

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي-برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ  
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Mémoire de master

Intitulé

**Etude De L'effets Des Particules Métalliques Sur Les Propriété  
Electriques Et Thermiques  
Des Nanocomposites**

Présenté Par : Dahmani Aya

Hadjadj Faiza

Promotion juin 2021/2022

**Jury de soutenance :**

Président	: BOUZID Abderrazak	Pr	U-BBA
Encadreur	: TABABOUCHET Mohamed Yacine	MAA	U-BBA
Co-Encadreur:	HAMMA Amel	MCB	U-BBA
Examineur	: DADACHE Derradji	MCA	U-BBA

## **Remerciement**

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

*La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur Mr. Tababouchet yacine et Mdm.Hamma amel pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury :*

*Mr A. Bouzid. et Mr D .Dadache pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs et tous les Enseignants du département de science de la matière qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études.*

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

## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère «nadjla traikia »*

*A mon grand-père «Omar traikia » et ma grand-mère «fadila tabet» école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de*

*Ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A mon père : Farid*

*A ma sœur Anfel*

*A mes frères : Aymen, Younes*

*A mes chère oncles : djoudi, Abdenour, hacene*

*A mes tante : djazia, sara, amel ,Nadia*

*A mes chères amies : Sara, Nouara*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À mes chers parents a mon marie Imad à qui je dois beaucoup,  
jamais je ne saurais m'exprimer quant aux sacrifices  
et aux dévouements que vous avez consacré à mon éducation et mes études.*

*A mes frères et toute ma famille*

*Hadjadj*

## Sommaire

### **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I-1 Généralité sur les polymères</b> .....	page 3
<b>I-2 Les polymères</b> .....	page 4
<b>I-2-1 Les polymères synthétiques</b> .....	page 4
a. Les thermoplastiques .....	page 4
b. Les thermodurcissables.....	page 4
c. Les élastomères .....	page 4
<b>I-2-2 Les polymères linéaires</b> .....	page 5
<b>I-2-3 Les polymères réticulés</b> .....	page 5
a. Les polymères bidimensionnels.....	page 5
b. Les polymères tridimensionnels.....	page 5
<b>I-3 Les polymères conducteurs</b> .....	page 5
<b>I-3-1 Généralités sur les polymères conducteurs</b> .....	page 6
<b>I-3-2 La structure des polymères conducteurs</b> .....	page 6
1. Structure chimique.....	page 7
2. Structure électronique.....	page 7
<b>I-3-3 Classification des polymères conducteurs</b> .....	Page 8
1- Polymères conducteurs ioniques.....	page 8
2- Les polymères conducteurs électroniques.....	page 8
2.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) .....	page 9
2.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	page 9
<b>I-3-4 Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs</b> ...	page 10
<b>1. La Conductivité</b> .....	page 10
<b>2. Mécanisme de la conduction</b> .....	page 11
<b>I-3-5 La synthèse des polymères conducteurs</b> .....	page 13

<b>1. Synthèse par voie chimique.....</b>	<b>page 13</b>
<b>2. Synthèse par voie électrochimique.....</b>	<b>page 14</b>
<b>I-3-6 Dopage des polymères organique conducteurs.....</b>	<b>page 14</b>
<b>1-Méthodes de dopage.....</b>	<b>page 15</b>
a. Dopage chimique.....	page 15
b. Dopage électrochimique.....	page 15
c. Dopage photochimique.....	page 15
d. Dopage par injection de charges à l'interface.....	page 15
<b>I-3-7 Utilisations des polymères conducteurs.....</b>	<b>page 16</b>
<b>I-4 La poly aniline.....</b>	<b>page 16</b>
<b>I-4-1 Historique et généralités sur les poly anilines.....</b>	<b>page 16</b>
<b>I-4-2 structure de poly aniline.....</b>	<b>page 16</b>
<b>I-4-3 Synthèses de la poly aniline.....</b>	<b>Page 17</b>
a) Synthèse par voie chimique.....	page 17
b) Synthèse électrochimique.....	page 17
<b>I-4-5 Les applications de polyaniline.....</b>	<b>page 18</b>
<b>I-5 Les nanocomposites.....</b>	<b>page 18</b>
<b>I-5-1 Constituants des nanocomposites.....</b>	<b>page 18</b>
a. La matrice.....	page 18
b. Renfort.....	page 18
c. Les charges.....	Page 18
<b>I-5-2 Nanocomposites conducteurs.....</b>	<b>page 19</b>
<b>I-5-3 Principales vois d'élaboration des nanocomposites.....</b>	<b>page 20</b>
a. Préparation en solution (Solvatation).....	page 20
b. Polymérisation in-situ.....	page 20

c. Préparation à l'état fondu.....	page 20
<b>I-5-4 Applications.....</b>	<b>page 20</b>

## **Chapitre II : étude expérimentale.....page 22**

### **II -1 Introduction.....page 23**

#### **II-1-1 Synthèses et caractérisation de la polyaniline..... page 24**

#### **II-1-2 Synthèse chimique de la Polyaniline (PANI).....page 24**

##### **A-matériel pour la synthèse.....page 25**

#### **II-1-3 Les principales caractéristiques physico-chimiques..... page 25**

### **II-2 Appareillages..... page 25**

#### **II-2-1 Matériaux utilisées..... page 25**

    A- La spectroscopie infrarouge IR..... page 25

    B- Analyse thermogravimétrique (ATG).....page 26

    C- Mesure de la conductivité électrique ( $\sigma$ ).....page 27

    D- Broyeur..... page 27

#### **II-2-2 Synthèse des de la Polyaniline et sa complexation par le Titane et l'argent**

    a. Synthèse chimique de la polyaniline.....page 28

    b. Filtration.....page 28

#### **II -2-3 Synthèse chimique des nanocomposite.....page 29**

    A-dopage de polyaniline par  $\text{TiO}_2$ ..... page 29

    B-dopage de polyaniline par  $\text{AgNO}_3$ ..... page 30

## **Chapitre III : résultats et discussion.....page 31**

### **III- Résultats et Discussion.....page 32**

<b>III-1 Spectroscopie Infrarouge</b> .....	Page 33
<b>III-2 Conductivité des nanocomposites</b> .....	page 36
<b>Conclusion</b> .....	page 39
<b>Reference</b> .....	page 40

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**APS** : Persulfate d'ammonium

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**PANI** : Polyaniline

**PCE** : polymère conducteur extrinsèques

**PCI** : polymère conducteur intrinsèques

**PA** : Polyacételen

**PPP** : Polygraphényène

**PI** : Polythiophène

**PPy** : Polypyrrole

## Liste des figures :

<b>Figure 1 :</b> représentation de la chaîne d'un polymère linéaire .....	page 4
<b>Figure 2 :</b> représentation schématique d'un polymère bidimensionnel.....	page 5
<b>Figure 3 :</b> Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	page 5
<b>Figure 4 :</b> représentation de la structure chimique de quelque polymère conducteur.....	pages 7
<b>Figure 5 :</b> Représentation d'une bande de valence et de conduction (Eg).....	page 7
<b>Figure 6 :</b> Représentation de model de bandes des conducteurs, des semi-conducteurs et isolants..	page 8
<b>Figure 7 :</b> classification des Polymères conducteurs.....	page 8
<b>Figure 8:</b> représente l'échelle de la conductivité des différents matériaux.....	page 11
<b>Figure 9 :</b> représente des liaisons ( $\sigma$ ) et ( $\pi$ ) dans la molécule d'éthylène.....	page 12
<b>Figure 10 :</b> phénomène de transport d'électron .....	page 12
<b>Figure 11 :</b> représentation schématique de la cellule électronique .....	page 14
<b>Figure 12 :</b> la structure de polyaniline.....	page 16
<b>Figure13 :</b> Schéma représentation d'un classification des nanocomposites.....	Page 19
<b>Figure 14 :</b> application des nanocomposite polymère.....	page 21
<b>Figure 15:</b> schéma représentation de Synthèses et caractérisation de la polyaniline .....	page 24
<b>Figure 16:</b> schéma et appareille de spectre infrarouge.....	page 25
<b>Figure 17 :</b> schéma et appareille d'analyse thermogravimétrique ATG.....	page 26
<b>Figure 18 :</b> Appareil mesure de la conductivité électrique .....	page 27
<b>Figure 19 :</b> appareil broyeur.....	page 27
<b>Figure 20 :</b> représentation de préparation de synthèse.....	Page 28
<b>Figure 21 :</b> représentation de filtration de polyaniline.....	page 29
<b>Figure 22 :</b> Spectre FTIR de la polyaniline.....	page 33-34
<b>Figure 23 :</b> thermo grammes des matériaux synthétisés à différents compositions de l'argent et de Titane respectivement.....	Page 34-35
<b>Figure 24 :</b> la variation de la conductivité en fonction de taux du dopant ( $Ti^{+2}$ ).....	page 36

**Figure 25:** la variation de la conductivité en fonction de taux du dopant ( $Ag^{+2}$ )..... Page 37

**Figure 26 :** Effet de la nature de dopant et le taux de charge sur la conductivité électrique de Polyaniline (PANi).....Page 38

## **Liste des tableaux :**

- Tableaux 1 :** classification des différents types des polymères..... page 3
- Tableaux 2 :** Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèque.....page 10
- Tableaux 3 :** les formules chimiques et la caractéristique physico-chimique des produits page 24
- Tableaux 4 :** résultat d'analyse de l'infrarouge.....page 32

## **INTRODUCTION**

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de recherche et de l'industrie. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs [1]. Ces matériaux offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages Électromagnétiques, etc. Ils ont été découverts dans les années 70 par Shira kawa, Heeger et Mac Diamide [2]. En effectuant l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène par de l'iode, ils ont mis en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. En 2000, le prix Nobel de chimie fut attribué à ces trois chercheurs pour cette découverte révolutionnaire et le développement de ce matériau.

La polyaniline est l'un des polymères semi-conducteur à utilisation variable. Elle permet d'offrir un compromis entre la stabilité, la conductivité et le bas coût [3, 4]. Toutefois, pour améliorer ses propriétés conductrices, on fait appel à la technique du dopage. C'est dans ce contexte, que rentre notre travail qui a pour objectif, de synthétiser la polyaniline, et de la doper par le nitrate d'argent et le dioxyde de Titane, en utilisant la technique de polymérisation oxydative in-situ.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre porte sur des généralités sur les polymères et les polymères conducteurs.
- Le deuxième chapitre d'écrite les matériaux utilisé est la procédés de synthèse du PANI ainsi que les procédés de dopage par l' $\text{AgNO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  dans ce chapitre aussi une description des techniques d'analyse utilisées pour les caractérisations données.
- Dans le dernier chapitre sont exposés l'ensemble des résultats ainsi que leur discussion. Enfin, on termine par une conclusion.

## **Références**

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098–1101 (1977)
- [2] Alexander Pud, Nikolay Ogurtsov, Alexander Korzhenko, Galina Shapoval, Some Aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers *Progress in Polymer Science* Volume 28, Issue 12, (2003), pp. 1701-1753
- [3] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline *Progress in Polymer Science* Volume 34, Issue 8, (2009), pp. 783-810
- [4] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, Universal frequency-dependent ac conductivity of conducting polymer networks *Appl. Phys. Lett.* 91, 122911 (2007)

---

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

# CHAPITRE I

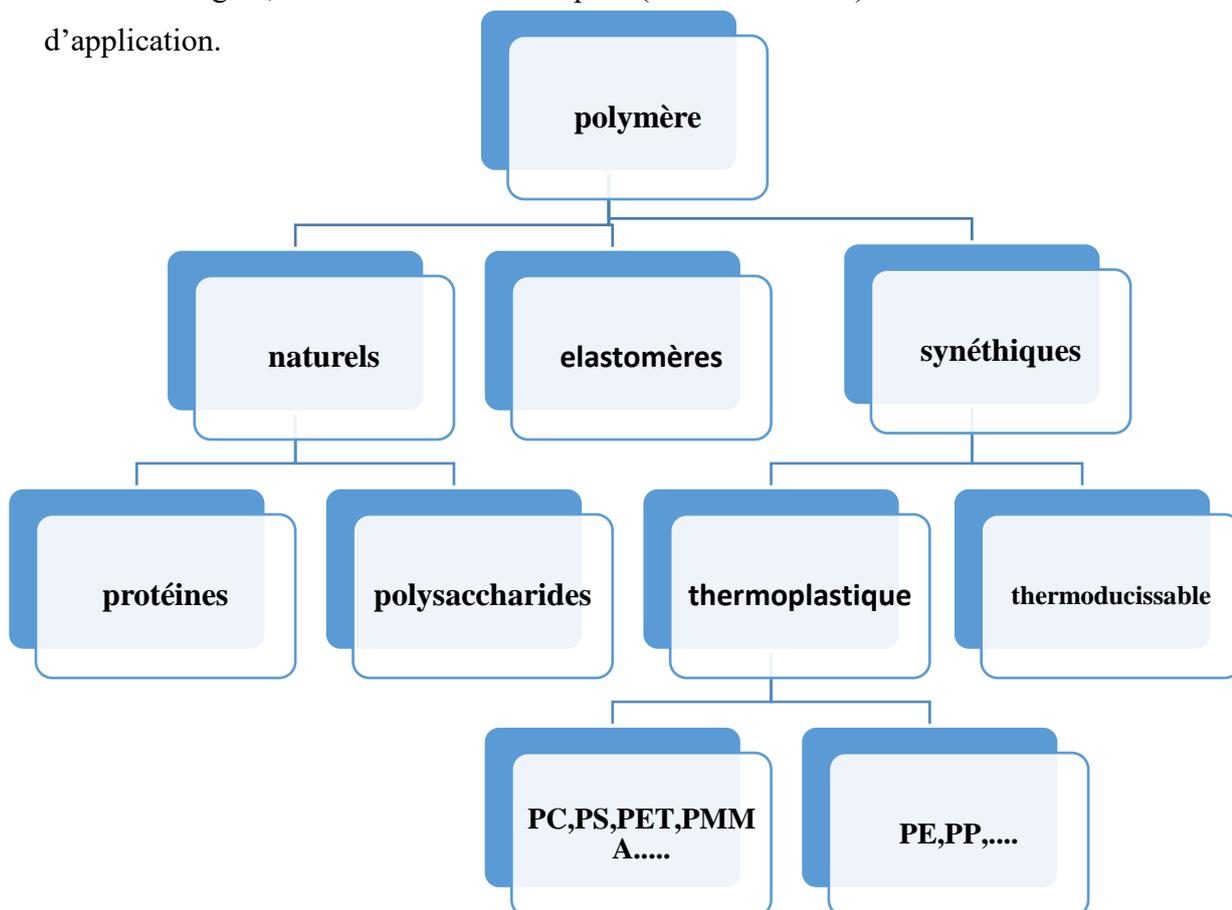
## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I-1 Généralité sur les polymères

Le polymère est un mot qui vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répétitif d'un même motif relie les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Un corps formé de polymère peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante[1].

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, la structure chimique (dimensionnalité) ou selon leurs domaines d'application.



**Tableau 1** : classification des différents types des polymères

En générale, les polymères naturelles ont des structures chimiques plus complexes que d'autres synthétiques, tel que : les élastomères, les polysaccharides, les protéines et les polypeptides... ces polymères sont issues de règnes animales ou végétale. [2]

Ce qui concerne les polymères naturels ; les élastomères peuvent être classés comme des polymères synthétiques qui ont des mêmes propriétés physico-chimiques

•Selon leurs domaines d'application, les polymères peuvent être classés en :

## **I-2 Les polymères :**

### **I-2-1 les polymères synthétiques :**

Ces polymères obtenus à partir du génie de l'homme (utilisation les modes de polymérisation de molécules monomères), ils ont distingués ainsi trois grandes classes de polymères : les thermoplastiques, les thermodurcissables, et les élastomères. [3]

#### **a. Les thermoplastiques :**

Les thermoplastiques sont des polymères solides généralement solubles formes des chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (forces de van der waals, dipolaire, ou liaisons hydrogène...). Ces polymères peuvent se cristalliser (les thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et mise en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement. [4]

#### **b. Les thermodurcissables :**

Sont des solides infusibles et insolubles qui forme un réseau tridimensionnel à partir de segment moléculaires liées entre elles par une densité élevée de liaisons primaires ; les thermodurcissables sont mise en forme de façon irréversible par de réticulation influencent l'ensemble des propriétés thermomécaniques de matériaux. [5]

#### **c. Les élastomères :**

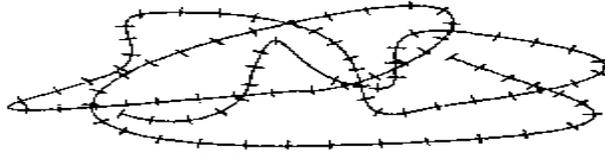
Les élastomères sont des solides souples, gonflables et sont généralement réticulées, formés de chaîne peu compactées et très mobiles (à température ambiante).

• Selon leurs structures chimique cette classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulières, sont très fortement influencé par la dimensionnalité des systèmes polymère. [6]

Les polymères peuvent encore être classés en deux catégories :

### **I-2-2 Les polymères linéaires :**

Pour chaque chaîne macromoléculaire est constitués d'un nombre élevé mais fini d'unité monomère [7]

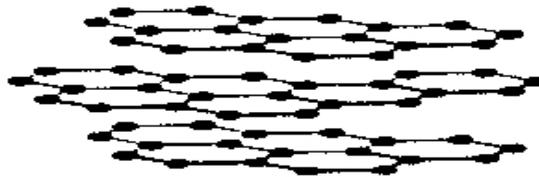


**Figure 1:** représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

### I-2-3 Les polymères réticulés :

#### a. Les polymères bidimensionnels :

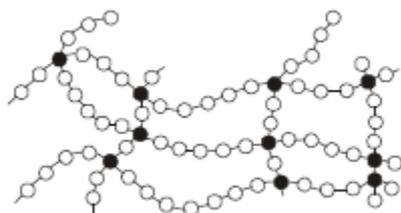
Ils sont présentés sous la forme de feuillée bidimensionnel, dans certaines peuvent être produit par la nature. [8]



**Figure 2 :** représentation schématique d'un polymère bidimensionnel.

#### b. Les polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomère de la valence moyenne et supérieure à deux ou encore de la réticulation de polymère linéaire [9]



**Figure 3 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

### I-3 Les polymères conducteurs :

#### I-3-1 Généralités sur les polymères conducteurs :

La première utilisation des polymères est dans le domaine d'isolation, et toute conductivité électrique dans un polymère fut considérée dans un premier temps comme un phénomène indésirable. En 1977, A.Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa, ont démontré que le poly(acétylène) de haute masse molaire pouvait être transformé en un matériau qui a une certaines propriétés électrique des métaux « matériau semi-conducteur » grâce à une simple réaction de dopage [10]. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ , soit seulement deux ou trois décades en dessous de celle des métaux. Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs (PCs). Cette découverte importante a d'une part initié une recherche intense sur les polymères conducteurs, [11]. et a conduit d'autre part à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie (2000) pour ces trois chercheurs. Cependant, la faible stabilité chimique des groupements (CH) de ce polymère conducteur a fortement limité les applications potentielles et cantonné désormais ce polymère dans le secteur de la recherche fondamentale. De fait le groupe de recherche de A.F Diaz et alla[12]. démontré en 1979 la possibilité de synthétiser des polymères conducteurs plus stable dont des cycle aromatique dans la chaîne polymérique tels que le Polypyrrole (PPy), la Polyaniline (PAni) ou encore les Polythiophènes (PTh), ce qu'il permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques. [13].

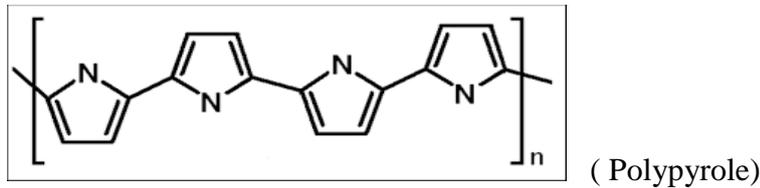
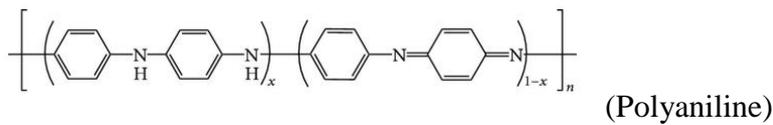
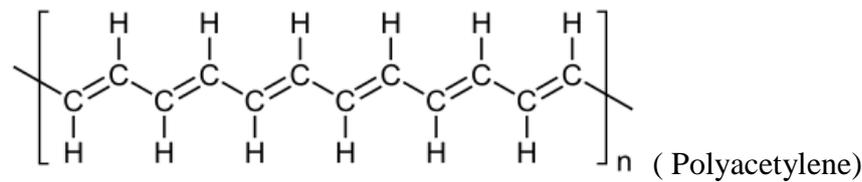
Le terme « polymère conducteur » est un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [14]. Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons), leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Un système  $\pi$ -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer les différentes propriétés de ces matériaux tels que la structure, les propriétés de transport électronique, et les possibilités de mise en œuvre[15].

### **I-3-2 La structure des polymères conducteurs :**

### I-3-2-1 Structure chimique :

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles Liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. [16]. Cette Structure Chimique est énergétiquement plus favorable qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons  $\pi$ ). Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs. [17].

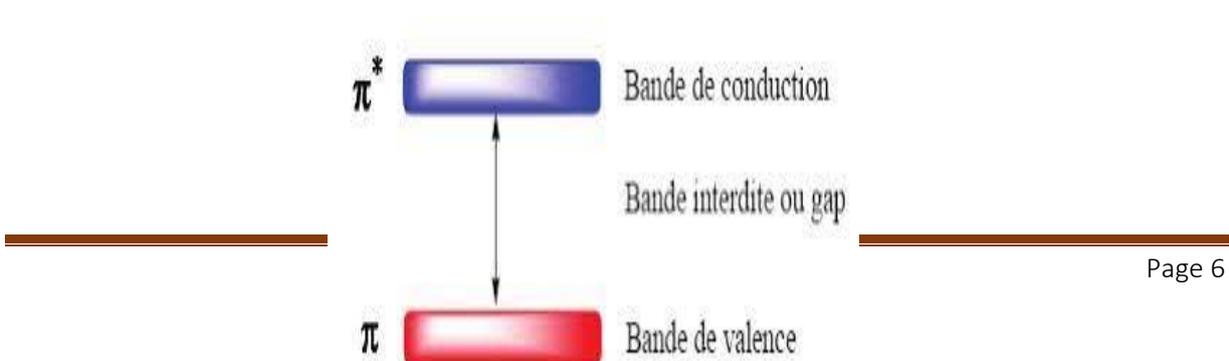


**Figure 4:** représentation de la structure chimique de quelque polymère conducteur.

### I-3-2-2 Structure électronique :

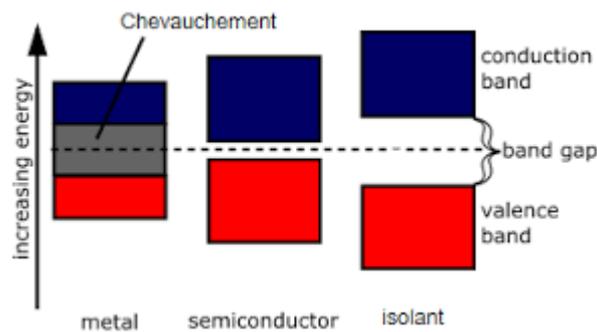
La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrètes. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [18]. La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique ; la figure ci-dessous montre les différents bandes de Transition d'électron ; l'électron se trouve dans la bande de de conduction (orbitale antiliantes  $\pi^*$ ) occupé de plus haute énergie. [19].

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère. [20]. La valeur énergétique de ce gap ( $E_g$ ) permet de différencier un isolant d'un conducteur :



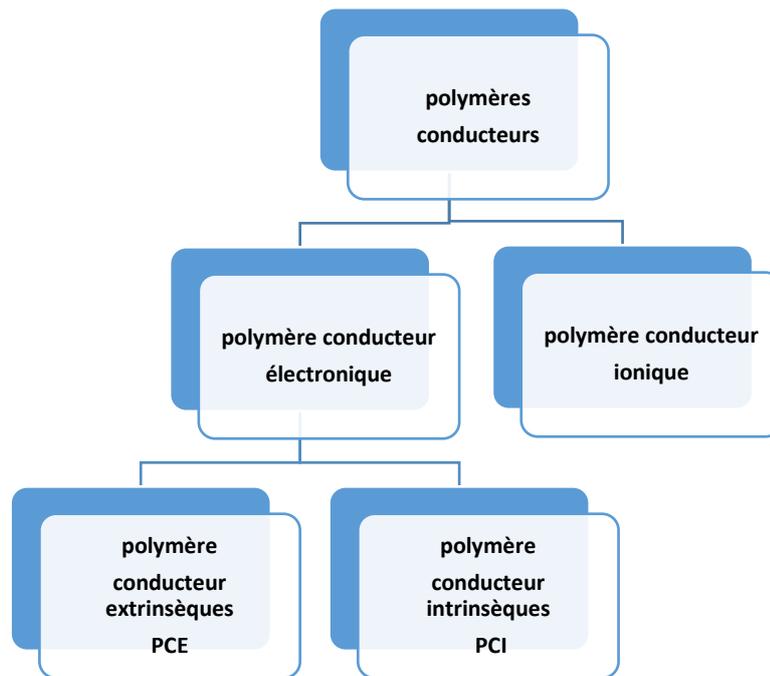
**Figure 5 :** Représentation d'un bande de valence et de conduction ( $E_g$ )

Les polymères, dans leur état neutre, c'est-à-dire non dopé, se présentent comme des isolants avec une bande interdite de quelques électronvolts (eV) à des valeurs supérieures de celle des polymères conducteurs, tandis que le gap dans les métaux tend vers 0, par exemple dans le cas d'un polymère conducteur la valeur de  $E_g = 3$  eV [21].

**Figure 6:** Représentation de model de bandes des conducteurs, des semi-conducteurs et isolants

### I-3-3 Classification des polymères conducteurs :

La classification des polymères conducteurs est complexe selon les différents critères, ils peuvent être classés en plusieurs familles ; selon la nature des charges circulant dans le polymère; soit des ions ou des électrons, on peut classer les polymères conducteurs tel que montré la figure ci-dessous



**Figure 7 :** classification des Polymères conducteurs

### **I-3-3-1 Polymères conducteurs ioniques :**

La conductivité dans ce type de polymères conducteurs, les charges sont transportées par des ions, ce sont des complexes du type polymères / sels ; Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides et comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles [22].

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations et la mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatisation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [23]. Dans les années 80 Michel Armand pu synthétiser pour la première fois un électrolyte solide à base des oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de Lithium dont l'objet à réaliser une batterie de lithium-polymère pour les véhicules électrique.

Parmi les applications des polymères conducteurs ioniques les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible.

### **I-3-3-2 Les polymères conducteurs électroniques :**

les polymères conducteurs électroniques (PCE) sont des macromolécules conjuguées présentant une structure de bande similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques.

#### **a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :**

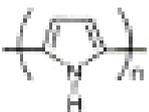
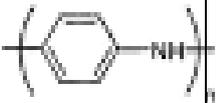
Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique [24]. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques [25].

#### b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. [26].

**Tableau2** : Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèque

Polymères	Famille de polymère	Structure chimique	Gap (eV)	Conductivité (S/cm)
Polyacétèlen (PA)	Polynique		Trans-PA 1.4 -1.5	$10^2 - 10^3$

<b>Polygraphényène(PPP)</b>	<b>Aromatique</b>		<b>2.7</b>	<b><math>10^2 - 10^4</math></b>
<b>Polythiophéne (PI)</b>	<b>Aromatique bétérocyclique</b>		<b>2.0 -2.1</b>	<b><math>10^2 - 10^4</math></b>
<b>Polypyrrole (PPy)</b>			<b>3.2</b>	<b><math>10^2 - 10^4</math></b>
<b>Poluaniline (PANI)</b>	<b>Aromatique</b>		<b>PANI- EB 1.4</b>	<b>I - <math>10^3</math></b>

### I-3-4 Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs :

#### I-3-4-1 La Conductivité :

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux (comme le cuivre ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres » et les solutions d'électrolytes (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leurs concentrations. La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre. [27].

Certain matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc.

l'unité de la conductivité électrique dans le système international d'unités (SI) est le Siemens par mètre. C'est le rapport de la densité de courant par l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de celle de la résistivité. [28]. Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma :  $\sigma$ .

Selon les matériaux,  $\sigma$  varie de  $10^8 \text{ S.m}^{-1}$  à  $10^{-22} \text{ S.m}^{-1}$  [28].

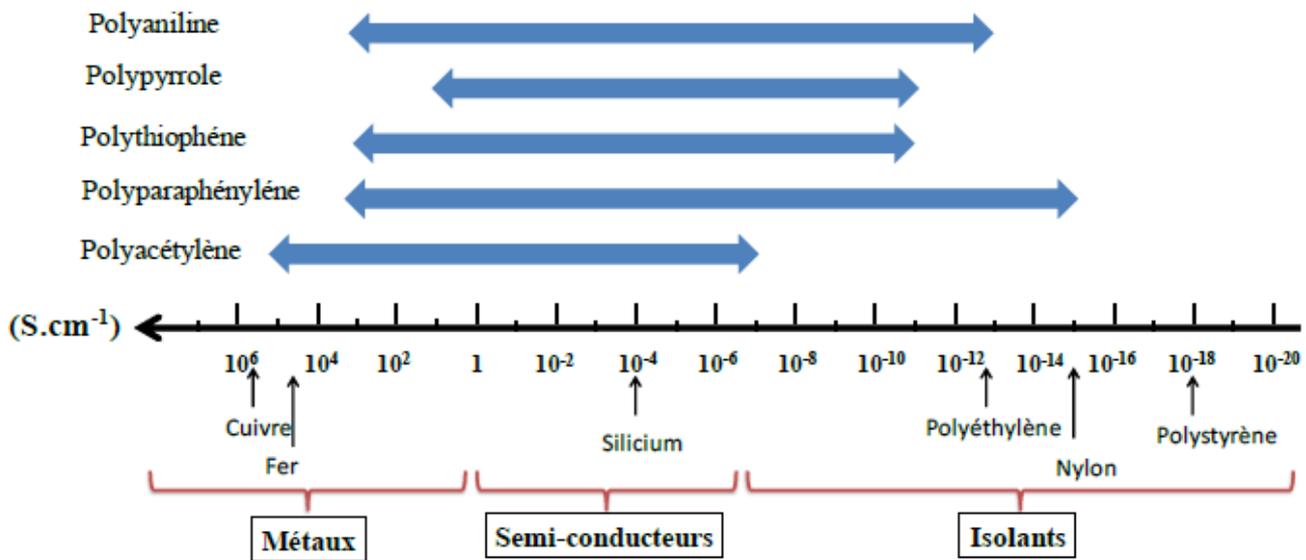
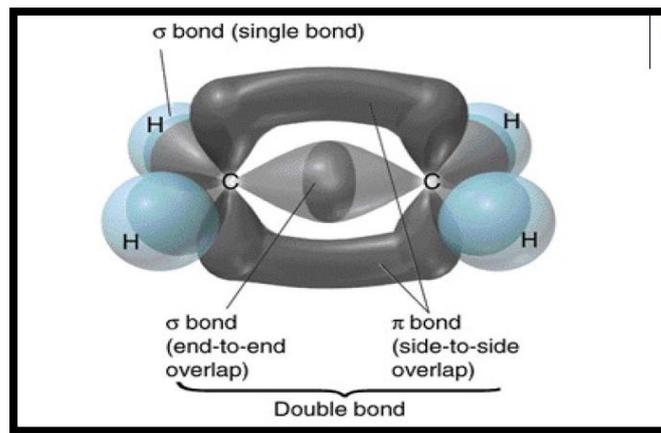


Figure 8 : représente l'échelle de la conductivité des différents matériaux

#### I-3-4-2 Mécanisme de la conduction :

L'état fondamental d'un atome de carbone possède 4 électrons de valence, qui se répartissent entre l'orbitale atomique 2s et les trois orbitales atomiques 2p. Une liaison simple entre deux atomes de carbone résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides  $sp^3$  de chaque atome de carbone. Ces liaisons  $\sigma$  assurent la cohésion du squelette du polymère, car elles sont très stables. Par conséquent, les électrons ne peuvent pas se déplacer et un matériau possédant ce type de liaison est généralement isolant. [29].

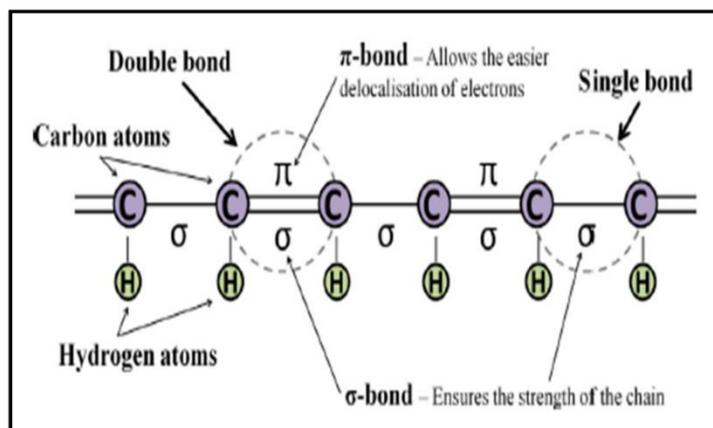
Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par un double liaison, l'atome de carbone est dit "d'hybridation  $sp^2$ ". Il possède 4 électrons de valence mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des Électrons de valence de l'atome de carbone (Électron  $\pi$ ) se situe sur une orbitale pz qui pointe Perpendiculairement au squelette de la chaîne. Le recouvrement de deux orbitales pz de deux atomes voisins de carbone doublement liés forme un orbital moléculaire  $\pi$  [30].



**Figure 9 :** représente des liaisons ( $\sigma$ ) et ( $\pi$ ) dans la molécule d'éthylène.

La propriété clé d'un polymère conducteur est la présence de doubles liaisons conjuguées à travers le squelette du polymère. Dans le cas de la conjugaison, les liaisons entre les atomes de carbone sont alternativement simples et doubles. Chaque liaison contient une liaison sigma ( $\sigma$ ) localisée qui forme une liaison chimique forte et contient également une liaison ( $\pi$ ) moins fortement localisée qui est plus faible. Cependant, la conjugaison ne suffit pas à rendre le matériau polymère conducteur, mais nécessite la présence d'un dopant pour introduit des espèces accepteurs ou donateurs d'électrons qui favorise le mouvement ou le déplacement des électrons le long de la chaîne (délocalisation dans la liaison ( $\pi$ )) ;

Il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans l'organisation structurale dans la mise en solution et dans la stabilisation d'un état de type métallique. La conductivité de polymère conducteur dopé dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux de dopage.



**Figure 10:** phénomène de transport d'électron

### **I-3-5 La synthèse des polymères conducteurs :**

#### **I-3-5-1 Synthèse par voie chimique :**

En principe les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, [31] de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) tels que la polyaniline, polythiophène,.... [32].

Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. [33]

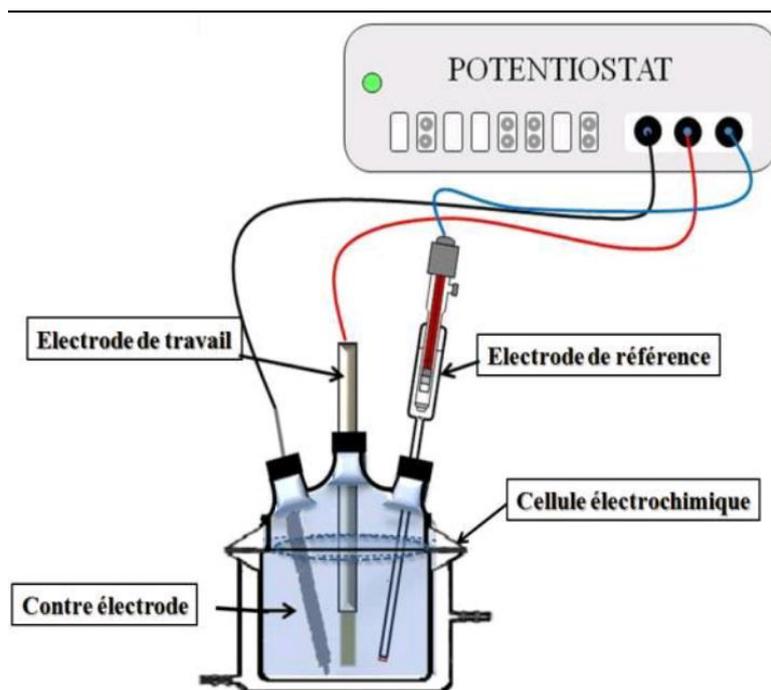
#### **I-3-5-2 Synthèse par voie électrochimique :**

L'électro polymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme Procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière Satisfaisante [34]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électro chimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant Approprié s'oxyde pour former un radical cationique qui à son tour réagit avec les autres radicaux pour former un polymère.

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi [35].

L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse.

Pour la synthèse et l'étude électrochimique, on utilise la cellule suivante :



**Figure 11** : représentation schématique de la cellule électronique

Le système est constitué de trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. L'ensemble est plongé dans l'électrolyte et relié électriquement à un appareillage de commande et à un microordinateur.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. [36]. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. [37]. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- ✓ une relative facilité de mise en œuvre,
- ✓ l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- ✓ des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- ✓ une adhérence et une homogénéité des films greffés,

### **I-3-6 Dopage des polymères organique conducteurs :**

Le dopage est un processus par lequel le polymère est soit oxydé, soit réduit pour créer des porteurs de charges. Au cours du processus de dopage, un polymère organique, soit un isolant

ou bien un semi-conducteur ayant une faible conductivité de l'ordre de  $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>, est converti en un polymère qui est dans le régime conducteur métallique ( $1$  à  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>) [ 38].

Les polymères conjugués à l'état d'origine non dopé sont des semi-conducteurs ou des isolants en raison de la grande bande interdite d'énergie supérieure à (3 eV). Par conséquent, on trouve les polythiophènes, les polyacétylènes ont une faible conductivité électrique de l'ordre de  $10^{-8}$  S/cm. Même à un très faible niveau de dopage inférieur à (1%), la conductivité électrique augmentera plusieurs fois d'environ  $10^{-1}$  S/cm.

Le dopage s'effectue selon deux procédés principaux, soit par addition des électrons qui correspond à une réaction de réduction ce type de dopage dite (type n) , ou bien par arrachement d'électrons qui correspond à une réaction d'oxydation, ce type de dopage dite dopage (type p).[ 39].

### I-3-6-1 Méthodes de dopage :

#### a. Dopage chimique :

Ce type de dopage dépend de transfert de charge entre le dopant et les chaînes des polymères conjugués, donc il s'agit des changements d'électrons ce qui modifie le nombre total d'électrons  $\Pi$  de ses derniers. [40].

#### b. Dopage électrochimique :

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte d'un polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.[41].



A- Et C+ représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. [42].

#### c. Dopage photochimique :

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et Séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie (hv) supérieur à son gap). Il y a Ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres.

A l'issue de Cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylene vinylene), poly p-phenyl phénol) ou pas (Polyacétylènes, polythiophènes) [29].

#### **d. Dopage par injection de charges à l'interface :**

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement Dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [43].

#### **I-3-7 Utilisations des polymères conducteurs :**

Les applications des polymères conducteurs sont nombreuses, y compris :

- Des batteries rechargeables.
- Des diodes électroluminescentes organiques (OLED).
- Des cellules photovoltaïques.
- Des matériaux de protection des métaux contre la corrosion.
- Des capteurs des gaz. [44]

#### **I-4 LA POLYANILINE :**

##### **I-4-1 Historique et généralités sur les polyanilines :**

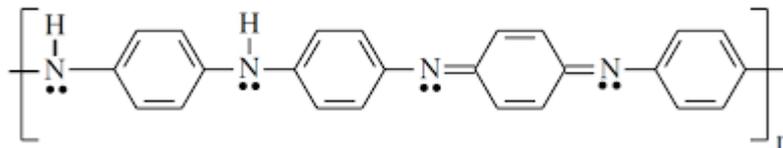
La polyaniline (PANI) est une poudre vert foncée, produite par polymérisation oxydative de l'aniline peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. [45]. Ce matériau est Constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un Hétéroatome d'azote. Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante Ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrivit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur. [46]

##### **I-4-2 structure de polyaniline :**

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule représentée. Cette formule est le résultat direct de l'oxydation dans certaines conditions du monomère d'aniline [47].

La valeur de x définit le degré d'oxydation du polymère. A chaque degré d'oxydation x correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. La forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine-sel, est obtenue par

dopage de type acide de la forme émeraude basique. Ce dopage est réversible et consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines [48].



**Figure 12 :** la structure de polyaniline

### I-4-3 Synthèses de la polyaniline :

La polyaniline est généralement synthétisée par deux voies : chimique ou électrochimique. Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme isolante (non-dopée). [49]

#### a) Synthèse par voie chimique :

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de l'aniline par des oxydants chimiques, tels que le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ , l'iodate de potassium  $(\text{KIO}_3)$ , le permanganate de potassium  $(\text{KMnO}_4)$ , le trichlorure de fer  $(\text{FeCl}_3)$ , le chromate de potassium  $(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ , le bromate de potassium  $(\text{KBrO}_3)$ , trioxochlorate de potassium  $(\text{KClO}_3)$ . [50]. La température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement sur son poids moléculaire. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère est le rapport molaire du monomère sur l'oxydant. Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15. La concentration en monomère varie entre  $10^{-2}$  à 1 mol/L. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise inférieure à  $5\text{ C}^\circ$ . La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures. [50]

La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes:

1. après la préparation des solutions, la solution aqueuse de persulfate d'ammonium est Ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le mélange est agité pendant 1 heure.

2. la solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.

3. la poudre est lavée à plusieurs reprises par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou par l'eau distillée et ensuite séchée sous vide pendant 48 heures [50].

### **b) Synthèse électrochimique :**

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [51]. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non).

Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle [51].

### **I-4-5 Les applications de polyaniline :**

Tels que les polymères conducteurs, les propriétés spécifiques de la polyaniline (leur poids léger, la flexibilité mécanique et à faible coût, facilité de synthèse, bonne stabilité environnementale et une conductivité importante) [51]. Ce polymère présente un potentiel pour des applications diverses, on peut citer quelques-unes:

- Les Capteur de gaz : NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.
- Indicateur acide-base.
- Inhibiteur de corrosion.
- Peintures, adhésifs conducteurs
- Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits ou Électrodes [51]

### **I-5 Les nanocomposites :**

Les propriétés des polymères conjugués dans leurs états naturels ne sont pas suffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en termes de dureté, légèreté ou autres propriétés physico-chimique, électrique ..., ce qui nous fait de s'orienter vers les matériaux composites.

Un composite est un matériau constitué de deux ou plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle "nanocomposite", un système hétéro phase composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la

structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [52]

### **I-5-1 Constituants des nanocomposites :**

Un nanocomposite est un matériau solide multi phase, généralement constitué d'une matrice massive avec une phase de renfort et des charges nanométrique de propriétés différentes, résultantes des différences structurales et chimiques. [53]

#### **a. La matrice :**

C'est la partie qui assure la cohésion des toutes les constituants de matériau nanocomposite, se trouve à différent nature, soit polymère, céramique ou bien métal.

#### **b. Renfort :**

C'est une matière ajoutée à la matrice pour améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire à très hautes caractéristiques mécaniques.

#### **c. Les charges :**

En générales ces charges sont des microbilles ou des particules. L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les différentes caractéristiques mécaniques, électrique, optique... du matériau, [54]

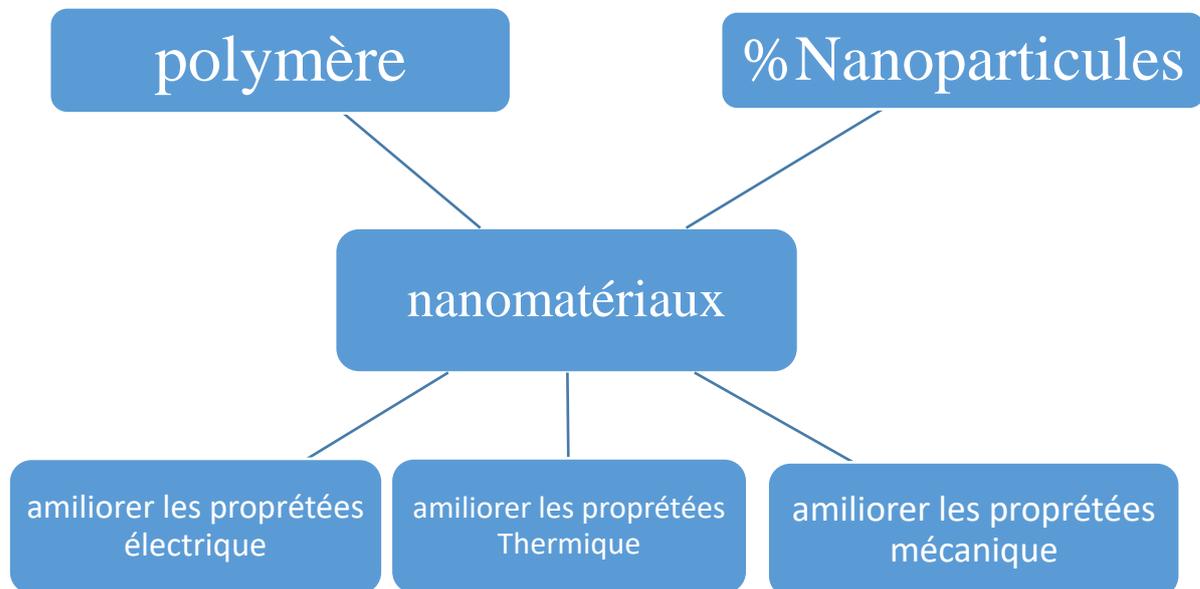
### **I-5-2 Nanocomposites conducteurs:**

Les composites traditionnels utilisent des renforts à l'échelle macroscopique, alors que les nanocomposites consistent à incorporer des charges nanométriques dans le polymère. Les principaux avantages de cette approche sont d'une part de s'affranchir des problèmes d'imprégnation, et d'autre part d'autoriser de très faibles taux de charges. [55]

L'introduction d'un objet de dimension nanométrique plutôt qu'un objet micrométrique a deux raisons essentielles:

- l'interface polymère/ charge est décuplée grâce à la taille nanométrique de l'objet par rapport à un objet micrométrique.
- Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

Les propriétés intrinsèques d'un objet (micrométrique ou nanométrique) peuvent conférer au matériau des propriétés spécifiques telles que magnétiques ou électriques et/ou de modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou optiques. [56]



**Figure13** : Schéma représentation d'un classification des nanocomposites

### I-5-3 Principales voies d'élaboration des nanocomposites :

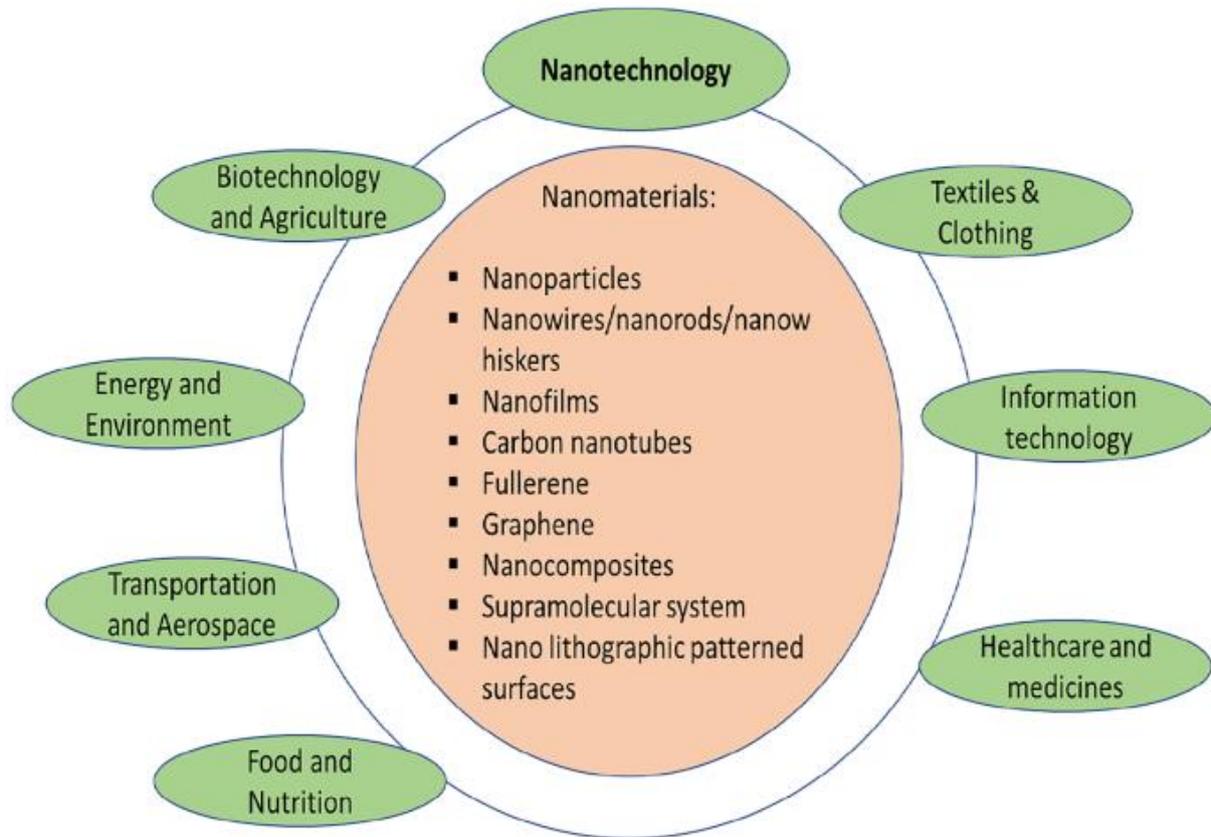
Les propriétés des nanocomposites dépendront du procédé de mise en œuvre utilisé ; trois méthodes sont en général utilisées pour disperser des nanoparticules dans une matrice polymère :

- a. **Préparation en solution (Solvatation)** : cette technique de préparation basée essentiellement sur la solvatation des constituants de matériau, l'utilisation d'un solvant permet d'améliorer la compatibilité polymère/ charge et de briser les agrégats. Pour cela, il est nécessaire que le solvant utilisé soit un solvant du polymère et qu'il développe des interactions favorables avec la nanocharge. L'avantage de cette méthode [57] est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre
- b. **Polymérisation in-situ** : Le processus de polymérisation in situ consiste en une étape d'initiation suivie d'une série d'étapes de polymérisation, qui aboutit à la formation d'un hybride entre les molécules de polymère et les nanoparticules. Lors de la formation d'un mélange homogène, l'initiation de la réaction de polymérisation est effectuée par l'addition d'un initiateur adéquat, Une fois le mécanisme de polymérisation terminé, un nanocomposite est produit, qui se compose de molécules de polymère liées aux nanoparticules.

- c. **Préparation à l'état fondu** : cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de nanocomposites par de simples variations de la nature des particules introduites et du polymère utilisé ; les charges sont mélangées au polymère à l'état fondu dans une extrudeuse ou dans un malaxeur ; Pour favoriser les interactions entre les constituants il s'avère nécessaire d'ajouter un agent comptabilisant qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en oeuvre traditionnelles des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel du fait de sa simplicité et sa rentabilité. [ 57 ]

### **I-5-4 Applications :**

Les nanocomposites sont actuellement utilisés dans un certain nombre de domaines et de nouvelles applications sont développées en permanence. ils peuvent offrir de nombreux avantages tels que les applications prometteuses comprenant à la fois la génération de nouveaux matériaux et l'amélioration des performances de dispositifs connus tels que les piles à combustible, les capteurs et les revêtements, l'amélioration du module, la résistance à la flexion, et la déformation à la chaleur. Autres applications industrielles des nanocomposites hybrides organique/inorganique telles que optiques et optoélectronique, le développement de systèmes catalytiques, la pharmacie, le biomédical pour la vectorisation de médicaments et le médical pour l'élaboration de revêtements antimicrobiens [57]



**Figure 14 :** application des nanocomposite polymère

---

# Chapitre II

## Etude expérimental

## CHAPITRE II

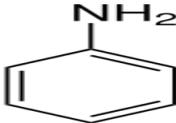
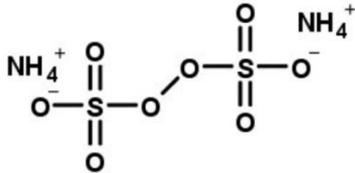
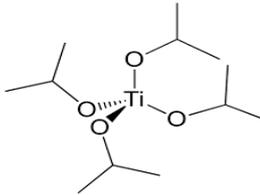
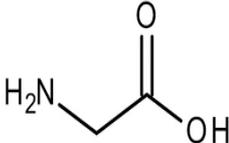
### Etude expérimentale

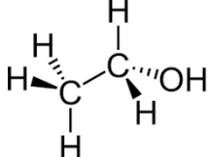
#### II -1 Introduction :

Dans cette partie nous citons le matériel, et les dispositifs utilisés lors de la synthèse chimique de polyaniline et le dopage de ce dernier par les nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  et dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  à différentes pourcentage de concentration, utilisant des techniques de caractérisation spectroscopique (IR), thermique (ATG) et étudier ses propriétés électrique par la conductivité.

#### II-1-1 Les principales caractéristiques physico-chimiques :

**Tableau 3 : les formules chimiques et la caractéristique physico-chimique des produits**

Produits	Formule Chimique	Structure	Masse Molaire (g/mol)	La pureté (%)
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		93.13	$\geq 99.5$
Persulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		228.18	98%
Le chlorure d'hydrogène	HCl	<b>H — Cl</b>	36.46	100%
Dioxyde de titane	$\text{TiO}_2$		79.866	99.8%
Glycine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$		75,07	99%

Nitrate d'argent	$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array} \right]^-$	169.87	99.99%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		46.06	99%

### II-1-2 Synthèses et caractérisation de la polyaniline :

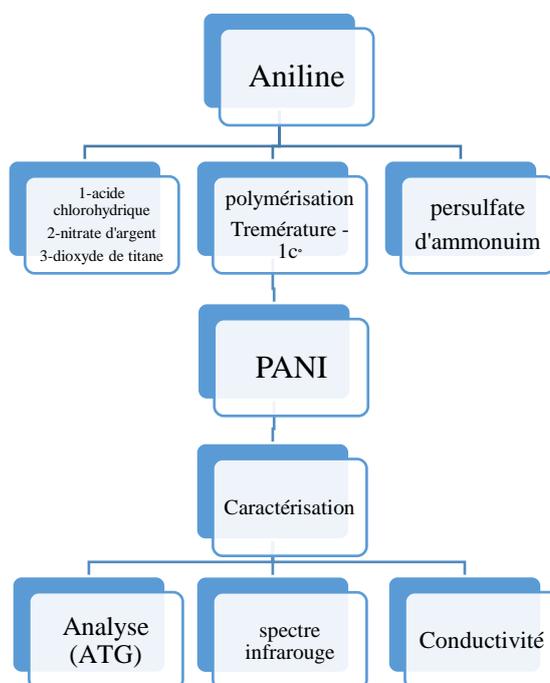


Figure 15 : schéma représentation de Synthèses et caractérisation de la polyaniline

### II-1-3 Synthèse chimique de la Polyaniline (PANi):

#### A-matériel pour la synthèse :

- ballon 200 ml ;
- Agitateur magnétique ;
- Becher

- thermomètre ;
- Bain de glace ;
- Ampoule à décanter ;
- Fioles ;
- Cristallisoir ;
- Buchner ;
- Système de filtration ;

## II-2 Appareillages :

### II-2-1 Matériaux utilisés :

#### a-La spectroscopie infrarouge IR :

La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) permet de déterminer les différents types de liaisons chimiques d'un échantillon de matériau. Les différents groupements chimiques constitutifs de la matière possèdent des niveaux de vibrations qui correspondent à des énergies précises. Lorsque l'on excite une molécule à son énergie de vibration propre, celle-ci absorbe l'énergie incidente. Ce phénomène physique est utilisé dans l'étude par la spectrométrie IRTF [64]. Un faisceau incident infrarouge est envoyé à travers la pastille à analyser, seules les longueurs d'onde correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules de l'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes qui correspondent aux absorptions caractéristiques de différentes liaisons présentes dans l'échantillon de matériau. L'appareil utilisé dans le cadre de notre travail est de type Jasco FT/IR-Son principe consiste à envoyer faisceau infrarouge à travers la pastille à analyser, seules les longueurs d'onde correspondant à une énergie égale aux niveaux de vibration des molécules Del 'échantillon sont absorbées. Les spectres obtenus présentent des bandes qui correspondent aux absorptions caractéristiques de différentes liaisons présentes dans l'échantillon de matériau. [ 65].

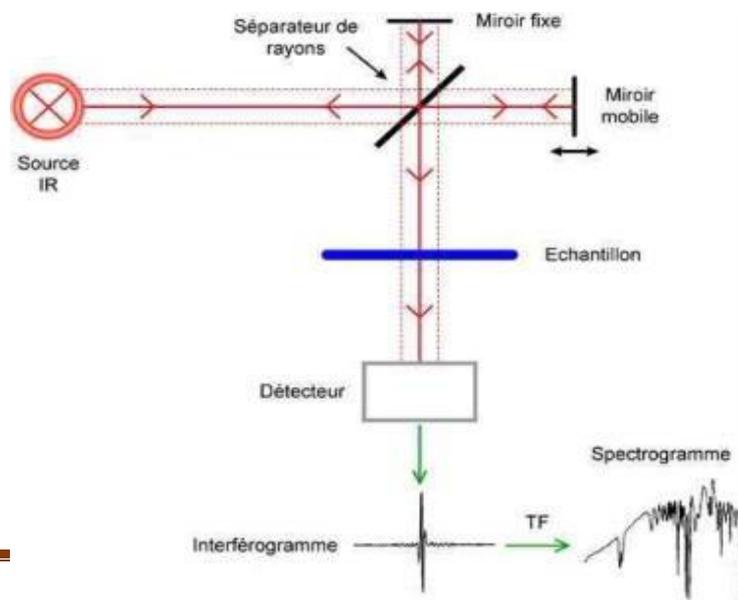


Figure 15: schéma et appareil de spectre infrarouge

### B- Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie (ATG) est une méthode thermique d'analyse, elle mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique, elle nous permet entre autre de déterminer :

- Les températures de décomposition.
- Taux de dégradation.
- Stabilités thermiques, et les stabilités oxydantes.
- Vies de produit.

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension de la dégradation thermique des nanocomposite composites synthétisés à base de polyaniline qui ont différentes structures chimiques et l'étude de différentes étapes de décomposition. Les expériences ont été réalisées à l'aide de la thermobalance TGA-51. Nous avons utilisé des échantillons à des différentes masses dans un milieu inerte sous un faisceau d'azote de 20 [ml/min] ; une montée en température de 10 °C/min de température ambiante jusqu'à 800°C.

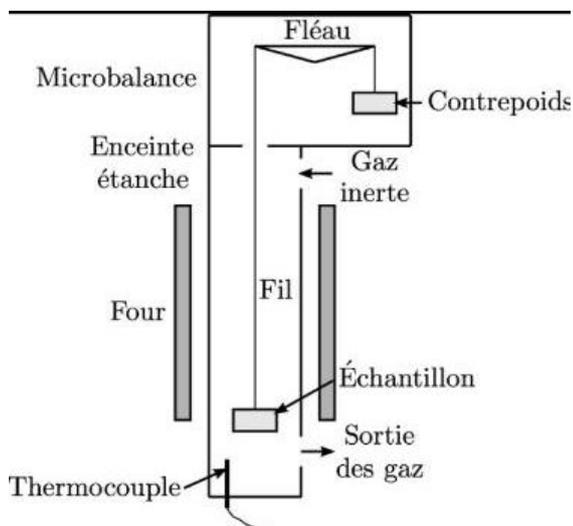


Figure 16: schéma et appareil d'analyse thermogravimétrique ATG

### C- Mesuré de la conductivité électrique : ( $\sigma$ )

La méthode des quatre points est une méthode non destructive de mesure de conductivité d'échantillons sans avoir à gérer les problèmes de résistance de contacts. Pour mesurer la Conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle (quatre points fines, équidistantes et alignées) formé d'un dipôle dédié à l'injection du courant  $I$  (les contacts 1 et 4) et d'un dipôle dédié à la mesure d'une différence de potentiel  $V$  (les contacts 2 et 3)[66]

Les mesures de conductivité électrique sont été effectuées à température ambiante en utilisant un dispositif quatre points de type Keithley série 2400 Source Meter avec quatre sondes en ligne. Les échantillons ont été séchés sous vide pendant 24h et façonnés en pastilles

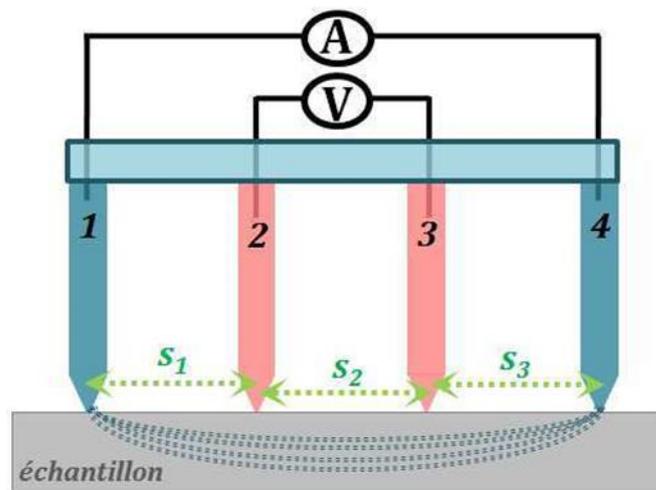


Figure17 : Appareil mesure de la conductivité électrique Keithley série 2400

#### D- Broyeur :

Il s'agit d'une machine étudiée pour broyer tout les types :Matrieux –durs, comme par exemple les sols ,minerais ,le broyage réduit le volume de ces matériau



Figure 18 : appareil broyeur

#### II-2-2 Synthèse des de la Polyaniline et sa complexation par le Titane et l'argent

### a. Synthèse chimique de la polyaniline :

La technique de polymérisations oxydante de l'aniline s'effectue à la présence d'acide chlorhydrique comme un solvant, et persulfate d'ammonium comme un oxydant.

Dans un Becher de 100 ml, on prépare une solution de persulfate d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1 M) et on verse le contenu du Becher précédent dans l'ampoule à brome.



**Figure 19** : représentation de préparation de synthèse

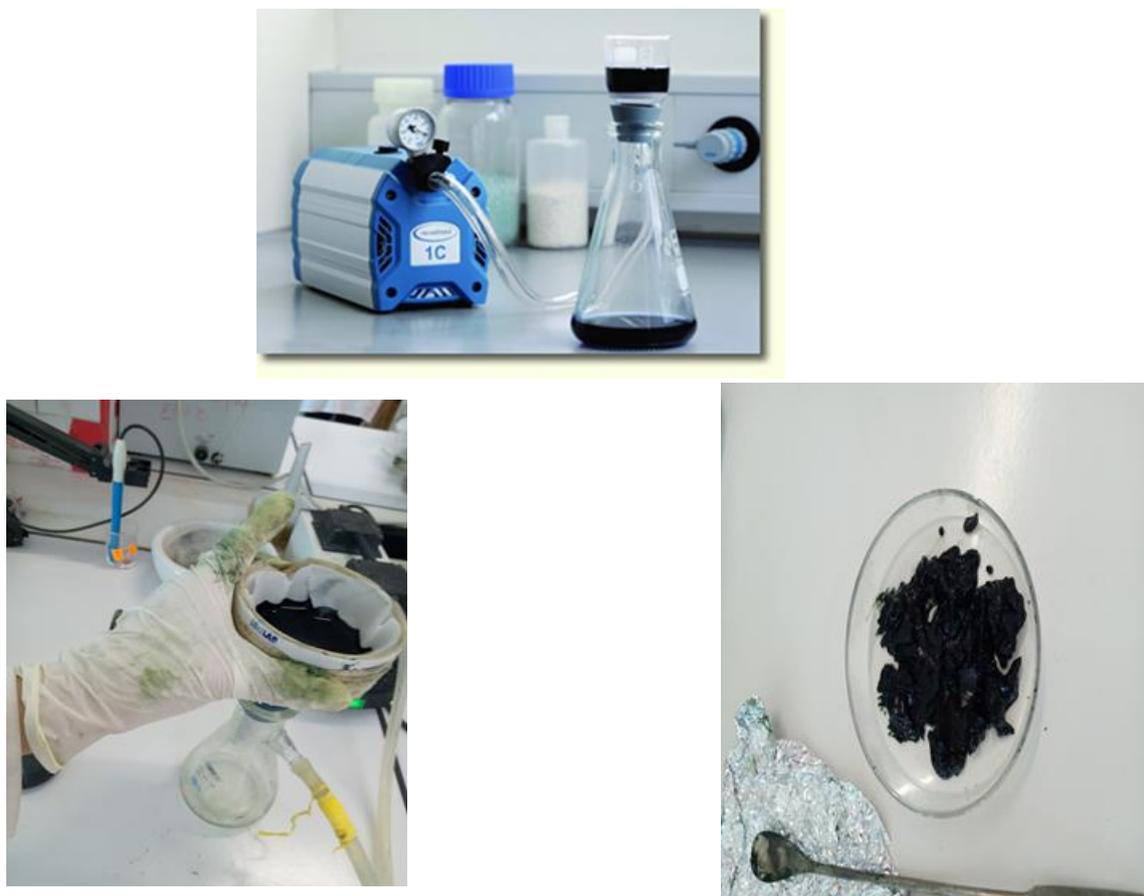
Dans un ballon de 100ml on dissout 0,05 mol d'aniline dans un volume de 50 ml d'acide chlorhydrique HCl (1 M), on laisse la solution sous agitation pendant 10 minutes, puis on refroidit le ballon avec de la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse ( $2^\circ\text{C}$ ). Une fois cette température atteinte, on ajoute goutte à goutte la solution oxydante avec l'ampoule à addition tout en maintenant la température constante par ajout de glace. Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on laisse le tout sous agitation pendant 3 heures, le mélange doit se colorer après 2 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé comme illustré dans le tableau ci-dessous :

Temps	2 min	4 min	10 min	20 min
Couleur	Blanc	Bleu ciel	Bleu nuit	Vert

Les échantillons récupérés seront lavés, filtrés, puis séchés à une température de  $50^\circ\text{C}$  pendant 24 heures

### b- Filtration :

La filtration sous vide c'est une technique employée pour récupérer le précipité ou bien le solide provenant d'un mélange réactionnel. A fin de la réaction de polymérisation de l'aniline et après le lavage, on prépare un système de filtration sous vide contient un Buchner pour récupérer la polyaniline synthétisée.



**Figure20** : représentation de filtration de polyaniline

### II -2-3 Synthèse chimique des nanocomposite :

#### A- dopage de polyaniline par $\text{TiO}_2$ :

Les nanocomposites PANi- $\text{TiO}_2$  ont été préparés par la technique de polymérisation in-situ. Dans un premier temps, les nanoparticules  $\text{TiO}_2$  ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée pendant 1h. Après avoir préparé une solution de 0,05 mole d'aniline dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M), cette dernière est mélangée à la première solution ( $\text{TiO}_2$  dispersé dans HCl) à différentes proportions pendant 2 heures. Puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'aniline. La polymérisation a été effectuée à  $0^\circ\text{C}$  sous agitation pendant 24 heures. Les

suspensions de nanocomposites PANi-TiO<sub>2</sub> ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées à 50° C pendant 24h.

### **B- dopage de polyaniline par AgNO<sub>3</sub> :**

La complexation des cations métalliques Ag<sup>+</sup> par la polyaniline consiste à un dopage chimique de ce dernier. Par la même technique de polymérisation en solution précédente (polymérisation in-situ) les nanocomposites PANi-AgNPs sont préparés, en dispersant les particules d'AgNO<sub>3</sub> dans une solution de glycine qui agit comme un stabilisant et en agitant avec la solution de l'aniline, afin de lancer la réaction de polymérisation on ajoute APS comme un oxydant. La polymérisation se déroule sous une température T = 0°C pendant 4 heures. Les suspensions de nanocomposites PANi-Ag ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées à 50° C pendant 24h.



---

# Chapitre III

## Résultats et discussion

## CHAPITRE III

### Résultat et discussion

#### III- Résultats et Discussion :

##### III-1 Spectroscopie Infrarouge :

Dans le but de vérifier la composition des échantillons synthétisés et confirmer la formation des groupements désirer, Par conséquent la formation des complexes métalliques sur la composition des polymères ; la polyaniline et la polyaniline dopée par les oxyde de titane et nitrates d'argent sous forme de poudre sont caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Résultats obtenu des différents échantillons synthétisés sont présentés dans la figure (21).

En comparant, les bandes d'absorption des polymères dopés par l'argent et de titane , aux bandes d'absorption FTIR, du polyaniline chimique, on remarque un déplacement de certaines bandes du polyaniline et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre 450 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant la formation d'une liaison (métal-N).

**Tableaux 4:** résultat d'analyse de l'infrarouge

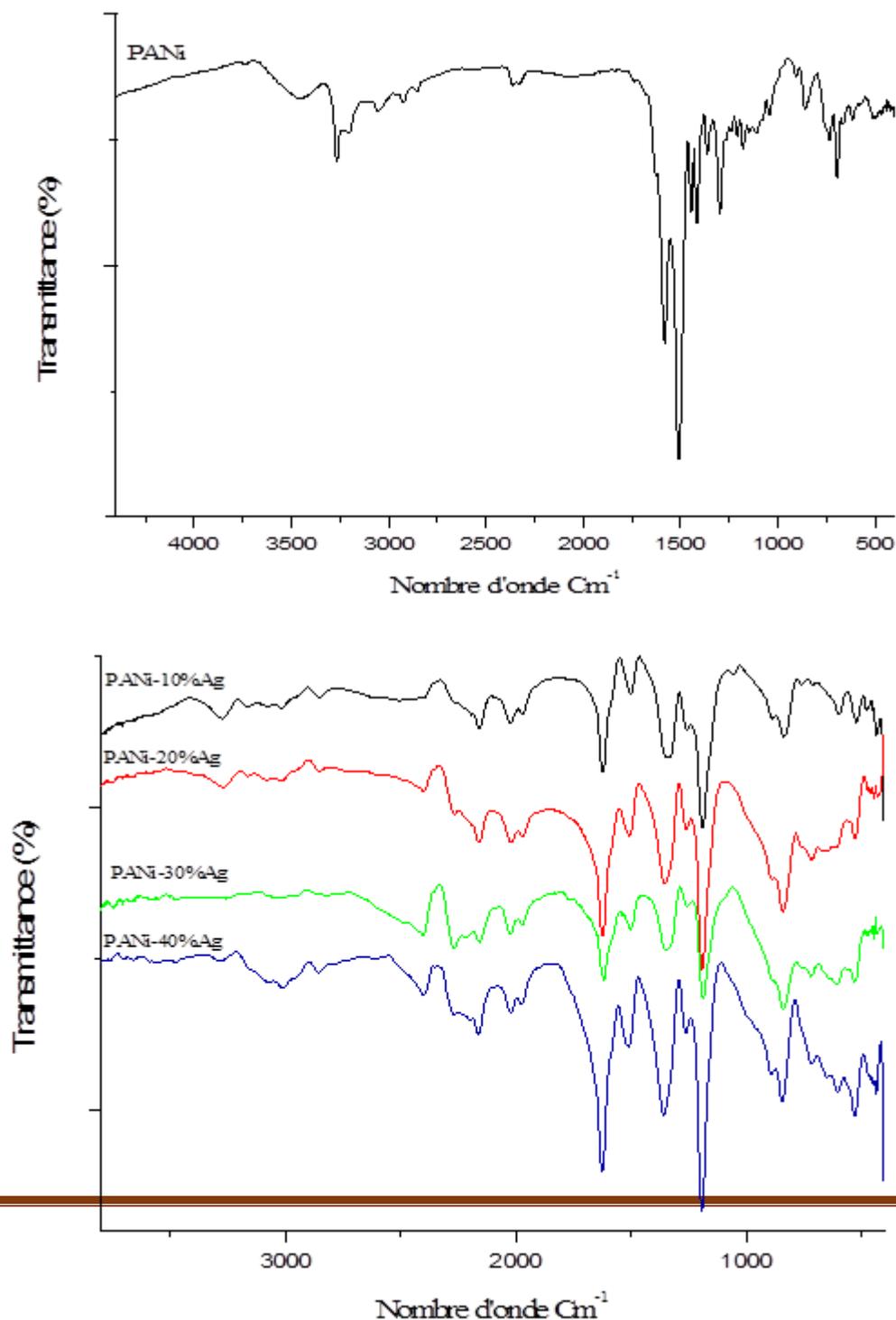
Nombres d'ondes $\nu$ en ( $\text{cm}^{-1}$ )	Polyaniline (PANi)	PANi-Ag(10,20,30,40)%	PANi-Ti(10,20,30,40)%
$\nu$ (N-H)	3266	--	--
$\nu$ (C=C)	1414	1358	1351
$\nu$ ( $\Phi$ -N)	1508-1582	1510-1623	1507-1618
$\nu$ (C-N)	1297	1192	1190
$\nu$ (N-metal)	---	436	427
$\nu$ (C-H)benzen	858	840	842
$\nu$ (C-C)benzen	735-695	715-652	715-604

D'après les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus qui rassembler les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations des échantillons synthétisées, on constate que tous les spectres possèdent deux bandes intenses et étroites situées à 1508-1582, 1510-1623 et 1507-1618 respectivement polyaniline, PANi-Ag et PANi-Ti , ces deux bandes sont associées aux vibrations benzoïde-azote et quinoïde-azote du polymère.

Des bandes à 1297, 1192, et 1190  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à des vibrations de liaison (C-N) pour les échantillons polyaniline, PANi-Ag et PANi-Ti respectivement.

Dans le cas du spectre d'échantillon de polyaniline (PANi) pur, L'apparition d'un pic à 3268  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de d'élongation de la liaison (N-H) ; d'outre la disparition de ce pic dans le cas des autres spectres où la présence des particules métallique, indique clairement la formation réussie de la liaison entre la polyaniline et les nano charge, cette conclusion est aussi confirmer par l'apparition dans les zones 436 et 427  $\text{cm}^{-1}$  des bandes de vibration mettant en évidence la formation des liaison (N-Métal) .

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature de la liaison Polyaniline- métal résultant de la participation des atomes d'azote aux liaisons datives avec le Titane, et l'argent.



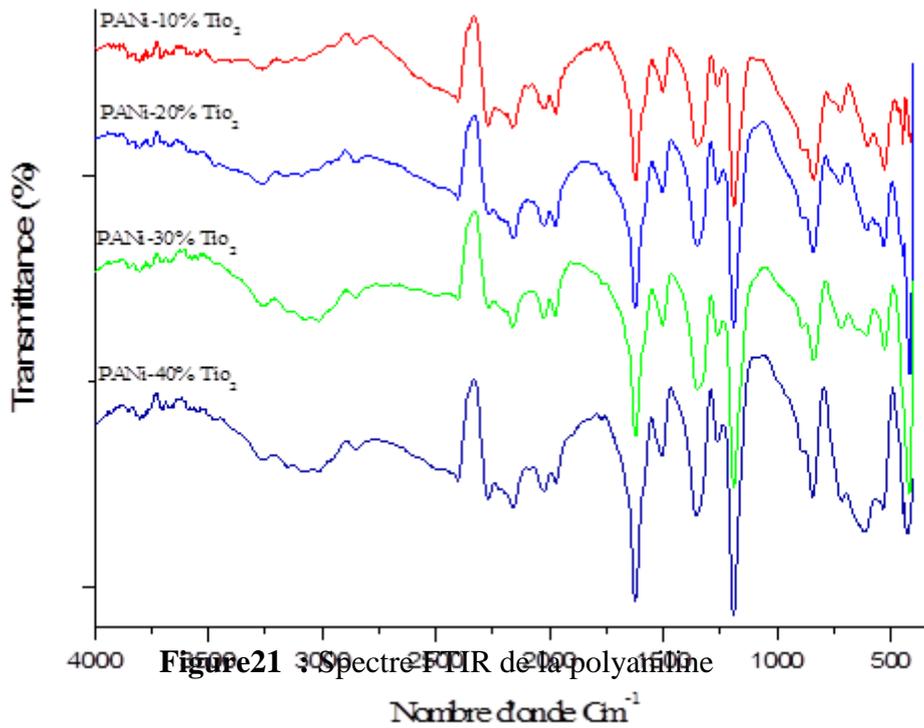
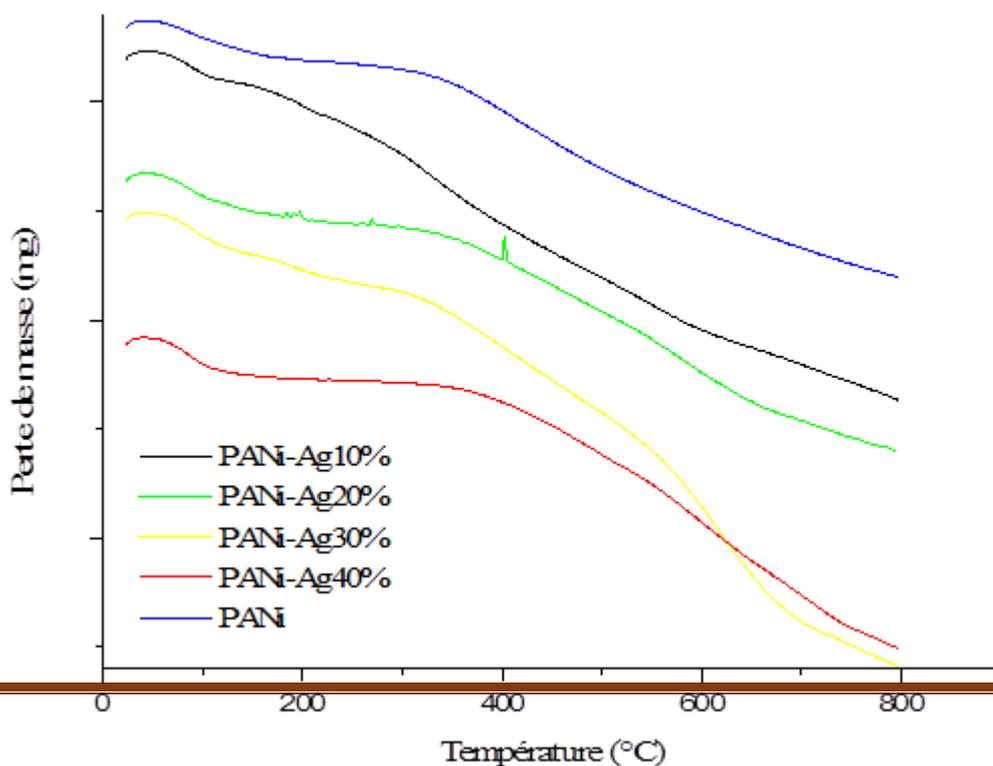
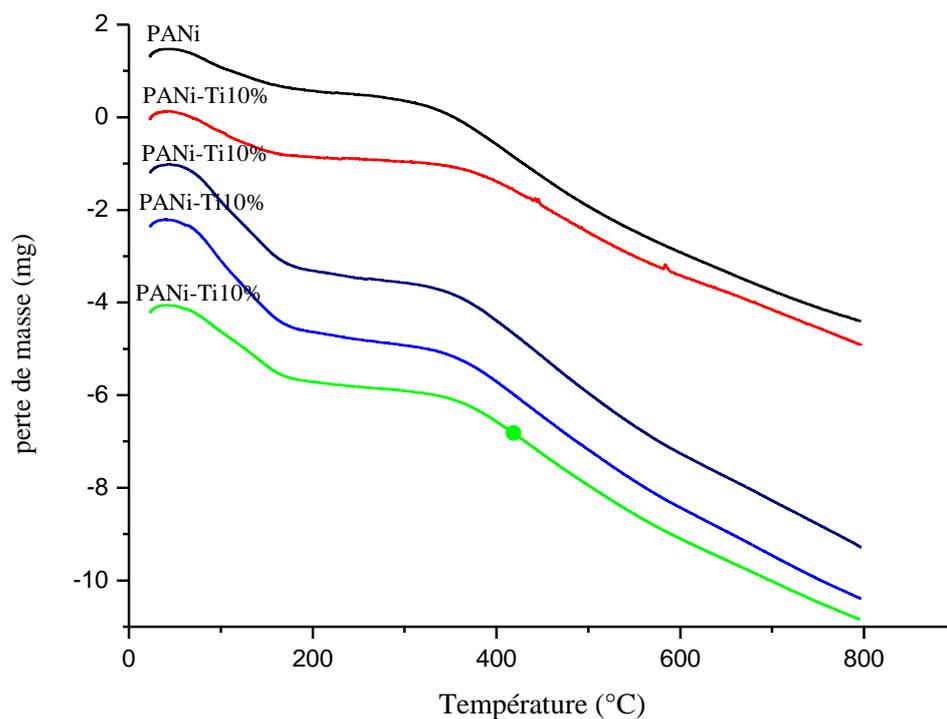


Figure 21 - Spectre FTIR de la polyaniline

Analyse thermogravimétrique (TG) :



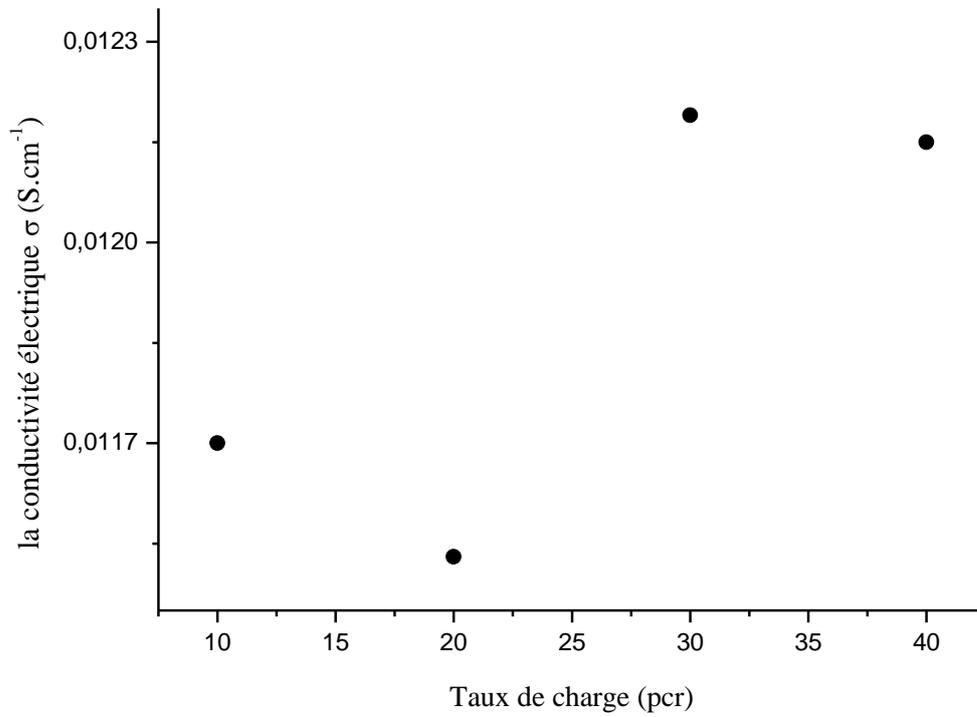


**Figure 22 :** thermogrammes des matériaux synthétisés à différents compositions de l'argent et de Titane respectivement

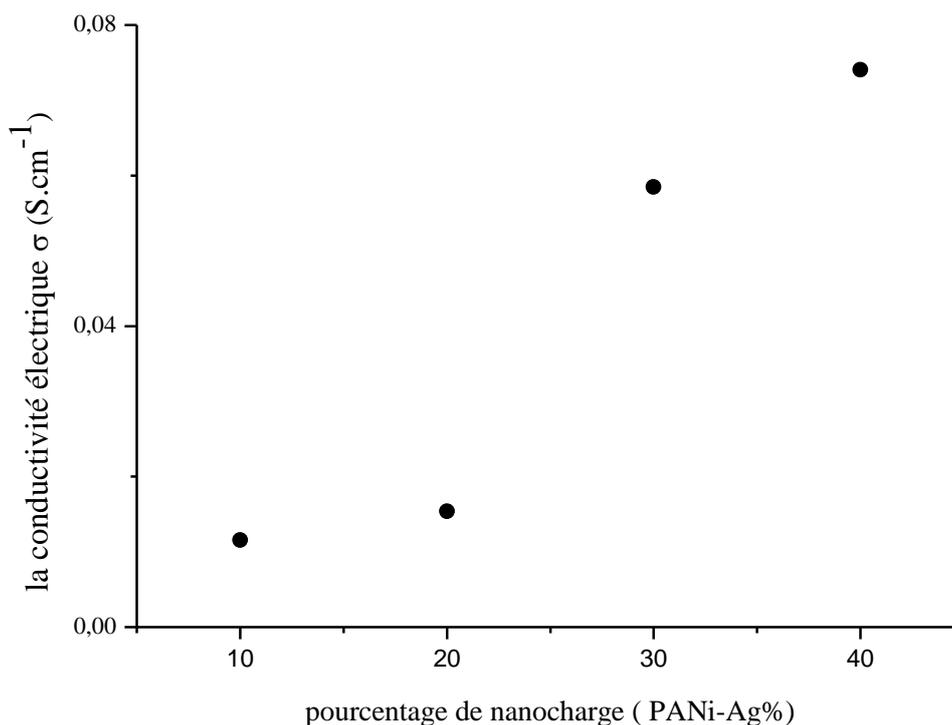
Nous avons suivi l'évolution de la masse d'échantillons des nanocomposites en fonction de la température de chauffage qui est comprise entre 0-600 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min dans un milieu inerte (azote).

La figure 22 présente des thermogrammes des matériaux synthétisés à différentes compositions de l'argent et de Titane respectivement. On observe que le processus de dégradation thermique est accéléré par l'augmentation de la température et se produisant en deux étapes principaux, la première étape de la décomposition apparaisse à la température de 70°C jusqu'à 190°C s'effectue à différentes vitesses, peut être attribuée à la perte de molécules d'eau absorbé par les particules ainsi qu'à d'autres espèces telles que les molécules d'acide dans le cas de la synthèse. La seconde perte de poids lente, commençant vers 320°C avec une perte de poids très importante principalement due à la décomposition de la chaîne de PANi. En outre, les résultats révèlent que la tendance de la dégradation de PANi-Ti, et PANi-Ag sont similaires à PANi, sauf dans le cas de PANi-Ti on trouve une perte importante de poids dans la première étape de décomposition.

## III-2 Conductivité des nanocomposites :



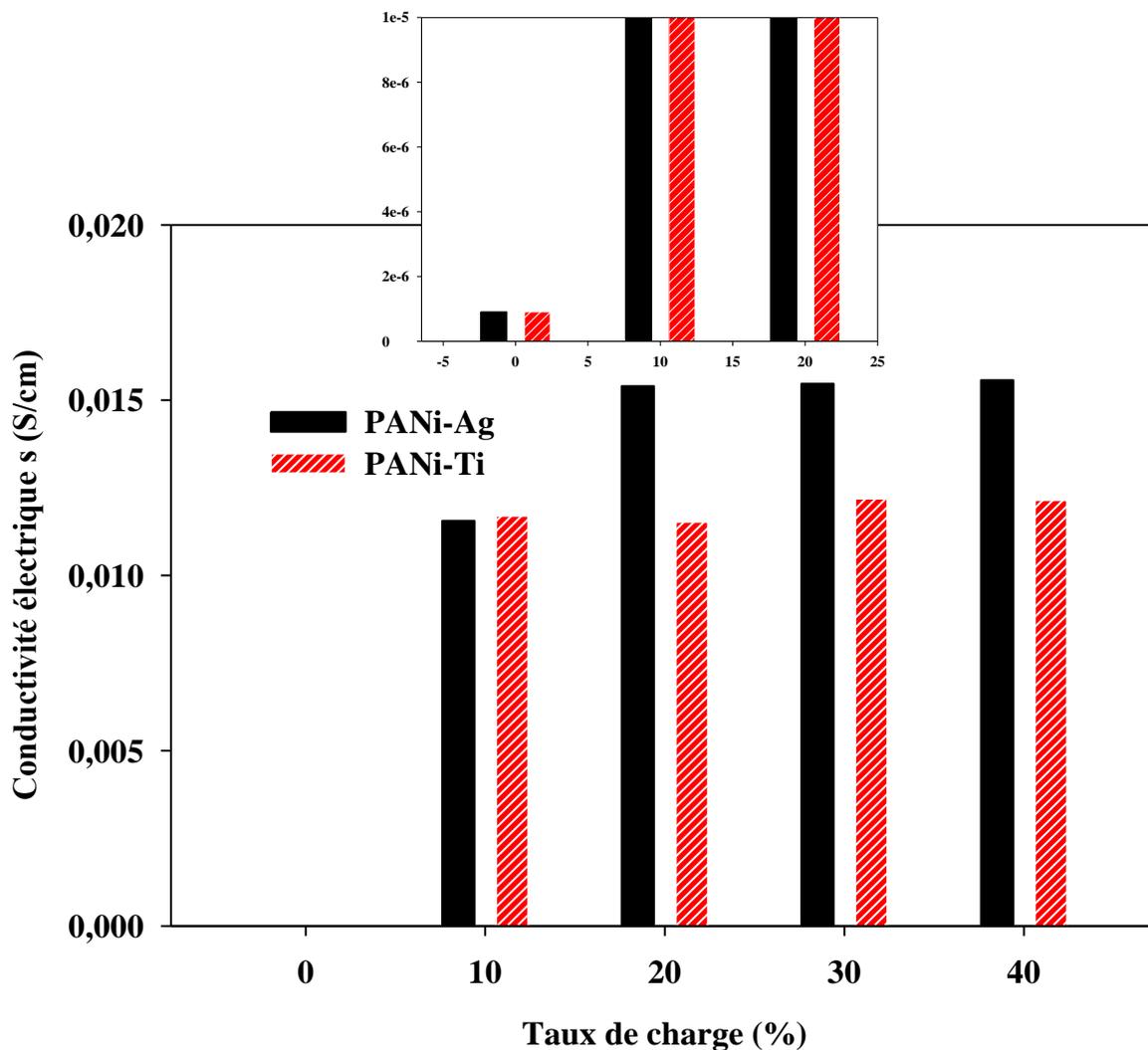
**Figure 23:** la variation de la conductivité en fonction de taux du dopant ( $Ti^{+2}$ )



**Figure 24** : la variation de la conductivité en fonction de taux du dopant ( $Ag^{+2}$ )

Les figures ci-dessus représentent la variation de la conductivité électrique en fonction de taux de nanoparticules de titane et d'argent respectivement ; d'après ces figures on remarque que la conductivité électrique dans la polyaniline dopé possède une variation proportionnelle en fonction de taux de la charge, La conductivité électrique dans la polyaniline pur est de l'échelle de  $10^{-6}$  (S.cm<sup>-1</sup>) ,,,,,alors que dans le nanocomposite PANi-Ag et PANi-Ti, la conductivité électrique est d'environ d'échelle de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>. Les résultats montrent que la conductivité électrique du PANi-métal augmentée lors de l'ajout des particules métallique a différents pourcentage, Ceci peut être attribué a la participation de la charge ( $Ag^{+2}$  et  $Ti^{+2}$ ) au mécanisme de transport d'électrons. Les PANi ont un système conjugué qui facilite le transport d'électrons [65 ].

la présence des cation  $Ag^{+2}$  . $Ti^{+2}$  dans la chaîne polymérique en tant que dopant supplémentaire dans le nanocomposite PANi-Ag et PANi-Ti crée un support dans la trajectoire des électrons qui déplacent à l'intérieur du PANi, c'est-à-dire, d'augmenter la conductivité. il est bien connu que la conductivité électrique des nanocomposites dépend de plusieurs facteurs tels que la polarité, cristallinité, conductivité et la dispersion uniforme des nanoparticules aux sein de la chaîne polymérique des nanoparticules [ 67]



**Figure 25:** Effet de la nature de dopant et le taux de charge sur la conductivité électrique de Polyaniline (PANi)

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la nature du dopant sur la conductivité des échantillons synthétisés nous avons adopté la représentation en histogramme illustré sur la figure(25) qui montre nettement la disparité dans la conductivité pour les 2 dopants utilisés. On remarque l'absence de la bande bleu caractérisé la valeur de la conductivité de la polyaniline non dopée (vierge) qui est à l'échelle de  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> (faible valeur par rapport à la polyaniline dopée) ; en outre une légère variation dans les valeurs de la conductivité de la polyaniline dopée entre 20, 30 et 40% qu'il pourrait s'agir d'un état de saturation.

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était de synthétiser un polymère semi-conducteur la PANI par voie chimique, en utilisant la technique de polymérisation oxydative. Les propriétés conductrices de ce polymère de synthèse sont améliorées par un dopage avec des nanoparticules ( $\text{AgNO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) à divers pourcentages : 10, 20, 30 et 40%.

Les échantillons obtenus sont caractérisés par la spectroscopie FTIR-ATR pour confirmer la formation des groupements fonctionnels après synthèse de la PANI.

La stabilité thermique a été évaluée par l'analyse ATG/DTG.

La conductivité thermique a été suivie par la méthode des 4 points.

Les résultats obtenus ont montré que :

- la formation des bandes caractéristiques de la liaison N-H confirmant la réussite de la PANI.
- Disparition du pic caractéristique de la liaison N-H après dopage et apparition d'un pic entre 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de la liaison N-métal. Ceci confirme, également, la réussite du dopage et la formation de PANI-Ag et PANI-Ti.
- L'analyse ATG a montré que les nano composites synthétisés PANI-Ag et PANI-Ti subissent les mêmes étapes de dégradation que la PANI, pour les différents pourcentages. L'une des étapes est associée à la perte d'eau et l'autre la décomposition de la PANI.
- La dégradation de la première phase s'accélère avec l'ajout des particules nanométriques, alors que la seconde se fait lentement et semble ne pas être affectée par le pourcentage de dopage.
- L'évaluation de la conductivité électrique de PANI-Ag et PANI-Ti, a montré une augmentation considérable avec l'augmentation du pourcentage de l'agent dopant.

**Référence :**

- [1] G. Champetier, C. Sadron «Macromolécules», Encyclopédie universalis, Paris, 1985, pp : 130.
- [2] M. Fantanille, J. P. Vairon « Polymérisation » Techniques de l'ingénieur, Vol. A 3040, N° 11, Paris, 1994, pp : 2.
- [3] J. Raoult « Les Polymères Solides » Cépaduès édition, Toulouse, France, 2002, pp : 15.
- [4] M. Fontanille et Y. Gnanou « Chimie Physico-chimie des Polymères » Dunod, Paris, 2002, pp : 586.
- [5] M. S. Bhatnagar, « A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) » 1 st edition, S. Chand & company LTD. India, 1984, pp: 5, 131.
- [6] C. Duval, R. Duval « Dictionnaire biochimie et ses applications » 3 eme edition, Technique et Documentation , 1989, pp : 287.
- [7] ((H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1977, 16, 578-580. ))).
- [8] A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, (1979). Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 635-636.
- [9] A.F Diaz & J.A Logan, (1980). Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 111(1), 111-114.
- [10] R.J Waltman, J. Bargon, & A.F Diaz, (1983). The Journal of Physical Chemistry, 87(8), 1459-1463. [13]. [13] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [11] A. J. Heeger, Synth. Met; 125 (2002) 23.
- [12] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [13] P. Arnaud, chimie organique, (ed) Bordas, Paris; 21 (1990) 399-401). [12] N. Hall, J. Chem, Soc. Chem. Commun; 7 (2003) 803.
- [14] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [15] A. J. Heeger, Synth. Met; 125 (2002) 23.
- [16] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [17]. Clery, D., Science 1994, 263,1700 C.Querner, thèse de doctorat, Synthèse et inorganiques à base d'architectures  $\pi$ -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI Université du Joseph Fourier 2005,p: 18
- [18]. S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymères, Paris, 2002.
- [19]. H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly, Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne 2001
- [20] J. M. MARGOLIS; Conductive polymers and plastics, Chapman et Hall, New York, (1989). Univ bba.dz/bitstream/handl
- [21] R.D. Mc Cullough, P.C. Ewbank, Handbook of Conducting Polymers 2nd Ed. Edité par (+T.A.Skotheim, R.L.Elsenbauer and J.R.Reynolds (1998) p 225-258. Univ bba.dz/bitstream/handl

- [22] :P.G.Pickup, dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R.E.White, J.Bockris Et B.E.Conway, Kluwer Academic / Plenum Publishers33 (1999) 549-597 Univ bba.dz/bitstream/handl
- [23] .<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polymere-conducteur.html>
- [24] J. BOST, M. PLASTIQUE, T. I; Chimie. App .Tech. Ed doc. Paris 2nd (1985).
- [25]. J. M. MARGOLIS;<< Conductive polymers and plastics, Chapman et Hall>>, New York, (1989).
- [26].Olmedo, L, Hourquibie, P, Buvat, P, Antec 952, (1997) 1320.
- [27].Kazuyoschi, T, Tokuchige, S, Michio, T, Synth Met, 1989, 30,271.
- [28] Pinto, G., & Maidana, M. B. (2001). Conducting polymer composites of zinc-filled nylon 6. *Journal of applied polymer science*, 82(6), 1449-1454.
- [29].Lei, J, Cai, Z, Martin. C.R, Synth. Met., 1992, 46, 53.
- [30]. Shen, Y, Wan, M, Synth Met, 1998, 96,127
- [31] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K.J. Senecal, L. Samuelson, « Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline.», Article, *Journal. Am. Chem. Soc.*, vol 121, P 71–78, (1999) mémoire master Hasseni majda
- [32] S. Palaniappan, A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». *Prog. Polym. Sci*, Vol 33, P 732–758 (2008).mémoire master Hasseni majda
- [33] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016). master Hasseni majda
- [34] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016). master Hasseni majda
- [35] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016). master Hasseni majda
- [36] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017). Mémoire master Hasseni majda
- [37] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017). Mémoire master Hasseni majda
- [38] I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017). Mémoire master Hasseni majda

- [39] A. Champagne « synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline », mémoire de magister, université Laval – Québec, Canada (2011). Mémoire master Hasseni majda
- [40] [T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, << Handbook of Conducting Polymers>>, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [41] Article : Métaux des profondeurs de la croûte terrestre, 2007, Planète terre, les sciences de la terre pour tous voyage au centre de la Terre, noyau et controverse, dossier environnement de l'internaute > www.internaute.com
- [42] Article : Se reporter à l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants (OSEC) pour les valeurs de tolérance et à l'Annexe 13 de l'Ordonnance du DFI sur les aliments spéciaux pour les apports journaliers admissibles chez les adultes.
- [43] R.E. Myers << chemical oxydative polymérisation as a synthetic route to electrically conducting polypyrrol>> J.Elecron .Mater 15,61(1986).
- [44] T.Mandal.B.Mandal. <<Ethyhydroxytheyhy cellulose stabilized polypyrrol dispersions>> polymer, 36,1911, (1995).
- [54] S.Rapi. V.Boucchi, G.P.Gardini, <<conducting polypyrrol by chemical synthesis in water>>Synth, Met, 24,217, (1988).
- [46] S.Machida. S. Mayata.A.Tichagumputch ;<<chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole >>, Synth, Met, 31,311, (1989).
- [47] HEINZE.J. << Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry,
- [48] A.Dall'Ollio, G, Dascola, V, Varacca and V, Bouchi ; Co.mp, Rend 267,433
- [49] Kumar, D.; Sharma, R.C.; Advances in conductive polymers, Eur. Polym. J., 1998, 34–38, 1053–1060.
- [50] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchinson, F. Wudl, A. J. Heeger, Synth. Met. 101, 1999, 436-437.
- [51] Valds L. B.; Resistivity measurements on germanium for transistors; Proceedings of the I.R.E., 1954, 42, 420.
- [52] UTRACKI (L.A.). – Rheology of multiphases systems. In Rheological Fundamentals of Polymer Processing, Covas (J.A.), Agassant (J.F.),Diogo (A.C.), Vlachopoulos (J.), et Walters(K.), édés., p. 113-137, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
- [53] S. BIZET, « Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation », Thèse de doctorat, INSA - Lyon, France.2004
- [54] Pauline. V « Élaboration de nanocomposites "nanoparticules métalliques / polymère" en milieux fluides supercritiques » Thèse de doctorat, Bordeaux 1 ,France , 2008.
- [55]Kim, J W.; Liw, F.; Choi, H.J.; Hong, S. H.; Joo J. Polymer; 44: 289-293,2003.

- [56] Mravakova M., Boukerma K., Omastova M., Chehimi M.M., *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 306 – 313
- [57] CHATAIN (M.). – Comportements physique et thermomécanique des plastiques A 3 110. Base documentaire « Plastiques et composites » (1993).
- [58] Smits. F. M.; Measurement of sheet resistivity with the four-point probe; *Bell System Technical Journal*; 1958, 37(3), 711-718.
- [59] Groenendaal, B.L; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H. J.R. Reynolds, Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Adv. Mater.*, 2000,12, 481–494.
- [60] TaeYoung Kim, JongEun Kim, YunSang Kim, TaeHee Lee, WonJung Kim, Kwang S. Suh *Current Applied Physics*,(2009, 9, 120–125.
- [61] TaeYoung Kim, JongEun Kim, YunSang Kim, TaeHee Lee, WonJung Kim, Kwang S.Suh *Current Applied Physics*,(2009, 9, 120–125.
- [62] Yoshimoto S., Ohashi F., Kameyama T.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, 43, 2705–2714.
- [63] Peighambardoust S. J., Pourabbas B., *Macromol. Symp.* 2007, 247, 99–109.
- [64] Mravakova M., Boukerma K., Omastova M., Chehimi M.M., *Materials Science and Engineering*, 2006, C 26, 306 – 313.
- [65] I .S. Lee, J.Y. Lee, J.H. Sung, H.J. Choi, *Synt. Meta.* 152 (2005) 173
- [66] The Anh Phan, « Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux » , These de doctorat , France, 2014
- [67] « M. T. Ramesan . T. Sampreeth" In situ synthesis of polyaniline/ Sm-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites: evaluation of structural, morphological, conductivity studies and gas sensing applications" *Journal of Materials Science* .2017.

### Résumé

Dans ce travail nous avons élaboré absorption des polymère dopé par l'argent et le titan du polyaniline chimique ( $\text{AgNO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ).

Les échantillons obtenus sont caractérisés par la spectroscopie FTIR-ATR et la stabilité thermique ATG/DTG et la conductivité thermique a été suivie par la méthode des 4 points et comparés les résultats des échantillons.

### ملخص

في هذا العمل قمنا بتطوير امتصاص البوليمر المخدر بالفضة والتيتان لمادة البوليانيلين الكيميائية ( $\text{AgNO}_3$  و  $\text{TiO}_2$ ). وتم رصد ATG / DTG والاستقرار الحراري FTIR-ATR تتميز العينات التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي. التوصيل الحراري بطريقة النقاط الأربع وتمت مقارنة نتائج العينات.

### Abstract

In this work we have developed absorption of polymer doped with silver and titan of the chemical polyaniline ( $\text{AgNO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ).

The samples obtained are characterized by FTIR-ATR spectroscopy and the ATG/DTG thermal stability and the thermal conductivity was monitored by the 4-point method and the results of the samples were compared.