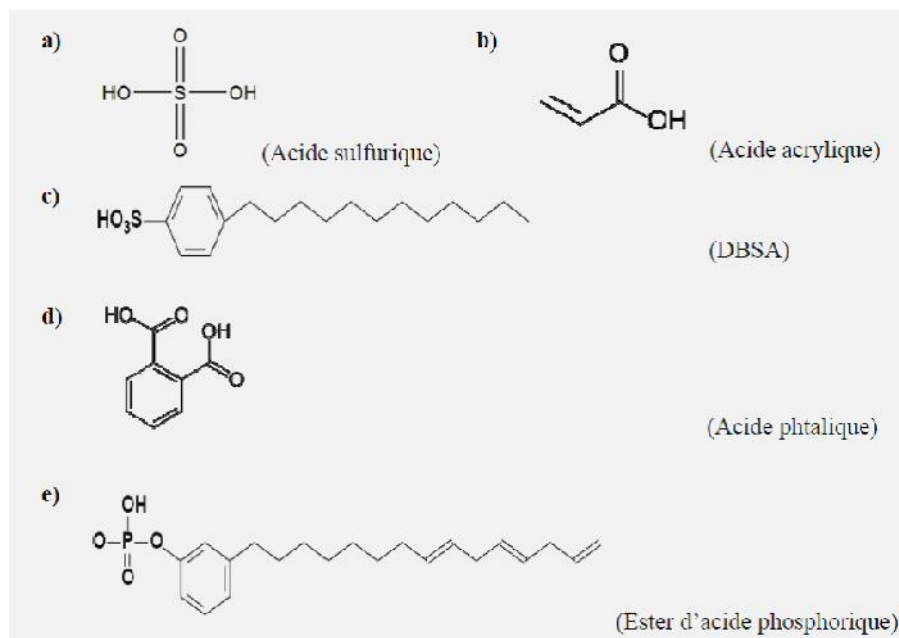


Fig 10 : Exemples de dopants de la polyaniline.

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [66]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyls peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [67].

I.3 Les 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 vue économique, la polyaniline est avantageée 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 PCI 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].

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

On peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les supercondensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion [68] (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

I.4. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique, électrochimique ou mécano-chimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse [23],
- La polymérisation autocatalytique [24],
- La polymérisation enzymatique [25],
- La polymérisation photochimique [26],

Dans la synthèse de la polyaniline, bien que le peroxydisulfate d'ammonium (APS) est l'oxydant le plus couramment utilisé, d'autres oxydants, tels que l'acide chloraurique [17,18], le chlorure ferrique [19], oxyde de vanadium [20,21], et la co-utilisation de l'APS et de l'hypochlorite de sodium [22], ont été employés pour la polymérisation oxydative de l'aniline.

II.4.1 Synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2 °C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L⁻¹, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) / aniline) inférieur ou égal à 1,15 [27] et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

II.4.1.1 La nature de l'acide

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires [28]. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation [29], la morphologie [29], les propriétés physicochimiques [28] et la masse molaire [28].

I.4.1.2 La nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), le trioxochlorate de potassium (KClO₃), le trichlorure de fer (FeCl₃) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de FeCl₃ [30] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35 °C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

I.4.1.3 La nature du solvant [31]

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

I.4.2 Synthèse par voie Electrochimique

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [32]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant. L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés du produit obtenu a été étudiée dans le cas de la polymérisation électrochimique de l'aniline :

I.4.2.1 La nature de l'électrode de travail

Un large panel de matériaux peut être utilisé en tant qu'électrode de travail comme : des plaques en platine, en or, en carbone vitreux, en carbone vitreux réticulé ou en une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposée sur du verre. Il peut arriver que la nature de l'électrode soit incompatible avec un dépôt de polyaniline [33 ,34] permettant ainsi de réaliser des motifs de polyaniline sur le substrat en verre ou silicium avec un motif en octadécylsiloxane ou en verre-ITO avec un motif en octadécyltrichorosilane (OTS).

I.4.2.2 · La nature de l'acide [35]

Comme écrit précédemment, l'aniline est soluble dans l'eau seulement dans des conditions acide. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation. On obtient ainsi une polyaniline ayant une structure spongieuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » avec l'acide chlorhydrique.

I.4.2.3 La nature du solvant

Les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se font généralement en milieux aqueux en présence d'acide fort. Cependant il existe des exemples de synthèse dans des solvants organiques, comme par exemple l'acétonitrile [36]. Dans tous les cas, les polymères obtenus ont une faible conductivité.

I.4.3 Synthèse par voie mécano-chimique

La polyaniline est facilement préparée par la polymérisation du monomère aniline. Cette polymérisation résulte d'une oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline en solution en milieux aqueux ou organiques. La polyaniline est fréquemment préparée par oxydation à l'aide d'un persulfate de l'aniline dissoute en solutions acides. La préparation de la polyaniline selon un procédé de mécano-chimie a déjà été décrite dans la littérature [Abdiryim, [11],[12]; Du; Huang, [13]]. Dans la suite des études en cours dans mon Laboratoire d'accueil sur l'oxydation de l'aniline en solution, il m'a été confié le projet d'étudier le déroulement de cette réaction à l'état solide. Les objectifs initiaux étaient d'explorer l'intérêt synthétique de la réaction et de rechercher des informations d'intérêt mécanistique. Toutes les réactions ont été conduites selon une voie mécano-chimique, en présence ou non d'une faible quantité de solvant.

Dans ce travail de thèse, une technique originale, propre et en une étape, a été utilisée pour synthétiser la polyaniline (PANi) :
la polymérisation par voie mécano-chimique

Chapitre II

Etude cénétique et caractéristique des PANI par voie mécano-chimique

I. Introduction

La polymérisation de l'aniline par voie chimique est une réaction très étudiée dans les dernières années de raison du pouvoir de la propriété 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).

L'oxydation chimique à l'état solide par voie mécano (Broyage) découvert récemment par des travaux intéressent tel que le travail de CARNER et al (CARNER; 2005).

L'étude cinétique de la réaction à l'état solide rarement étudiée à cause 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 mesure du pH et de la quantité de l'aniline consommée au cours de broyage mélange réactionnel solide en fonction du temps.

II. Partie expérimentale

II.1. Matériels et réactifs

Matériels	Réactifs	
Mortié	Acétone	C_3H_6O , $M= 58 \text{ g.mol}^{-1}$
pH-mètre	Amonium peroxodisulfate (APS)	$H_8N_2O_8S_2$; $M=228,2 \text{ g.mol}^{-1}$
UV-visible (UV-1800/shimadzu)	Acide sulfurique	H_2SO_4 ; $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$
MEB (PHILIPS ESEM XL30)	Aniline	$C_6H_5NH_2$; $M= 93 \text{ g.mol}^{-1}$

Tableaux 2: materiels et réactifs

II.2. Préparation de Sulfate d'anilinium (AS)

Ce composé a été préparé de la manière suivante : 10,36 g d'aniline ont été dissous dans 250 mL de H_2SO_4 0.2M, puis 50 mL d'acétone ont été ajoutés. Le précipité blanc de sulfate d'anilinium [$(C_6H_5NH_3)_2SO_4$] a été filtré et utilisé sans purification supplémentaire. Masse obtenue: 3.5 g.

$$\text{Rendement} = (m_{\text{exp}} / m_{\text{th}}) \times 100$$

$$\text{Rendement} = 22.13 \%$$

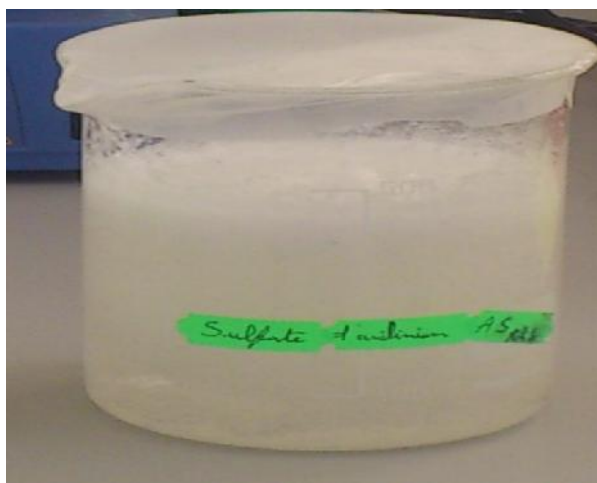


Fig 11: Sulfate d'anilinium avons filtration

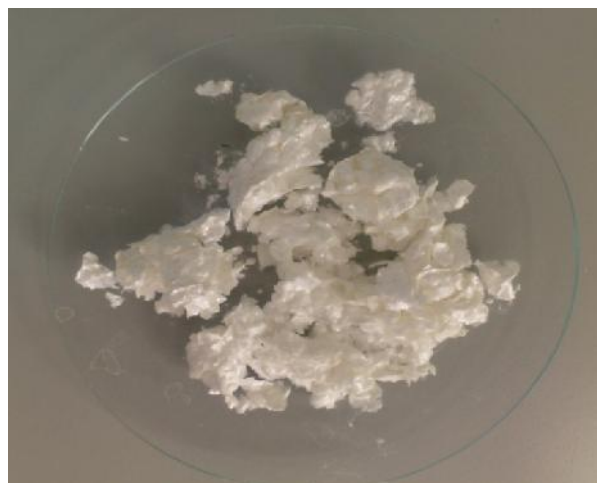


Fig 12: Sulfate d'anilinium après la filtration

II.3. Préparation du sel d'anilinium

Une masse connue du composé solide contenant l'anilinium (AS) était placée dans un mortier en porcelaine, et une masse de peroxydisulfate d'ammonium (APS), calculée pour une stoechiométrie aniline/APS = 1/1,25, était ajoutée dans le mortier puis l'ensemble était broyé vigoureusement. Au cours de ce broyage, le contenu du mortier changeait progressivement de couleur. Les solides Blancs de sels d'anilinium, prenaient une coloration grisâtre qui s'accroissait avec la formation progressive de la polyaniline après 20 min.

II.4. Etudes cinétiques de polymérisation par voie mécano-chimique

Nous développons une quantité de 1,42 g de sulfate d'anilinium (AS) solides et 3,42 g de peroxydisulfate d'ammonium (APS) ont été préalablement broyées séparément puis mises en contact dans un mortier. Le temps $t = 0$ était pris au début du broyage du mélange.

Le mélange de sulfate d'anilinium et peroxydisulfate ammonium Comme le montre la figure (13) à 0 min, Qui a duré de 60 min de broyage, Et le mélange est de couleur blanche, Après 20 minutes, Noter le changement de couleur gris et Après 60 minutes Noir Comme le montre la figure (14) avec des reflets verts lorsque la réaction est terminée.

A intervalle régulier (3 min) prendre une masse précise du mélange 0,05 g était prélevée et placée dans 20 mL de solvant (eau distillé), Cette suspension était ensuite soumise à une agitation pendant 2 min . Ensuite, nous mesurons pH et de la température à chaque fois .



Fig 13: AS + APS avant broyage t=0 min



Fig 14: AS + APS après 1h

II4.1. Par pH-mètre et température

La réaction d'oxydation de l'aniline libère de l'acide proportionnellement à la quantité de polyaniline formée. La détermination du pH de la solution, ou la mesure de la température du milieu réactionnel, permet de suivre aisément le déroulement cinétique de la réaction.

Nous avons ensuite mesuré le pH après chaque 3 minutes à l'aide un pH mètre.

II.4.2. Par UV-Visible

La spectroscopie UV-VIS permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de polymérisation. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre. Cette technique nécessite de dissoudre l'échantillon, Les solvants de la PANi sont rares. Dans notre expérience, nous avons testés le comportement de la PANI en deux milieux acides et basques.

Apré avoir préparé la solution mère, nous avons pris 4 ml de ce solution comme étalonnage de UV/visible, apré pénètre cette volume dans ce appareil, nous obtenons un concentration initial C_0 , apré cette experionce on réduit 2 ml de V_0 , ensuite on ajoute 2 ml de l'eau.

II.4.2.1. En milieu acide

A) Courbe d'étalonnage

Nous testons le comportement de la PANI en milieu fortement acide comme milieu corrosif, 10 g de PANI ES sont immergés dans une solution concentrée 0.1N de l'acide (H_2SO_4).

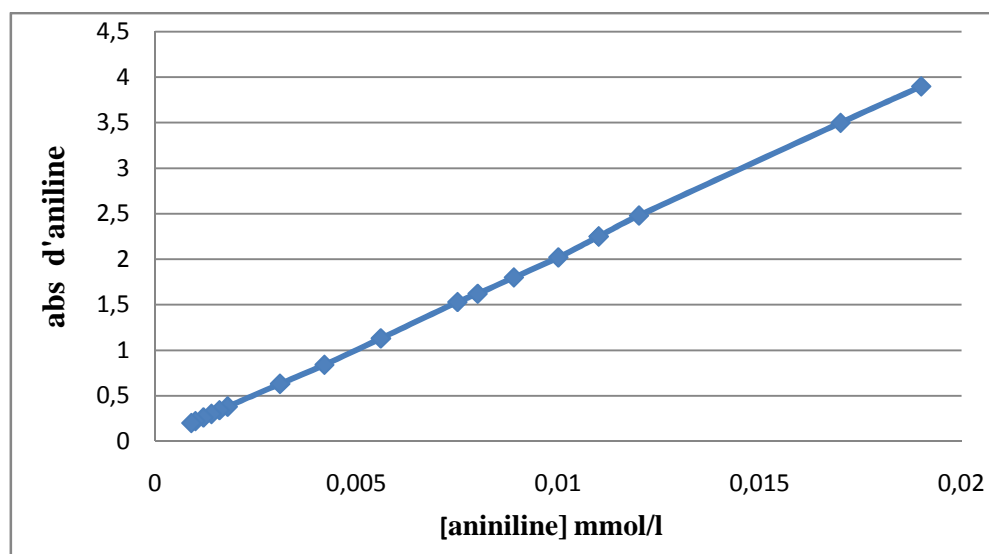


Fig 15: variation d'absorbance de l'aniline en fonction de concentration d'aniline max 254
En milieu acide (H_2SO_4)

B) Spectre UV

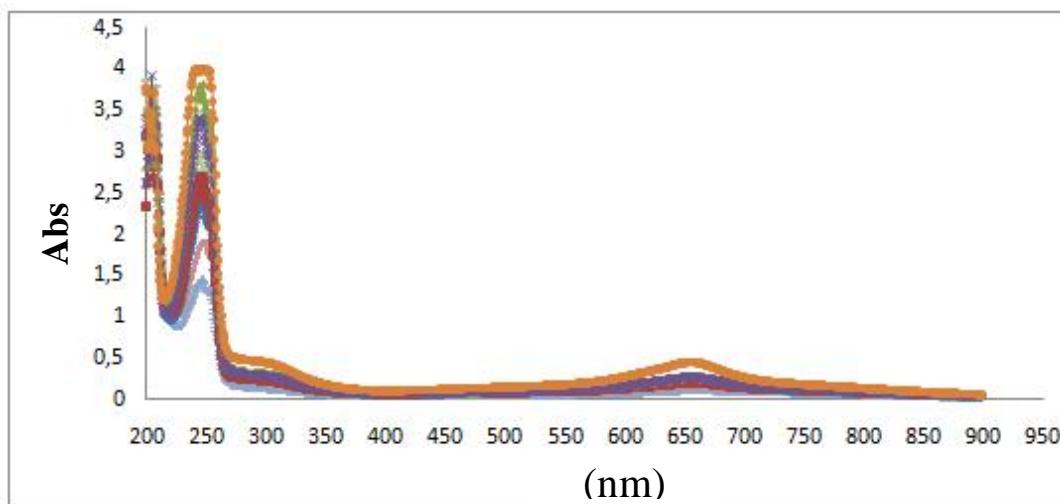


Fig 16: Spectre UV des solutions préparées par dissolution du mélange d'AS et d'APS en milieu acide.

La Figure 16 montre une décroissance, en fonction du temps, de l'absorbance à 254 nm correspondant à l'aniline. Cette décroissance de la concentration de l'aniline indique que la réaction de polymérisation a bien eu lieu.

II.4.2.2. En milieu basique

B) Courbe d'étalonnage

Nous testons le comportement de la PANI en milieu fortement basique comme milieu corrosive, 10g de PANI ES sont immergés dans une solution concentrée 0.5N de KOH.

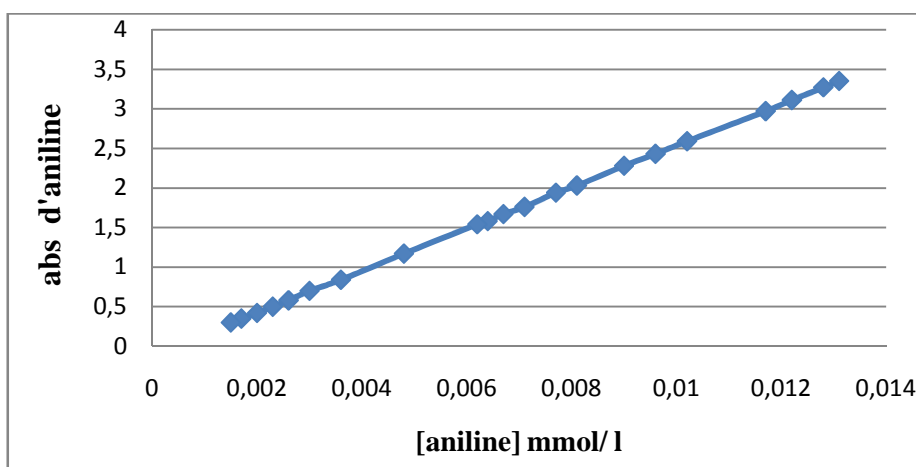


Fig 17: variation d'absorbance de l'aniline en fonction de concentration d'aniline max 280
En milieu acide (KOH)

B) Spectre UV

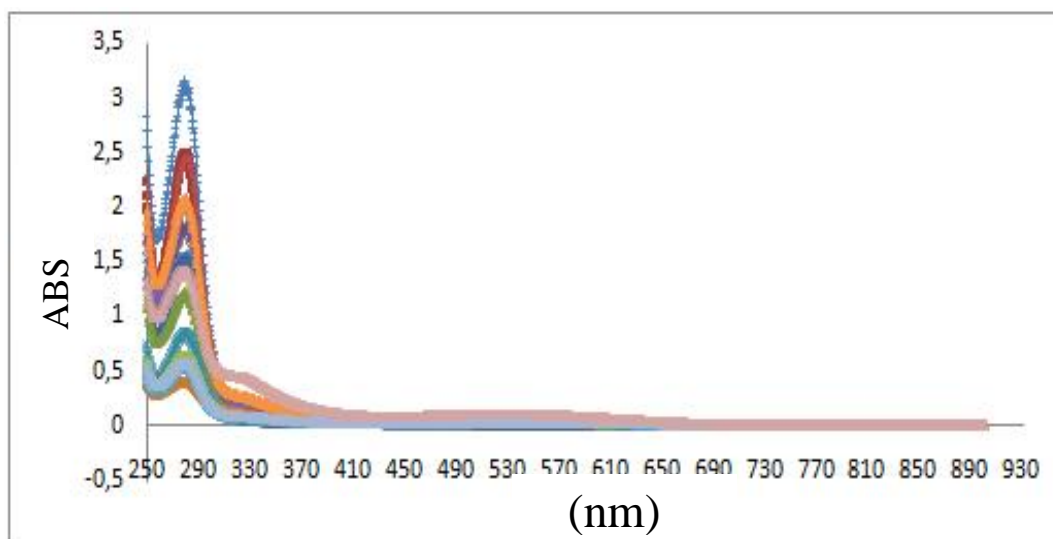


Fig 18: Spectre UV des solutions préparées par dissolution du mélange de AS et d'APS en milieu basique.

La Figure 18 montre une décroissance, en fonction du temps, de l'absorbance à 280 nm correspondant à l'aniline. Cette décroissance de la concentration de l'aniline indique que la réaction de polymérisation a bien eu lieu.

II.4.2.3. Mesure des absorbances des solutions prélevée

Des quantités connues de solides contenant un dérivé de l'aniline 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. A intervalle régulier, une masse précise du mélange (0,05 ou 0,1 g) était prélevée et placée dans 20 mL de solvant organique. Cette suspension était ensuite soumise à une agitation ultrasonore pendant 2 minutes.

Nous faisons aussi une agitation des filtration des suspensions. Enfin nous prenons cette suspension pour faire une analyse spectrométrie UV/vis.

II.5. Caractérisation par morphologique par (MEB)

Cette technique nous a 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 de l'UMMTD.

III. Résultats et discussion

III.1. Oxydation chimique de l'aniline

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.

Le mélange de sulfate d'anilinium et peroxodisulfate ammonium Comme le montre la figure (15) à 0 min, qui a duré de 60 min de broyage, et le mélange est de couleur blanc, après 20 minutes, noter le changement de couleur gris et après 60 minutes noir comme le montre la figure (16) avec des reflets verts lorsque la réaction est terminée.

La progression de la réaction et la formation de la polyaniline ont été analysées en plaçant le mélange réactionnel en suspension dans de l'eau. Où nous mettons une quantité de 0.05 g dans 20 ml d'eau lorsque l'objet est agité pendant 2 min.

III.2. Etudes cinétiques de la réaction par voie mécano-chimique

Différentes préparations de polyaniline sont effectuées afin d'étudier leur cinétique. A intervalle régulier (3 min) prendre une masse précise du mélange 0,05 g était prélevée et placée dans 20 mL de solvant (eau distillée), cette suspension était ensuite soumise à une agitation pendant 2 min. Ensuite, nous mesurons pH et de la température à chaque fois. La figure (19) montre l'évolution de la coloration de la suspension obtenue en plaçant le mélange réactionnel dans de l'eau.

- La variation de coloration n de la suspension après 6 min
- La température de cette expérience initialement constant ($23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$), augmente après 6 min jusqu'à 45 min

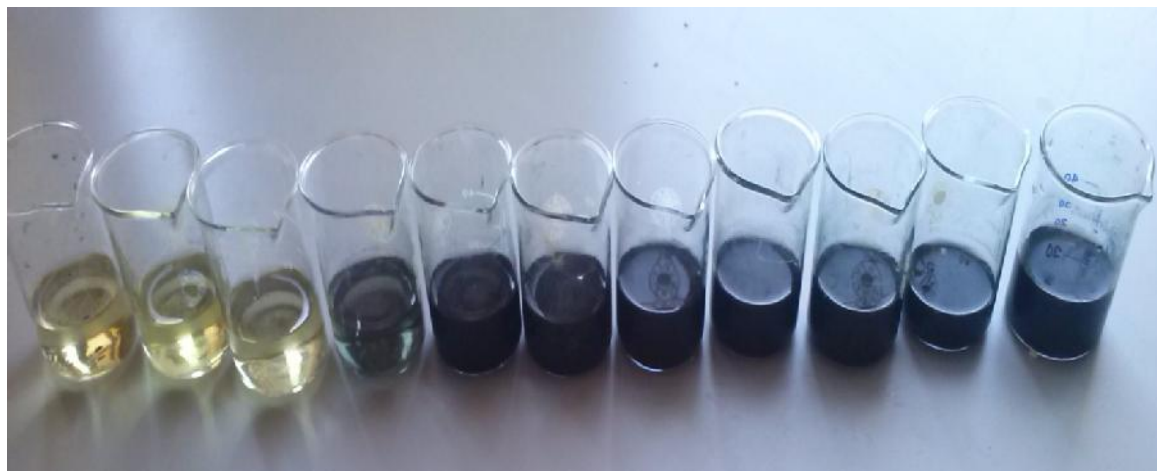


Fig 19: Prélèvement de 0,05 g de solide placé dans 20 mL d'eau une mesure toutes les 3 minutes lors du broyage d'un mélange d'AS et d'APS.

III.2.1. Variation du pH de la solution aqueuse du mélange réaction solide

Nous avons ensuite mesuré le pH après chaque 3 minutes à l'aide de pH mètre

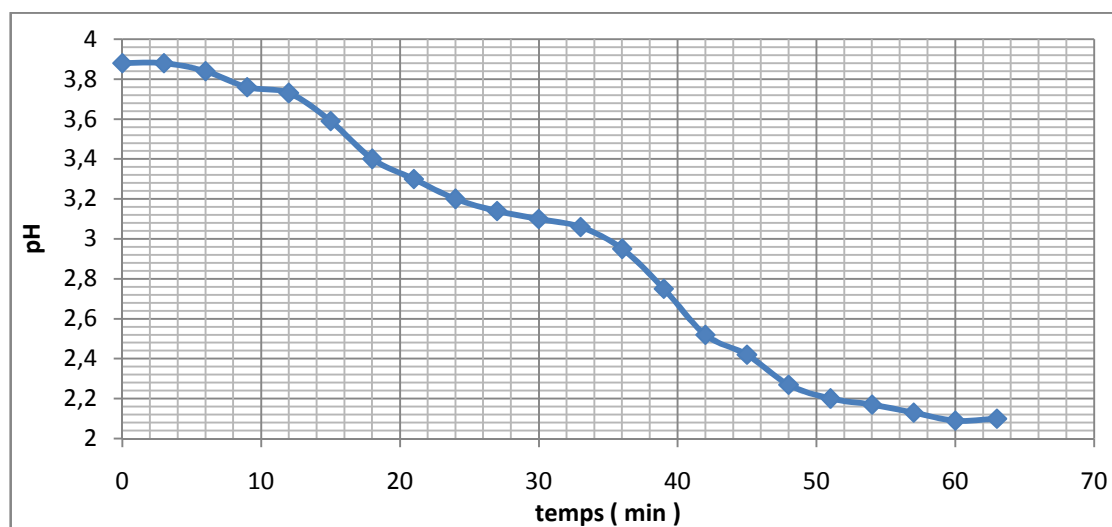


Fig 20: Les résultats de mesure du pH en fonction du Tempe

La Figure 20 montre l'évolution du pH de suspensions aqueuses préparées en plaçant dans de l'eau le solide réactionnel prélevé au cours du broyage d'un mélange de sulfate d'anilinium et d'APS, avec un rapport aniline/APS = 1/2. Le pH diminue puis se stabilise lorsque la réaction est terminée.

III.2.2. Variation du temperature de la solution aqueuse du mélange réaction solide

Nous avons ensuite mesuré la température après chaque 3 min à l'aide d'électrode de verre.

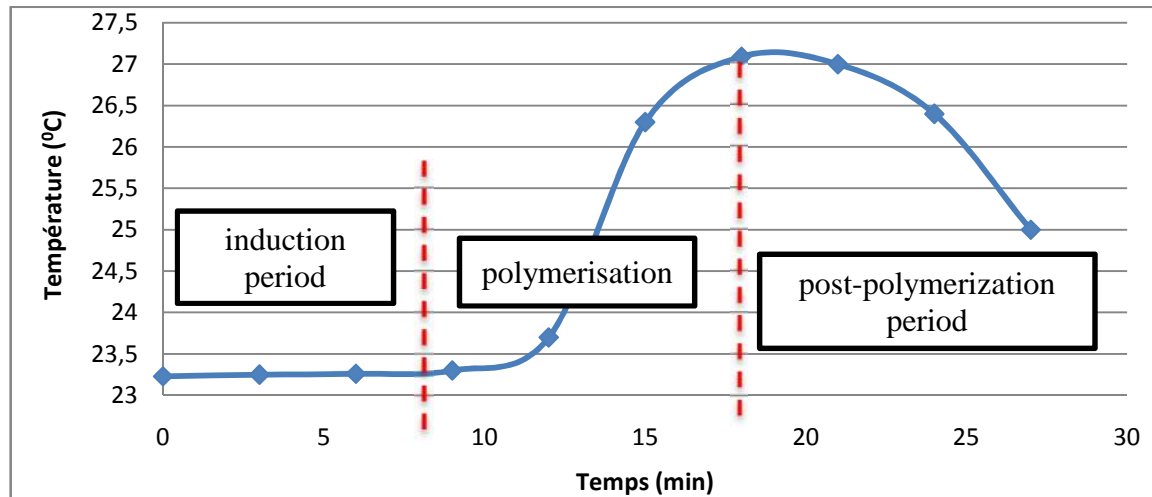


Fig 21: variation de la Température ($^{\circ}\text{C}$) en fonction de Tempe

La Figure 21 montre l'évolution de la température en fonction du temps lors de la polymérisation oxydative de l'aniline.

L'oxydation de l'aniline et de l'acide est exothermique est un sous-produit (**Fig.3**). Pour cette raison, le déroulement de la réaction peut être surveillé en enregistrant soit des changements de température. Où nous avons observé trois cas:

- 1^{er} cas de induction Lorsque la constante de température de 0 à 12 min, Lorsque la température est constante à 23 ° C
- 2^{ème} cas et c'est Polymérisation. Et à partir de 12 min, voire 42 min, Lorsque la température monte progressivement jusqu'à ce qu'il atteigne 27 ° C, un pic.
- Et une troisième affaire, à savoir le cas de period post-polymerization et à partir de 42 à 60 min, Où à 42 minutes, puis être plus élevé degré diminue relativement.

III.2.3. Variation de la concentration d'aniline associée au cours du broyage au milieu acide

Nous testons le comportement de la PANI en milieu fortement acide comme milieu corrosif, 10 g de PANI ES sont immergés dans une solution concentrée 0.1N de l'acide (H_2SO_4)

La courbe suivant montre la variation de concentration d'aniline en fonction de temps à partir l'absorbance d'aniline dans le APS au milieu acide.

La Fig 23 présente la variation de la concentration d'aniline associée dans le sel anilinium.

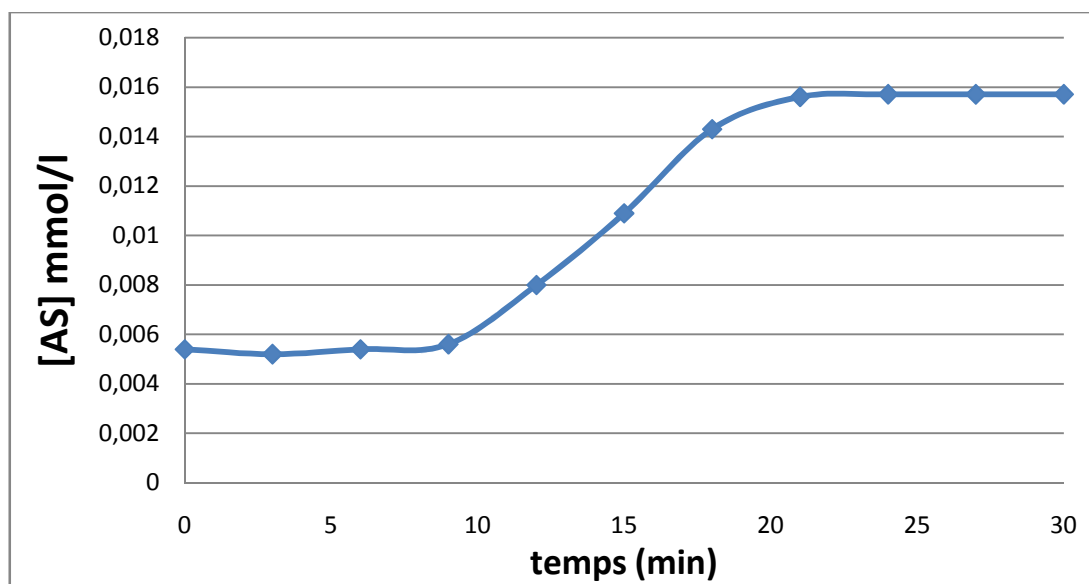


Fig 22 : courbe de concentration d'aniline en fonction de temps au milieu acide (H_2SO_4)

III.2.4. Variation de la concentration d'aniline associée au cours du broyage au milieu basique

Nous testons le comportement de la PANI en milieu fortement basique comme milieu corrosive, 10g de PANI ES sont immergés dans une solution concentrée 0.5N de KOH.

La courbe suivant montre la variation de concentration d'aniline en fonction de temps à partir l'absorbance d'aniline dans le APS au milieu basique.

La Fig 23 présente la variation de la concentration d'aniline associée dans le sel anilinium.

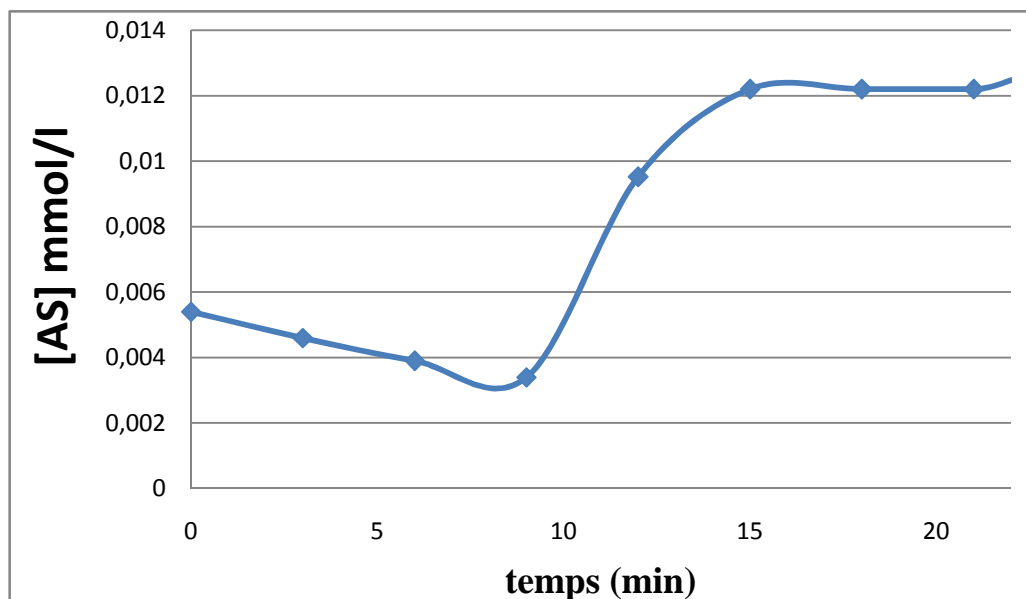


Fig 23: courbe de concentration d'aniline en fonction de Tempe au milieu basique (KOH)

III.3. Morphologie de PANI

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la topographie des échantillons synthétisés. L'un des avantages du MEB est une préparation d'échantillons relativement facile. Dans la plupart des cas, l'objet est collé ou vissé à un support conducteur.

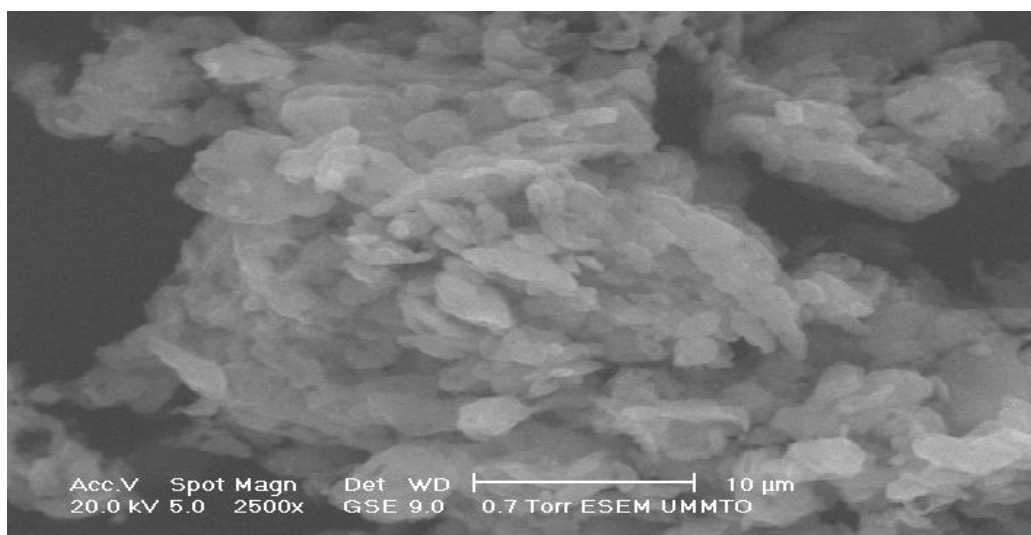


Fig 24: montre des morphologies de polyaniline par MEB 10 µm

La Figure 24: montre que la morphologie étudiée par microscopie électronique à balayage pour la polyaniline-APS 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 10 μm) ainsi le mauvais rinçage des produits.

VI. Conclusion

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

La cinétique de l'oxydation de l'aniline associée dans le sel du sulfate d'anilinium AS 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 pH est constante, parce que le polymère n'a pas encore été formé. 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 appelé Période réactionnelle, post-réactionnelle. Lorsque la réaction est terminée, c'est une phase de post-polymérisation qui découle.

- La morphologie de la polyaniline-AS 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 de polymérisation dans des conditions sans solvants (conditions environnementales) pour avoir des produits concurrents à ceux préparés dans des milieux en présence de solvants.

II. Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977 (1977) 578.
- [2] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gua, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [3] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synt. Meta.* 48 (1992) 91.
- [4] A.A. Pud, *Synt. Meta.* 66 (1994) 1.
- [5] X. Jing, Y. Wang, D. Wu, J. Qiang, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 75.
- [6] P.L.B. Araujo, E.S. Araujo, R.F.S. Santos, A.P.L. Pacheco, *Microelectr. J.* 36 (2005) 1055.
- [7] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1.
- [8] BIDAN G. Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, Développements et applications des polymères conducteurs électroniques. Édité par le Groupe Français d'études et applications des Polymères, 1994, vol. 9, p. 137-254.
- [9] DE SURVILLE R, JOZEFOWICZ M, YU L.T., PERICHON J. et BUVET R. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta*, 1968, 13, p. 1451.
- [10] GENIÈS E. M., LAPKOWSKI M. et TSINTAVIS C. La polyaniline : préparations, propriétés et applications. *New J. Chem.*, 1988, 12, p. 181.
- [11] T. Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla, Doping effect of organic sulphonic acids on the solid-state synthesized polyaniline. *J. Applied Polymer Sc.* 105 (2007) 576-584.
- [12] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal, Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics*, 90 (2005) 367-372.
- [13] J. Huang, J.A. Moore, J.H. Acquaye, R.B. Kaner, Mechanochemical route to the conducting polymer polyaniline. *Macromolecules*, 38 (2005) 317-321
- [14] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1.
- [15] A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein,

Synth. Met. 29 (1989) 141.

[16] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Faraday Discuss. Chem. Soc. 88 (1989) 31

[17] Wang Y, Liu Z, Han B, Sun Z, Huang Y, Yang G. Langmuir 2005 ; 21:833.

[18] Han J, Liu Y, Guo R. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 2008;46:740.

[19] Zhang L, Wan M, Wei Y. Macromol Rapid Commun 2006 ; 27:366.

[20] Li G, Jiang L, Peng H. Macromolecules 2007 ; 40:7890.

[21] Pang S, Li G, Zhang Z. Macromol Rapid Commun 2005 ; 26:1262.

[22] Rahy A, Sakrout M, Manohar S, Cho SJ, Ferraris J, Yang DJ. Chem Mater 2008 ; 20:4808.

[23] Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., Inverse emulsion polymerization : a new route for the synthesis of conducting polyaniline. Synthetic Metals, 2002.128(3): p. 311-316.

[24] Liao, C. and Gu, M., Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. Thin Solid Films, 2002. 408(1-2): p. 37-42.

[25] 21. Xu, P., Singh, A, and Kaplan, D, Enzymatic Catalysis in the Synthesis of Polyanilines and Derivatives of Polyanilines, in Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers.2006.p.69-94.

[26] 22. Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., Photopolymerization of aniline derivatives in Solid state and its application. Synthetic Metals, 2001. 119(1-3): p. 337-338.

[27] Syed, A.A. and Dinesan, M.K., Review: Polyaniline-A novel polymeric material. Talanta, 1991. 38(8): p. 815-837.

[28] Cao, Y., et al, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. Polymer, 1989. 30(12): p. 2305-2311.

[29] Morales, G.M., Miras, M.C., and Barbero, C., Anion effects on aniline polymerisation. Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic, 1999. 101(1-3): p. 686.

[30] Yasuda, A. and Shimidzu, T., Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃. Synthetic Metals, 1993. 61(3) : p. 239-245.

[31] Geng, Y., et al, Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. Synthetic Metals, 1998. 96(1) : p. 1-6.

- [32] Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. 84(19): p. 3618-3622.
- [33] Huang, Z., et al, Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl- Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. *Langmuir*, 1997. 13(24) : p. 6480-6484.
- [34] Guan, F., et al, Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4) : p. 131-137.
- [35] Duic, L.J., Mandic, Z., and Kovacicek, F.J., The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 1994. 32(1) : p. 105-111.
- [36] Lapkowski, M. and Fryczkowski, R., Electrochemical synthesis of soluble polyaniline in non aqueous solutions. *Polish Journal of Chemistry*, 1994. 68(8) : p. 1597-1602.
- [37] J. Laska, D. Djurado, W. Łuzny, X-ray study of plasticized Polyaniline, *European Polymer Journal*, 38, (2002), pp 947–951.
- [38] A. J. Milton et A. P. Monkman, A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy, *J. Phys D: Applied physics* 26, (1993), pp 1468-1474.
- [39] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, Volume 34, Issue 8, (2009), pp783-810.
- [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), pp 917.
- [41] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, Organic thin-film transistors : A review of recent advances, *IBM Journal of Research and Developpement*, 45, (2001), pp 11.
- [42] J. Joo, A. J. Epstein, Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers, *Applied Physics Letters* 65, (1994), pp 2278.

- [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. *Synth. Met.* 156,(2006), pp 1249–1255.
- [44] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synth. Met.* 156, (2006), pp 721–723.
- [45] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline : Structural analysis and application for battery, *Synthetic Metals*, 28, (1989), 629.
- [46] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.* 93, (1998), pp 143.
- [47] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline : A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 2, (1998), pp 277- 324.
- [48] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, 27 (2002) pp135-190.
- [49] F. Arnaud, Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [50] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 2, (1998), pp 277- 324.
- [51] J. Planes, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [52] J. Stejskal, I. Spurina, Polyaniline: thin films and colloidal dispersions, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 5, (2005), pp 815–826.
- [53] J. Stejskal, R. G. Gilbert, polyaniline : preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, (2002), pp 857–867.
- [54] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J Heeger, P. Smith, Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid, *Synthetic Metals*, Volume 26, Issue 4, (1988), pp 383-389.

- [55] M. Łapkowski, Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, Volume 35, Issues 1-2, (1990), pp 169-182.
- [56] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, Kinetic study of the constant-potential electropolymerization of aniline in perchloric acid solution, *Synthetic Metals*, Volume 101, Issues 1-3, (1999), pp 752-753.
- [57] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine), *Materials Chemistry and Physics*, 89, (2005), pp 1–5.
- [58] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly(o-toluidine) fibers: role of processing, *Synthetic Metals*, Volume 68, Issue 3, (1995), pp 207-211.
- [59] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, Spectrophotometric investigation of CSA-protonated polyaniline solutions and films, *Synthetic Metals*, Volume 84, Issues 1-3, (1997), pp 585-586.
- [60] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, (1995), pp 171-172.
- [61] V. I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, Volume 156, Issues 21-24, (2006), pp 1368-1377.
- [62] Y. Cao, A. J. Heeger, Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, Volume 52, Issue 2, (1992), pp 193-200.
- [63] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, Esters of 5-sulfo-i-phthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline: spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer, *Synthetic Metals*, Volume 114, Issue 2, (2000), pp 125-131.
- [64] A. Pron, J-E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska., Processable conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 57, Issue 1, (1993), pp 3520-3525.

- [65] A. Pro , W. Łu ny, J. Laska, Thermally processable polyaniline protonated with diphenyl phosphate - preparation and structural aspects, *Synthetic Metals*, Volume 80, Issue 2, (1996), pp 191-193.
- [66] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, (1995), pp 85-92.
- [67] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne et A. Pron, Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups, *Macromolécules* 33, (2000), pp 2107-2113.
- [68] A. I. Kuestan, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press (2013).

Annexes

ANNEXES

I.UV-Visible

Pour faire un analyse de polyaniline dans le 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).

Nous allons étudiée la consommation d'aniline à partir de l'absorbance d'aniline par UV-vis. **(Laboratoire de gêné de procédé, Univ-d'el oued)**

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



Figure 25 : le spectrophotomètre UV/vis Lamarque : UV-1800/shimadzu, UV-VIS, entre 200 et 900 nm

I.4.1) Microscopie électronique à balayage MEB

L'appareil utilisé est de type PHILIPSE ESEM XL 30 à filament de tungstène (figure III-0), 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 de l'UMMTD.

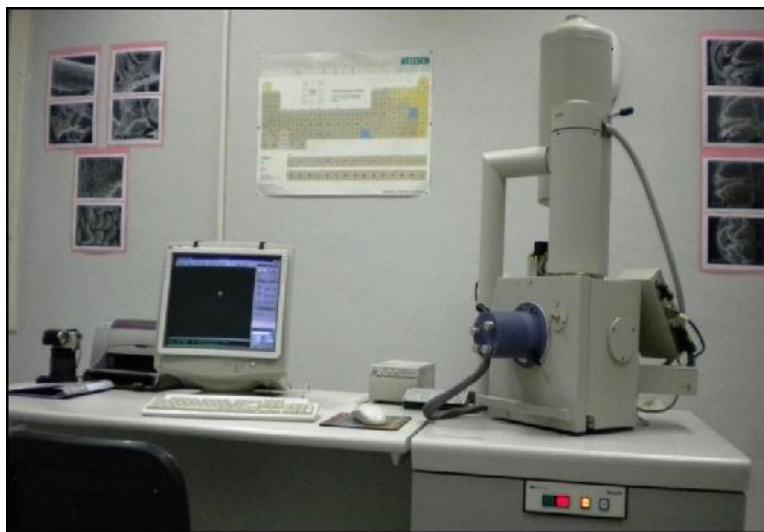


Fig 26: microscopie électronique à balayage de type PHILIPS ESEM XL30

Morphologie de PANI produite

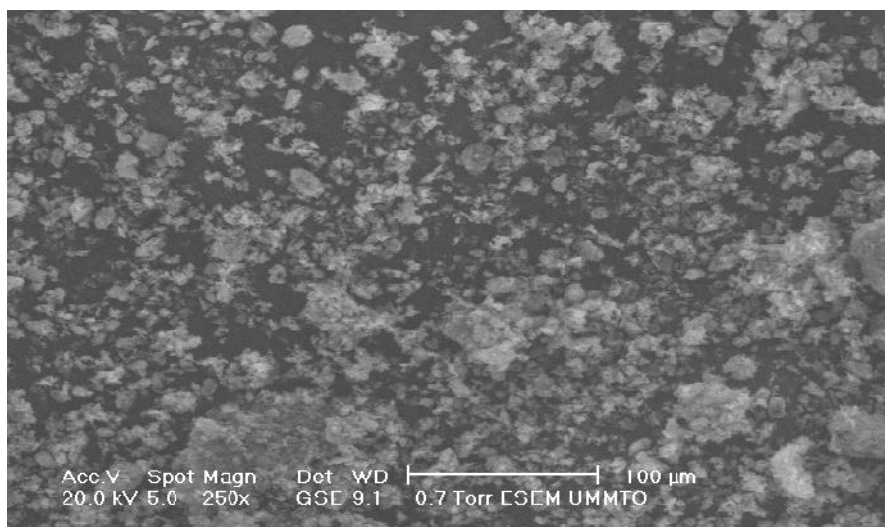


Fig 27: montre des morphologies de polyaniline par MEB 100 μm

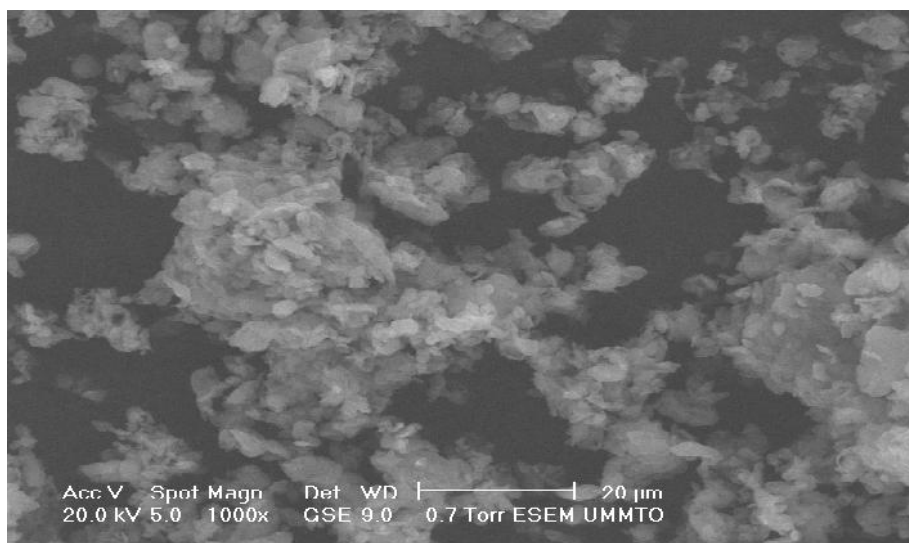


Fig 28: montre des morphologies de polyaniline par MEB 20 µm