



Institut des Sciences

Département de Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Mémoire

Pour l'Obtention du Diplôme de Master

Spécialité Chimie Macromoléculaire

Thème :

Etude des propriétés thermiques et morphologiques des composites PANI-Argile illitique

Présenté par :

M^{elle} BELABED Abla Aicha

M^{elle} BENYOUCEF Ahlem

Soutenu en 2020

Devant le jury composé de :

Président : M. S. KACIMI (Professeur) C.U.B.B.A.

Examineur : M^{me}. Z. BAILICHE (MCA) C.U.B.B.A.

Encadrant : M^{me}. C. BACHIR (Professeur) C.U.B.B.A.

Co-Encadrant : M^{elle}. F. DEHRAOUI (Enseignante) C.U.B.B.A.

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires pédagogiques de Chimie au Centre Universitaire BELHADJ BOUCHAIB Ain Témouchent (CUBBT).

En premier lieu, Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la patience, la santé, la volonté ainsi que la bonté de pouvoir terminer ce mémoire.

Nous tenons, à remercier *Mme. BACHIR Cherifa*, Professeur au Centre Universitaire Belhadj Bouchaib Ain Témouchent. Dont nous avons eu l'honneur d'être parmi ces étudiants et de bénéficier de son riche enseignement. Ses qualités pédagogiques et humaines sont pour nous un modèle. Sa gentillesse, sa compétence, et sa disponibilité permanente ont toujours suscité notre admiration. Veuillez bien madame recevoir nos remerciements pour le grand honneur que vous nous avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail. Votre encadrement a toujours suscité notre profond respect. Nous vous remercions pour votre accueil et vos conseils.

Nous exprimons notre parfaite gratitude à *Melle. DEHRAOUI FATIHA*, Enseignante-Vacataire C.U.B.B.A, qui nous a accompagné dans notre recherche, nous vous remercions pour votre gentillesse, votre aide, votre patience et vos précieux conseils

Nous adressons nos plus sincères remerciements aux membres du jury

Nous remercions très chaleureusement *Monsieur SOUFI KACIMI*, Professeur au CUBBT qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Nos vifs remerciements à *Mme. BAILICHE ZOHRA*, Maitre de conférences au CUBBT, qui nous a fait également l'honneur d'examiner notre travail, malgré ses nombreuses responsabilités.

Une grande part de nos remerciements va à nos parents pour leur précieux soutien au cours de nos études.

Enfin, nous remercions aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail et toutes mes réussites à mes parents

*À mon père **Monsieur BELABED Boucif**, à cet homme extraordinaire qui m'a toujours encouragé, m'a apporté son soutien et cru en moi.*

*À ma mère **Mme BELABED Rahmouna**, mon paradis qui dans les pires moments me relève quand j'abandonne, qui par sa douceur a toujours trouvé les mots justes pour m'encourager, à ma mère qui me regarde avec fierté à chaque pas que je fais*

Chères parents, j'espère que je serai toujours une fille à votre image parce que vous avez toujours été ma source de fierté et de force. Je vous aime beaucoup.

*A mes très chers frères **Said, Rayane et Mouad**, qu'ils m'ont soutenu et encouragés toujours.*

*A mon oncle **Karim** et son épouse **W.K** et ses enfants **Adel, Lina et Mariem**.*

*A mes chères amies **Douàa, Nadjette et Ahlem**.*

À tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mes études et qui m'ont aidé, un grand merci à leur soutien sincère

A tous ceux qui me souhaitent le meilleur.

Abla Aicha

Dédicace

*A mes très chers parents **Abdelkrim et Amaria***

Aucune dédicace, aucun mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la gratitude et l'amour que je vous porte.

Je mets entre vos mains, le fruit de longues années d'études.

Votre soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force pour persévérer et pour prospérer dans la vie.

Chaque lettre de cette thèse vous exprime la reconnaissance, le respect, l'estime et le merci d'être mes parents.

*A mes frères **Abdelhamid et Malek.***

Veillez trouvez dans ce travail un modeste témoignage de mon admiration et toute ma gratitude, de mon affection la plus sincère et de mon attachement le plus profond.

*A mes grands parents **Brahim et Aicha***

Je vous dédie cette thèse en témoignage de gratitude d'estime et d'attachement.

Puisse Dieu vous accorde santé, longue vie et prospérité.

*A la famille **Benyoucef***

A mes oncles et mes tantes et leurs petites familles et

A Mes cousins et cousines

*A mes ami(e)s **Abla, Douaà, Nadjet, Rabha, Hanen, Marwa, et Fatma.***

Je vous souhaite tous un avenir plein de succès.

Ahlem

Table des matières

Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	II
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Introduction	4
I.2. Les polymères conducteur	4
I.2.1. Structure électronique et dopage des polymères conjugués.....	5
I.2.2. Structure des polymères conducteurs intrinsèques.....	5
I.3. Le polymère polyaniline	6
I.3.1. Structure de la polyaniline.....	7
I.3.2. Etat de l'oxydation.....	7
I.3.3. Synthèse de la polyaniline.....	9
I.3.3.1. La polymérisation oxydative chimique de la poly aniline.....	9
I.3.3.2. Paramètres de synthèse de PANI.....	10
I.3.3.3. Mécanisme de polymérisation oxydative de la polyaniline.....	10
I.3.4 Les propriétés de la polyaniline	13
I.3.5 Les applications de la polyaniline	13
I.4. Les argiles	16
I.4.1. Généralités	16
I.4.2. Structure d'argile.....	16
I.4.3. Classification des minéraux argileux	17
I.4.4. Propriétés des argiles	18
I.5. Illite	19
I.5.1. Définition.....	19
I.5.2. Structure	19
I.5.3. Propriétés et Applications de l'argile illitique	20
I.6. Les matériaux composites	21
I.6.1. Définition	21
I.6.2. Les propriétés des matériaux composites.....	22
I.6.3. les applications des matériaux composites	23
I.6.4. Les composites à base de polyaniline	23
I.6.4.1. Propriétés des composites à base de PANI	24

I.6.4.2. Les applications des composites conducteurs à base de PANI	24
I.7.Composites PANI/argile	25
I.7.1.Procédé de mise en œuvre des matériaux composites	26
I.7.2.Propriétés	26
I.7.2.1. Les propriétés mécaniques.....	27
I.7.2.2. Propriétés de retard au feu.....	27
I.7.2.3. Propriétés barrière chimique.....	27
I.7.2.4.Amélioration de la conductivité.....	28
I.7.3.Applications industrielles	28
I.7.3.1.Optique et optoélectronique.....	28
I.7.3.2.Eléments de structure.....	28
I.7.3.3.Applications biomédicales.....	29

Chapitre II : Méthodes et Matériaux utilisés

II.1. Méthodes.....	33
II.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	33
II.1.2.Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	34
II.2.Matériaux.....	35
II.2.1.Argile.....	35
II.3. Caractérisations d'ARI.....	35
II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) d'ARI.....	35
II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) d'ARI	37

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Polyaniline	42
III.1.1. Synthèse chimique de la poly aniline.....	42
III.1.2. Caractérisations	43
III.1.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG de la PANI	43
III.1.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la PANI	44
III.2. Composites polyaniline/ l'argile illitique	47
III.2.1. Synthèse chimique de composite (ARI-PANI)	47
III.2.2. Caractérisations.....	48
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG du composite ARI-PANI	48
III.2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) d'ARI-PANI ...	49

Conclusion générale	52
Références	54
الملخص	62
Résumé	62
Abstract	62

Liste des abréviations

PCE : Polymère conducteur extrinsèque

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

PANI : Polyaniline

THF:tétrahydrofurane

LEB : Leucoéméraldine base

PNGB : Pernigraniline base

CMO : Les composites à matrice organique

CMC : Les composites à matrice céramique

CMM : Les composites à matrice métallique

PVA : polyalcool vinylique

PPY : polypyrrole

ARI : Argile illitique

ARI-PANI-3-1 : Argile L'illite-polyaniline-3-1

DRX: Diffraction de rayon X

ATG: Analyse thermogravimétrique

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB: Microscopie électronique à balayage

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	5
Figure I.2 : Exemples de polymères conducteurs électroniques	6
Figure I.3 : structure d'aniline.....	7
Figure I.4 : structure de La poly aniline.....	7
Figure I.5 : structure de La leuco-emeraldine base.....	8
Figure I.6 : structure de L'emeraldine base.....	8
Figure I.7 : structure de La pernigraniline base.....	8
Figure I.8 : Synthèse de la poly aniline.....	9
Figure I.9 : Formation du cation radical de l'aniline.....	11
Figure I.10 : propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	11
Figure I.11 : Couplage de deux cations radicalux.....	11
Figure I.12 : propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	12
Figure I.13 : oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	12
Figure I.14 : Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.....	12
Figure I.15 : Représentation d'un octaèdre de silice et agencement de tétraèdres en couche octaédrique.....	16
Figure I.16 : Représentation d'un tétraèdre de silice et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique.....	17
Figure I.17 : Structure Kaolinite.....	17

Figure I.18 : Structure chlorite.....	18
Figure I.19 : Structure d'illite.....	20
Figure I.20 : Schéma de la technique de polymérisation in-situ.....	26
Figure II.1 : Argile grise Kenadsa ARI.....	35
Figure II.2 : Thermogramme ATG de l'ARI brute.....	36
Figure II.3 :Images MEB d'ARI.....	38
Figure III.1 : Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline	42
Figure III.2 : Thermogravimétrie ATG de PANI vierge.....	44
Figure III.3 : Images MEB de PANI vierge.	46
Figure III.4 : organigramme résume la synthèse des composites.....	47
Figure III.5 : Thermogrammes ATG de PANI, ARI, et ARI-PANI-3-1.....	49
Figure III.6 : Les Thermogrammes ATG d'ARI-PANI.....	51

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs	14
Tableau II.1 : Pics caractéristiques de minéraux d'ARI.....	32
Tableau II.2 : Bande d'absorption FTIR de ARI (cm^{-1}).....	33
Tableau III.1 : le changement de couleur de milieu réactionnel en fonction du temps ...	43

Introduction Générale

Introduction Générale

Le développement des composites polymères-charges naturels est une étape importante dans le domaine de la nanotechnologie car ces matériaux ont un large spectre d'applications. Parmi les nombreuses charges inorganiques, les argiles [1] sont les plus utilisées car elles ont une grande résistance mécanique, une bonne expansibilité, une résistance chimique ainsi qu'une capacité d'échange de cations, en plus d'être des minéraux naturels, abondants et peu coûteux.

La combinaison de polymères conducteurs et de l'argile ayant des caractéristiques différentes ouvre la voie à de nouveaux matériaux présentant des propriétés importantes. Il a déjà été rapporté dans la littérature que ces polymères conducteurs / composites basés sur des argiles ont attiré l'attention en raison de leur capacité à améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, de barrière et de biodégradabilité des polymères [2].

Notre travail actuel se concentre sur l'utilisation de polymères conducteurs bien établis et largement étudiés, à savoir la polyaniline pour synthétiser ces composites avec l'argile illite disponible localement au sud algérien dans le site de Knedssa. La PANI a montré un grand potentiel d'applications commerciales en raison de ses caractéristiques électriques, optiques et des propriétés photo-électriques, ainsi que ses facilités de préparation et excellente stabilité environnementale, sa stabilité chimique et thermique.

Notre tentative d'utiliser l'argile disponible localement est une étape vers l'exploration des ressources naturelles.

Dans ce contexte, nous allons réaliser une étude caractéristique complémentaire du composite PANI/argile illitique synthétisé. Cette étude sera menée sur les caractérisations des composites PANI/argile illitique utilisant l'analyse thermique et morphologiques.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre : est consacré à une étude bibliographique fractionnée en plusieurs parties.

La première partie porte sur les polymères conducteurs en général et à la polyaniline en particulier. Nous y présentons également les propriétés et les applications de ce matériau.

Introduction Générale

La deuxième partie traite les argiles en général et l'illite en particulier, ainsi ses propriétés et ses applications.

La troisième partie s'intéresse aux matériaux composites en général et les composites PANI/Argile plus particulièrement, ainsi ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre : est réservé à la description des différentes techniques expérimentales utilisées qui sont l'analyse thermique ATG et analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation, ainsi qu'une description des matériaux utilisés.

Le troisième chapitre : où nous décrivons les protocoles de synthèse de la polyaniline et des composites PANI/Argile. Ensuite, nous étudions la morphologie et le comportement thermique des matériaux synthétisés en les soumettant à des analyses ATG et MEB.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de nature différente, qui se complètent permettant ainsi d'aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants de départ.

Le matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue, appelée renfort, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée matrice. Les premiers matériaux composites naturels utilisés sont le bois, le torchis qui est utilisé habituellement dans la construction pour l'isolation. Parmi les premiers composites fabriqués par l'homme, on trouve également les arcs mongols [3].

Dernièrement les matrices polymère ont attiré l'attention des chercheurs mais la synthèse des polymères nécessite des produits amorceurs organiques ou minéraux coûteux. Par ailleurs, les argiles suscitent un intérêt industriel énorme du fait de leur abondance et de leur faible coût d'exploitation. Ceci s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de certaines propriétés des polymères. L'intérêt de la combinaison d'une matrice organique et d'une charge inorganique consiste à réaliser une bonne synergie entre les propriétés de chacune des phases, soit pour en créer de nouvelles ou tout simplement pour les améliorer. Les résultats pourraient élargir les domaines d'applications des polymères et des charges.

I.2. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs appartiennent à une famille spécifique de composés d'unités monomères à liaisons chimiques conjuguées, qui sont caractérisés par des groupements fonctionnels acides N-H et S-H et contenant (O, N, S et P) atomes donneurs ont la possibilité de former des liaisons datives avec les différents ions métalliques [4]. Les polymères conducteurs sont des matériaux très prometteurs pour des applications technologiques telles que le stockage de l'énergie, la protection antistatique, le blindage électromagnétique, la lutte anticorrosion, la mise en œuvre des composants électroniques et des cellules photovoltaïques organiques. Les propriétés des polymères conducteurs sont fortement liées à la structure de leurs monomères précurseurs et à leurs conditions de polymérisation. Parmi ces polymères nous mentionnons le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline...

Etude Bibliographique

I.2.1. Structure électronique et dopage des polymères conjugués

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par une structure de bande [5,6]. Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (**Figure I.1**). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) [5] qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la Bande de valence (BV) à la Bande de conduction (BC) par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux (les conducteurs) qui n'ont pas de gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

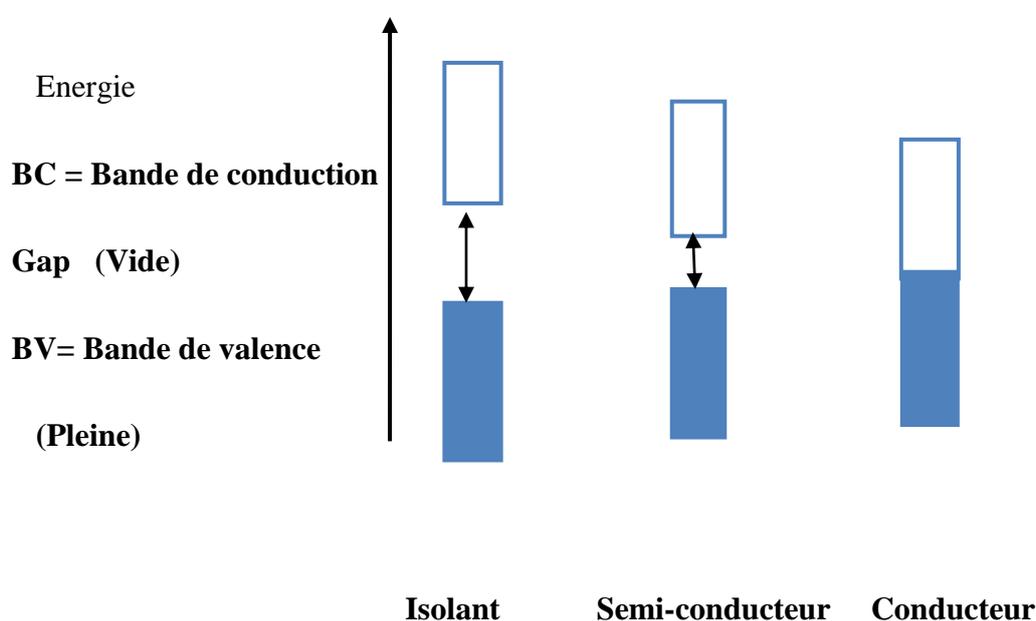


Figure I.1 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.

I.2.2. Structure des polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés [5]. La **Figure I.2** présente la structure de quelques polymères conducteurs électroniques.

Etude Bibliographique

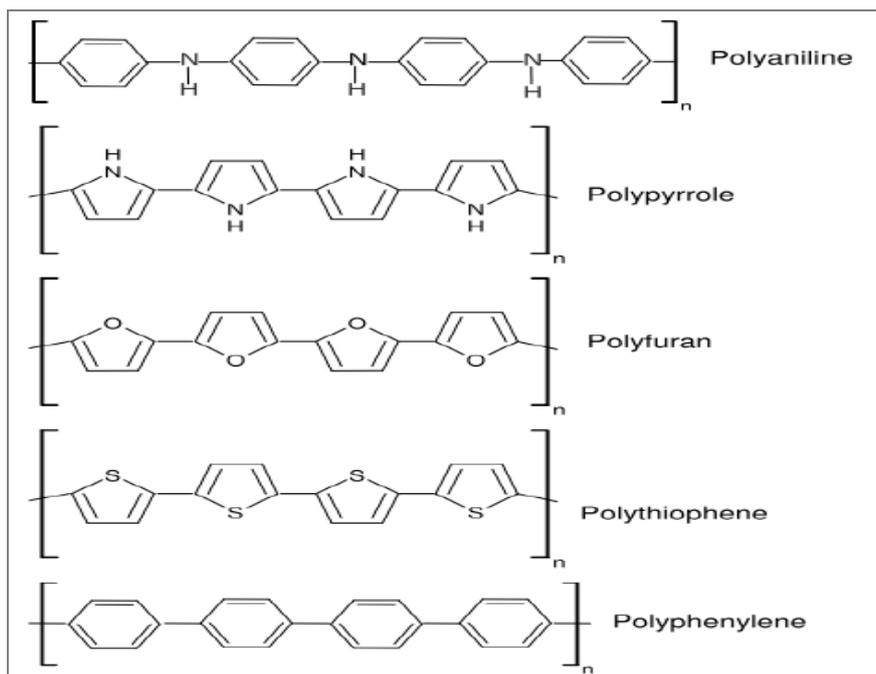


Figure I.2 : Exemples de polymères conducteurs électroniques [5].

I.3. Le polymère polyaniline

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

- **Le monomère : aniline**

L'aniline est un composé organique appartient à la famille des amines aromatiques, connue également comme phénylamine ou aminobenzène. L'aniline se présente sous forme d'un liquide incolore à température ambiante assez toxique, que ce soit par injection ou par contact avec la peau. Elle a une odeur très désagréable, peu soluble dans l'eau et brunissant sous l'action de l'air et de la lumière. Elle peut s'oxyder lentement à l'air et forme un produit de couleur rouge-brune.

La monomère aniline a pour formule générale $C_6H_5NH_2$ et une masse molaire 93,13 g/mol, $d=1,174$. Son point d'ébullition est situé vers $184,1^\circ C$ et sa température de fusion est $-6,02^\circ C$.

Etude Bibliographique

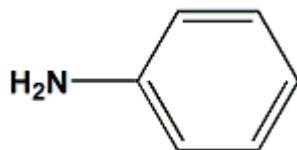


Figure I.3: structure d'aniline.

- **La polyaniline**

C'est le polymère conducteur le plus étudié dernièrement en raison de sa conductivité électrique très élevée, sa stabilité thermique et environnementale, sa facilité de synthèse et de son dopage-dédopage et ses propriétés électriques, optiques et électrochimique intéressantes.

I.3.1. Structure de la polyaniline

La polyaniline est un polymère obtenu essentiellement par polymérisation oxydative de l'aniline. Il est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique pontés par un hétéroatome d'azote.

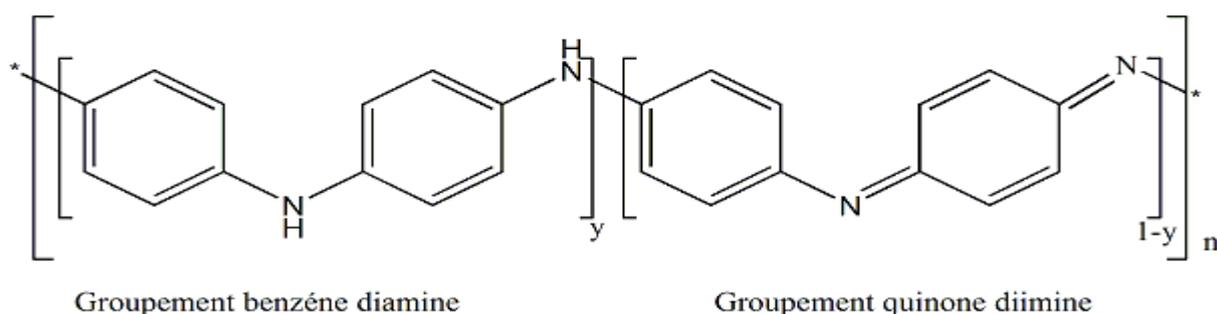


Figure I.4 : structure de la polyaniline

I.3.2. Etat de l'oxydation

La PANI se trouve sous différentes formes et ça dépend de (y). Le paramètre (y) représente le degré d'oxydation du polymère, les différents degrés d'oxydation sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale ; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline [7].

Etude Bibliographique

A l'état neutre, la polyaniline peut exister sous trois formes principales en fonction de son degré d'oxydation (y) :

- **La leuco-emeraldine base $y=1$** : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)

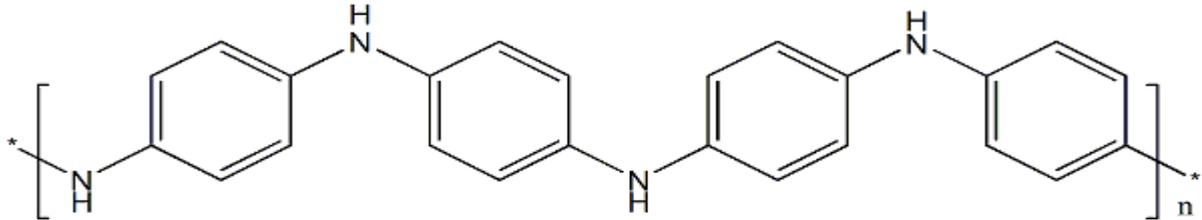


Figure I.5 : structure de la leuco-emeraldine base.

- **L'emeraldine base $y=0.5$** : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)

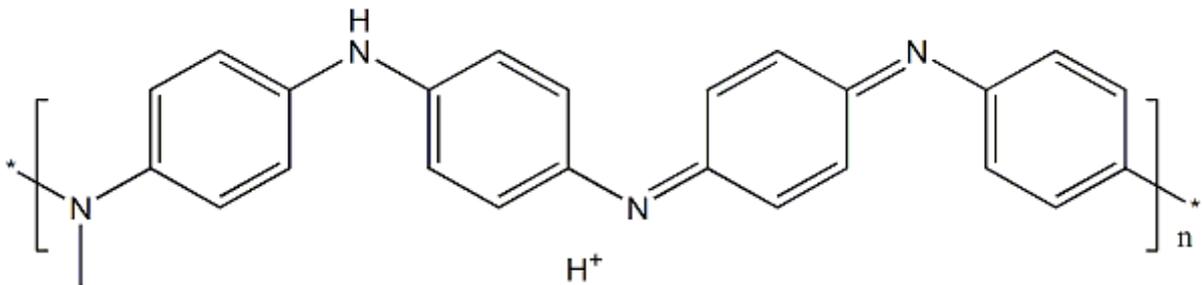


Figure I.6 : structure de l'emeraldine base.

- **La pernigraniline base $y=0$** : forme totalement oxydée (solide rouge)

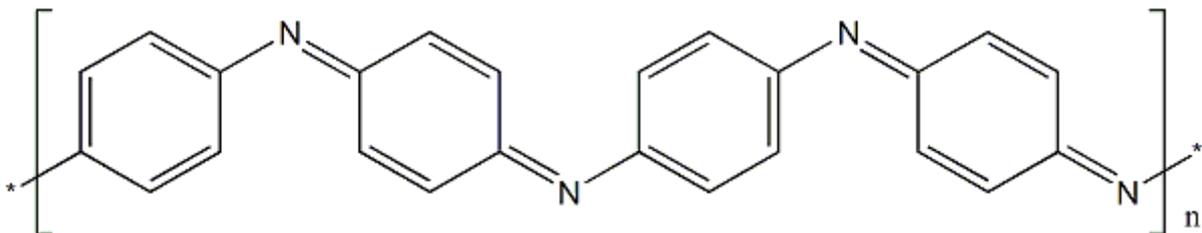


Figure I.7 : structure de la pernigraniline base.

Etude Bibliographique

- L'éméraldine base est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI, elle est composée par des groupements benzènes diamines et des groupements quinone diimines.

I.3.3. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère l'aniline, soit par la polymérisation oxydative chimique ou par la polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse.
- La polymérisation auto-catalytique.
- La polymérisation enzymatique.
- La polymérisation photochimique.

I.3.3.1. Polymérisation oxydative chimique de la polyaniline

La polymérisation chimique oxydative est la principale méthode commerciale de production de la polyaniline, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. Elle nécessite la mise en présence du monomère l'aniline et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère (aniline) par le persulfate d'ammonium, La synthèse est menée à des pH variant entre 0 et 5 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1mol.L^{-1} , un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /aniline) inférieur ou égal à 1,15 et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

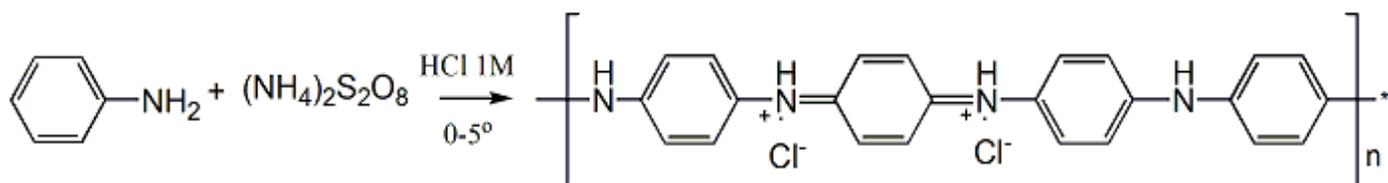


Figure I.8 : Synthèse de la polyaniline.

Etude Bibliographique

I.3.3.2. Paramètres de synthèse de PANI

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés de la polyaniline obtenue a été étudiée selon différents paramètres :

- La température de polymérisation :

Qui a une influence sur les propriétés de la polyaniline et en particulier, sur son poids moléculaire.

- La nature de l'oxydant :

La nature d'oxydant joue un rôle important sur la réaction, il dépend de son potentiel d'oxydation que son processus de dégradation.

- La nature de l'acide :

La nature de l'acide a une influence importante sur le temps de polymérisation sur la morphologie, la masse molaire et sur les propriétés physicochimique.

- La nature du solvant :

Elle a aussi une influence sur la vitesse de polymérisation, il peut être ralenti par l'addition d'acétone, de THF ou d'éthanol.

- Le rapport molaire de l'oxydant/monomère :

Est un paramètre important influençant les propriétés et la morphologie du polymère.

I.3.3.3. Mécanisme de polymérisation oxydative de la polyaniline

Plusieurs chercheurs ont étudiés le mécanisme de la polymérisation oxydative d'aniline, mais à ce jour ils sont encore mal connus malgré que les méthodes de synthèse pour produire la polyaniline restent assez simples, mais son mécanisme de polymérisation et la nature de l'oxydation chimique sont très compliqués. La première étape de polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radicalaire (stabilisé par résonance) (**Figure I.9**).

Etude Bibliographique

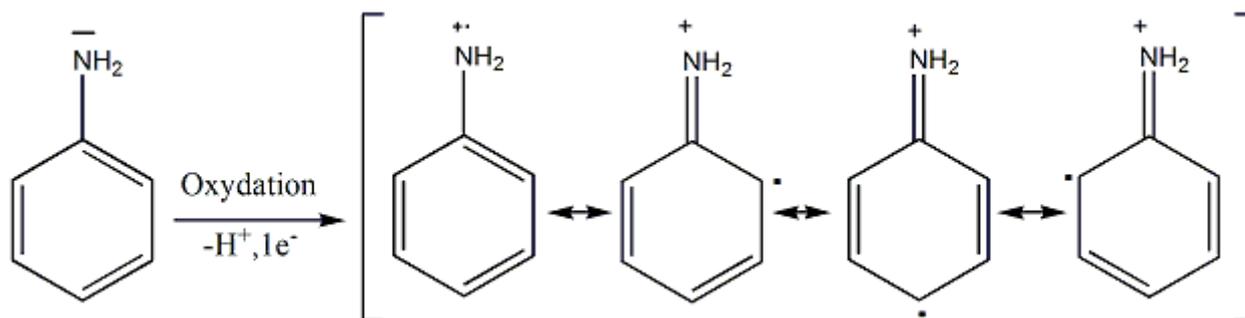


Figure I.9 : Formation du cation radical de l'aniline.

Pour la deuxième étape deux mécanismes sont proposés:

- Le couplage du cation radicalaire formé avec la molécule d'aniline neutre (**Figure I.10**).

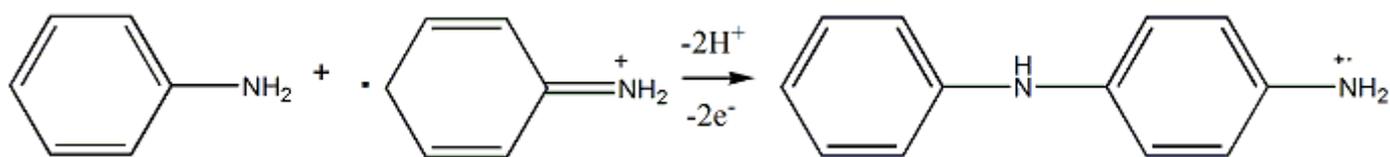


Figure I.10: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit le couplage de deux cations radicalaires, ce deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique (**Figure I.11**).

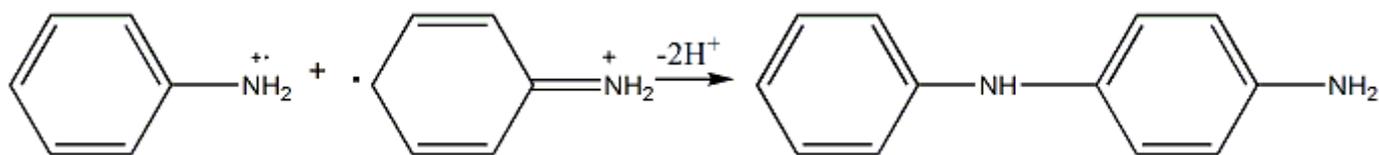


Figure I.11 : Couplage de deux cations radicalaires.

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation racine, puis à nouveau couplé à un cation radical provoqué par l'oxydation de l'aniline ou il peut être couplé à un autre dimère de type cation radical (**Figure I.12**).

Etude Bibliographique

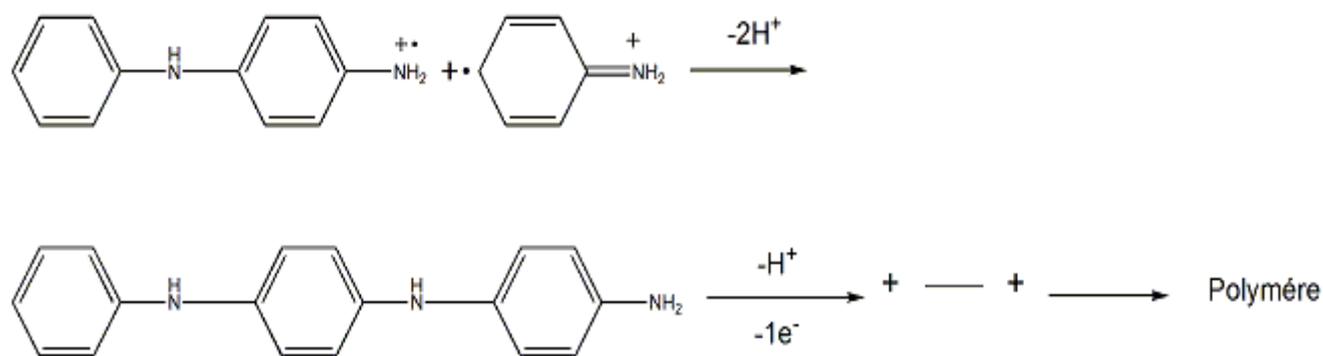


Figure I.12 : propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme ci-dessus se présente sous forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est ensuite oxydée et transformée en pernigraniline (**Figure I.13**).

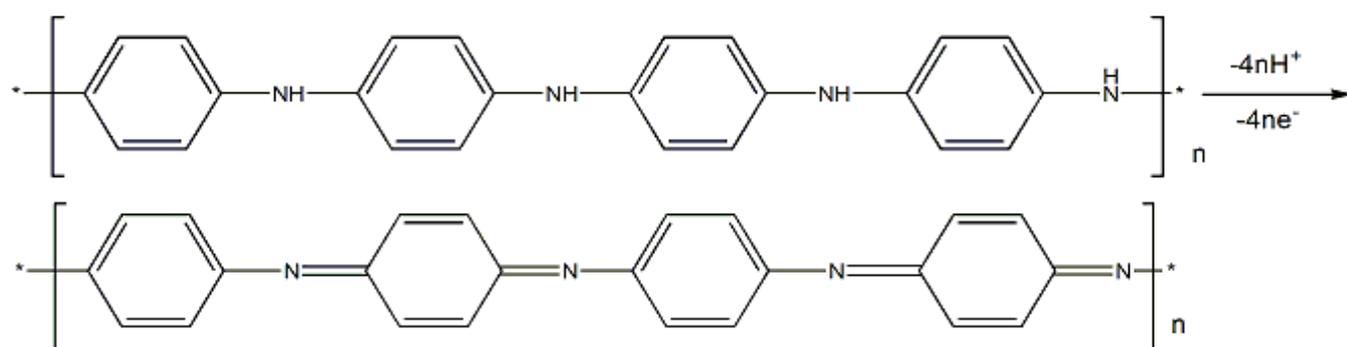


Figure I.13 : oxydation de la forme leucoéméraldine on pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) via les réactions d'oxydo-réduction du monomère (**Figure 1.14**).

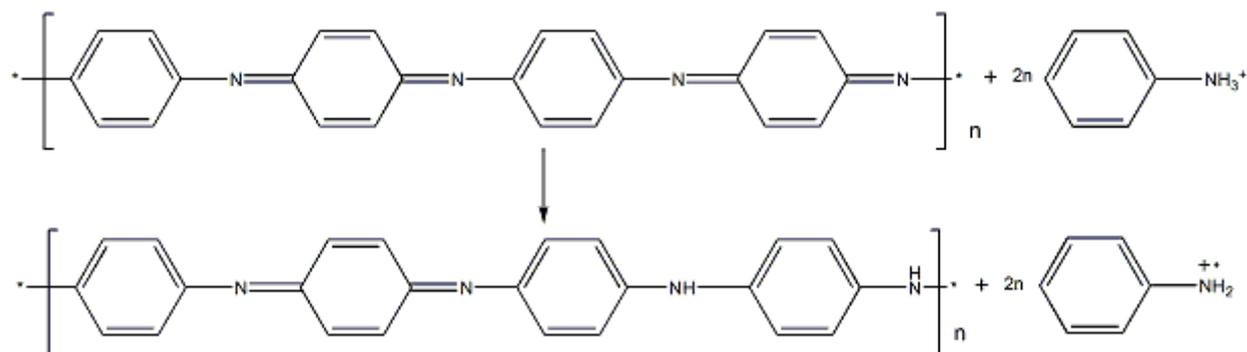


Figure I.14: Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.

Etude Bibliographique

La polymérisation se fait en milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, forme base de la PANI, donc la polyaniline est sous sa forme émeraude sel [7].

I.3.4. Les propriétés de la polyaniline

La polyaniline est caractérisée par :

- Poids léger, la flexibilité mécanique et le faible coût ;
- Niveau élevé de conductivité ;
- La constante diélectrique “modérée” qui est inférieure à celle des métaux ;
- Insoluble dans les solvants organiques tels que l’alcool et en milieu aqueux ;
- Bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques).

I.3.5. Les applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs (polythiophène, polypyrrole, polyaniline ...) constituent aujourd’hui un domaine de recherche et d’innovation important au sein des nouvelles technologies grâce à leurs avantages économiques, poids léger, la conductivité, ...

PANI se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d’un dopage et d’une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d’une bonne stabilité à l’environnement et en cours de fonctionnement. Son utilisation, seule ou en mélanges [8,9] permet d’atteindre une large gamme de conductivité allant de 10^{-12} à 10^3S.cm^{-1} . Aussi, l’existence de trois degrés d’oxydation et d’un dopage facile à contrôler permet d’envisager l’utilisation de la PANI dans de multiples applications, on les résume dans le **Tableau I.1**

Etude Bibliographique

Tableau I.1 : Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général [10].

Applications à l'état conducteur (dopé)	Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	Applications à l'état non dopé
<ul style="list-style-type: none"> • Electronique plastique (électrodes et circuits) • Adhésif conducteur • Blindage électromagnétique • Revêtement antistatique • Peinture conductrice • Revêtement anti-corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispositifs électrochromes • Capteurs chimiques • Capteurs biochimiques • Capteurs thermiques • Batteries rechargeables 	<ul style="list-style-type: none"> • Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) • Dispositifs d'affichage (OLED) • Laser polymère • Isolation de câbles à haute tension • Revêtement anti-corrosion

Puisque les domaines d'utilisations de PANI sont très vastes, nous nous contentons d'illustrer quelques exemples d'applications industrielles révolutionnaires mis au point par les chercheurs scientifiques dernièrement.

➤ Utilisation en tant que membrane

A cause de sa porosité, la PANI peut être vue comme une membrane et peut servir à séparer les gaz et les liquides. Des films sa base de PANI préparés chimiquement (sur

Etude Bibliographique

substrats) sont perméables de façon sélective aux gaz [11]. Plus la molécule de gaz est grosse, plus la perméabilité à travers le film est faible.

➤ **Blindage électromagnétique/revêtement antistatique**

La prolifération des appareils électroniques voit la nécessité de protéger les appareils afin d'éviter les interférences électromagnétiques. Cette fonction est traditionnellement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant, avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants, les blindages sont peu flexibles et surtout ont une masse élevée. Les polymères conducteurs et plus particulièrement la PANI présentant une conductivité et un constant diélectrique élevé peuvent répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins susceptible à la corrosion. Dhavan et al. [12] ont obtenu une atténuation des interférences pouvant atteindre 58dB pour une fréquence de 101GHz en dispersant de la polyaniline dopée par l'acide p-toluène sulfonique (PTSA) et l'acide n-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) dans une matrice de poly (métacrylate de méthyle) (PMMA) ou de polystyrène (PS). A faible teneur en PANI, le matériau permet de dissiper les charges électrostatiques et peut donc être utilisé comme revêtement antistatique [13].

➤ **Batteries organiques [14,15]**

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T.Kawagoe de la société Bridgestone au Japon [16] ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes.

➤ **Protection des métaux contre la corrosion [17, 18]**

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier.

Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère.

Etude Bibliographique

I.4. Les argiles

I.4.1. Généralités

Les argiles sont des substances naturelles ayant des propriétés intéressantes en raison de leur abondance naturelle. Ce sont des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates à structures microcristallines monodimensionnelles en fibres ou bidimensionnelles en feuillets qui est composés principalement de silice, d'aluminium et d'oxygène.

I.4.2. Structure d'argile

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités :

- **Unité structurale octaédrique :**

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. (**Figure I.15**)

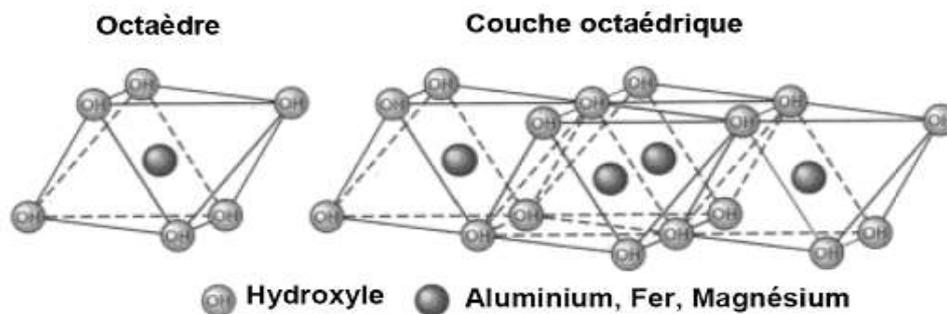


Figure I.15: Représentation d'un octaèdre de silice et agencement d'octaèdres en couche octaédrique [19, 20].

- **Unité structurale tétraédrique :**

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) enserrant un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux. (**Figure I.16**)

Etude Bibliographique

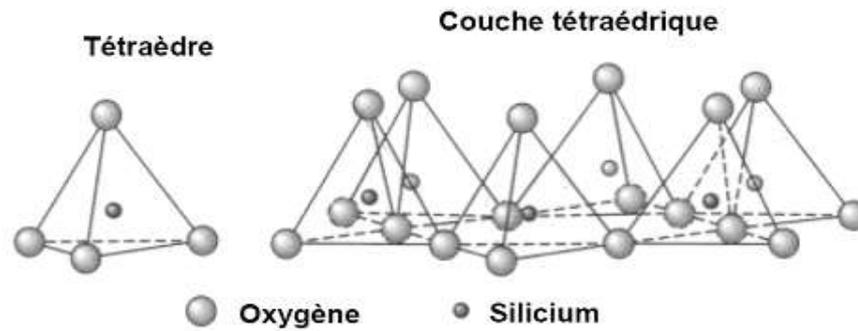


Figure I.16: Représentation d'un tétraèdre de silice et agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [19, 20].

I.4.3. Classification des minéraux argileux

Les argiles sont classées selon trois types :

- **Type 1/1:** la combinaison des feuillets contient deux couches, une couche octaédrique et une couche tétraédrique T/O ou 1/1, la distance interfeuille est de l'ordre de 7Å, exemple la Kaolinite (**Figure I.17**).

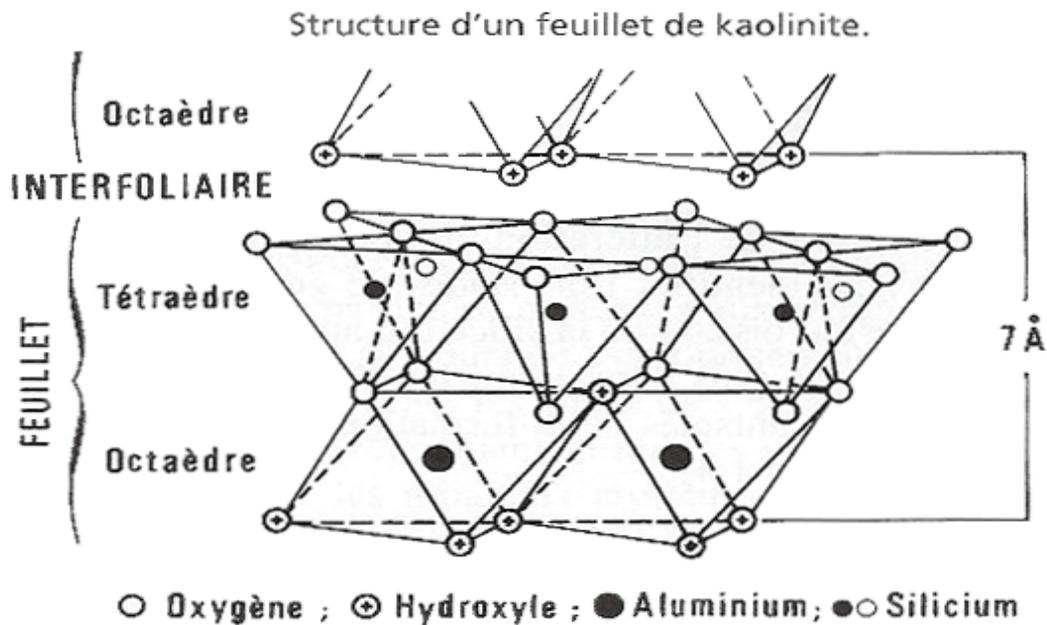


Figure I.17 : structure de la Kaolinite.

Etude Bibliographique

- **Type 2/1:** Les feuillets peuvent également s'assembler selon une couche octaédrique prise entre deux couches tétraédriques T/O/T ou 2/1, avec une distance interréticulaire de 10Å, Exemple : l'Illite.
- **Type 2/1/1:** Dans ce cas, la structure est de type T/O/T/O, avec une distance interréticulaire de 14 Å. Exemple chlorite (**Figure I.18**).

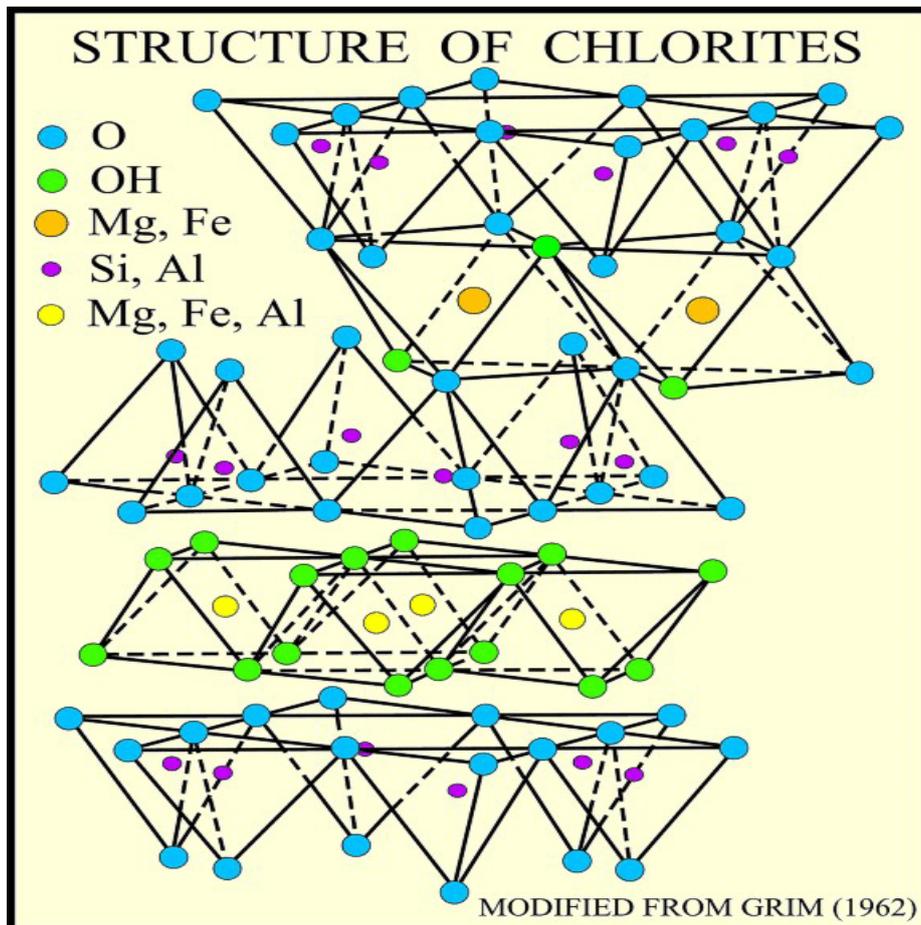


Figure I.18 : structure de chlorite [21].

I.4.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

- Formes et surfaces spécifiques.
- Capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
- Multiples possibilités d'échanges cationiques.

Etude Bibliographique

I.5. Illite

I.5.1. Définition

Le nom illite a son origine les États-Unis sous le nom de l'Illinois, où elle a été étudiée. Sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. Cette argile est retrouvée dans le nord de la France où elle est connue pour ces propriétés [22]. L'illite est un mica non gonflant ; elle appartient au type T/O/T où les siliciums sont toujours remplacés en partie par des aluminiums dans les couches tétraédriques. L'illite contient des cations de potassium entre ses feuilles intercalaires.

I.5.2. Structure

Les illites sont des argiles micas hydratées de type 2/1. Cela signifie qu'un feuillet élémentaire d'illite est formé de trois couches (tétraédrique, octaédrique, tétraédrique: TOT) .Sa formule théorique est $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x) \text{Al}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}_x$.

Les illites présentent une équidistance basale stable à 10 Å. Elle présente des substitutions fréquentes de Si^{4+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , les défauts de charge de la maille sont compensés en général par des ions K^+ de l'espace interfoliaire. Ces cations assurent la liaison ionique des feuillets adjacents et bloquent l'écart réticulaire à 10 Å quel que soit l'état d'hydratation [23]. Pour l'illite la capacité d'échange cationique CEC est entre 20 et 30meq/g [24].

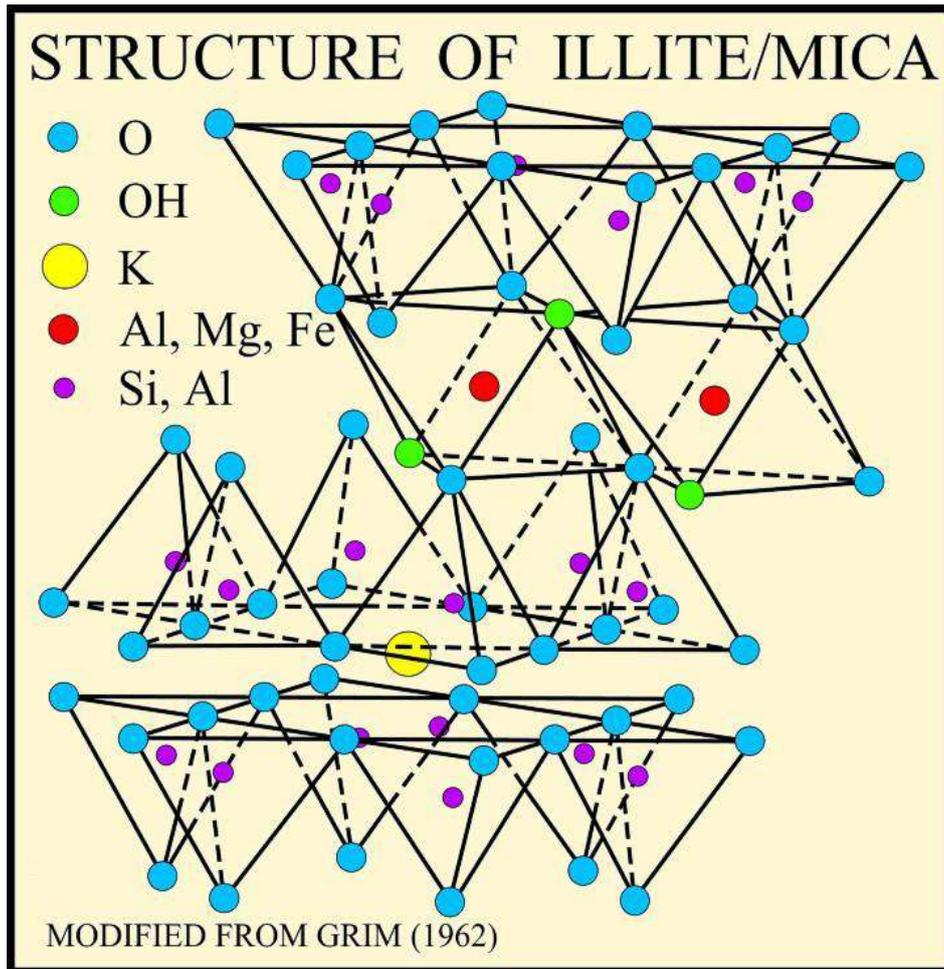


Figure I.19. Structure d'illite [21].

I.5.3. Propriétés et applications de l'argile illitique [25]

- **Absorbant** : réagit comme une éponge et laisse l'eau chargée de toxines et les gaz l'imprégner.
- **Adsorbant** : le bloc d'argile humide a la capacité de retenir à sa surface gaz et toxines, il réagit un peu comme un sparadrap.
- **Reminéralisante, purifiante, régénérant, antiseptique** : les agents pathogènes sont évacués ou détruits)
- **Détoxiquant, cicatrisante** : favorise la guérison des plaies par activation de la coagulation et la régénération des tissus.

Etude Bibliographique

- **Antalgique, anti-congestive, anti-inflammatoire, adoucissante** : neutralise de nombreuses microbes (bactéries, virus...), toxines... entravant la prolifération des agents pathogènes tout en épargnant les éléments restructifs.

I.6. Les matériaux composites

I.6.1. Définition

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, et optique. C'est pour ce la on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites [26]. Les matériaux composites sont un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles. Les nouveaux matériaux formés possèdent des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Ce mécanisme permet d'améliorer la qualité des matériaux et présente de nombreux avantages, ces avantages liés notamment à leur gain en masse important tout en conservant des propriétés mécaniques élevées. Cette particularité peut permettre d'économiser beaucoup d'énergie et donc de concurrencer les métaux. Ceci explique leur utilisation croissante dans les différentes industries aéronautiques, spatiales et des transports en général [27].

La structure de ces matériaux est composée de deux parties :

- **Matrice** : il s'agit généralement d'une matière plastique (thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort.
- **Renfort** : le renfort représente la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres.

Les matériaux composites sont divisés en deux types :

- Les matériaux composites de "grande diffusion" : Ils représentent 95 % des matériaux composites utilisés. En général, ce sont des plastiques armés ou des plastiques renforcés dont le taux volumique de renfort avoisine 30 %. Les principaux constituants de base sont les résines polyesters (résines thermodurcissables) avec des fibres de

Etude Bibliographique

verre. Les demandeurs les plus importants sont l'industrie des transports (Automobile, ferroviaire) et la construction électrique, destinés à des fabrications en grande série, souvent très automatisés [28].

- Les matériaux composites de "hautes performances" présentent quant à eux des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût de fabrication unitaire important. Le taux de renforcement est généralement supérieur à 50 % afin d'assurer la rigidité et la résistance mécanique des pièces fabriquées. Ces matériaux sont les plus employés dans le secteur aéronautique du fait de leurs performances et de leur légèreté [29].

Il existe un grand nombre de matériaux composites classés selon la nature de la matrice on distingue trois grands groupes principaux qui sont :

- Les composites à matrice céramique (CMC) sont réservés aux applications de très haute technicité et fonctionnent à des températures très élevées (dans le domaine de l'aéronautique et aérospatial).
- Les composites à matrice métallique (CMM).
- Les composites à matrice organique (CMO) Ces composites sont les plus répandus. Selon la nature des matrices et renforts il s'agit de composites de grande diffusion ou des composites à hautes et très hautes performances. Les matrices peuvent être :
 - **Polymère thermoplastique**: un matériau macromoléculaire dont le principal avantage est sa capacité à passer d'un état solide à un état liquide de manière réversible par rapport de chaleur. Les matières thermoplastiques sont principalement formées par injection.
 - **Polymère thermodurcissable** : une fois polymérisé par la chaleur, devient solide de manière irréversible. Les **thermodurcissables** sont transformés par un procédé dit « de compression » ou de « compression transfert ».

I.6.2. Les propriétés des matériaux composites [30] :

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériaux composites. Ces propriétés résultent :

Etude Bibliographique

- des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs.
- des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort
- de leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort, etc.

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- le gain de masse.
- la bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée).
- l'absence de corrosion.
- l'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture).
- le vieillissement sous l'action de l'humidité et de la chaleur.
- l'insensibilité à certains produits chimiques courants (solvants, peinture, huiles, pétroles,...).
- tenue aux impacts et aux chocs très moyenne,

I.6.3. les applications des matériaux composites [30] :

Grâce à leur bonne tenue mécanique, comparable aux matériaux homogènes, leur faible masse volumique, et leur faible densité, les composites trouvent leurs principales applications dans :

- Électricité et électronique.
- Bâtiment et travaux publics.
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire).
- Santé (instrumentation médicale).
- Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, aviron,...)
- Ainsi on note que les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

I.6.4. Les composites à base de polyaniline

Les matériaux composites basés sur la PANI présentent un intérêt particulièrement croissant dans le domaine de l'industrie. Afin de préparer les matériaux composites avec succès, plusieurs méthodes sont utilisées, telles que le mélange physique, la technique sol-gel, la polymérisation chimique in situ, la technologie d'émulsion, le processus sonochimique et la

Etude Bibliographique

technique d'irradiation [31]. Les nanocomposites à base de PANI et les nanostructures sont de préférence préparées par polymérisation in-situ [32].

I.6.4.1. Propriétés des composites à base de PANI

Les applications des matériaux composites polymères sont nombreuses et les développements actuels s'accompagnent de nouveaux efforts de mise sur le marché de plus en plus sensibles aux coûts et aux effets sur notre environnement. Les applications de ces composites permettant d'avoir une conductivité électrique élevée de ces polymères à l'état dopé ont été largement étudiées par de nombreux chercheurs [33,34]. Ces matériaux combinent une conductivité plus élevée que celle des carbones, une facilité de mise en œuvre, une faible densité et une résistance à la corrosion plus grande que celle des métaux. Par ailleurs, ils présentent un mécanisme d'absorption unique pour le blindage différent de celui par réflexion rencontré dans les métaux et les carbones [35] et recherché dans les applications militaires telles que la technologie de camouflage [36].

I.6.4.2. Les applications des composites conducteurs à base de PANI

Les composites à base de PANI ont une grande importance dans plusieurs domaines d'applications telle que La peinture, adhésif, le domaine des capteurs, fabrication des capteurs de gaz de pétrole liquéfié, le domaine de l'aéronautique, naval et traitement des eaux usées cette dernière application est très importante. Depuis lors, divers composites PANI ont été signalés pour l'élimination des polluants des eaux usées en utilisant la technologie des membranes [37, 38], la réduction chimique [39], la dégradation photocatalytique [40,41] et la technologie d'adsorption [42,43]. Parmi ces méthodes, l'adsorption a été identifiée comme une technologie prestigieuse, en raison de sa flexibilité et de sa simplicité de conception, de son coût initial, de sa facilité d'utilisation et de son insensibilité aux polluants toxiques [44]. Différents composites à base de polyaniline pour l'adsorption des polluants ont été largement étudiés.

- Samani et al [42] ont rapporté un composite PANI/PEG (polyéthylène glycol) pour l'élimination des ions chrome hexavalent (Cr(VI)), qui avait une capacité d'adsorption maximale (q_{max}) de 68,97 mg/g.

Etude Bibliographique

- Debnath et al. [45] ont rapporté un composite PANI/lignocellulose avec q_{max} de 1672,5 mg/g pour l'élimination du rouge Congo (CR).
- Le PANI/chitosane a été étudié par Janaki et al. [46] pour l'élimination des colorants (CR, Coomassie Brilliant Blue (CBB), et Remazol Brilliant Blue R (RBBR)). Ils ont obtenu des capacités maximales de 322,58, 357,14 et 303,03 pour le CR, le CBB et le RBBR, respectivement.
- Un gel PANI/silice (SiO_2) a été rapporté par Karthik et al. [47] avec $q_{max} = 63,41$ mg/g pour l'élimination du Cr(VI).

I.7.Composites PANI/argile

Les composites tel que PANI/argile sont devenus un domaine d'intérêt intensif pour les scientifiques et les industriels en raison de leurs propriétés multiformes. Récemment, une nouvelle classe de matériaux avancés basés sur les nanocomposites à ajouter une nouvelle dimension à ce domaine. L'incorporation de polymères électroactifs tels que la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) etc. dans les particules d'argile a attiré une grande attention en raison de leur meilleure capacité de traitement avec la stabilité colloïdale, la résistance mécanique et de nouvelles propriétés électriques et catalytiques (**Alexandre et Dubois 2000**) [48]. Les méthodes d'intercalation et de désamination ont été largement utilisées pour expliquer les nanomorphologies des composites. Cependant, ce n'est que depuis une dizaine d'années, que des recherches réalisées par la société Toyota sur des matériaux associant une matrice polymère à des charges d'argile ou de silice de dimensions nanométriques, que ces matériaux suscitent un grand intérêt chez les industriels.

De nombreuses études ont porté attention aux composites à base de la polyaniline, notamment

- Une étude basée sur la synthèse des composites PANI/Argile bentonitique, les résultats de cette étude et les analyses appliquées aux produits synthétisés ont montré la formation du composite PANI/Argile intercalée [49].
- Une autre étude a été consacrée à la synthèse et la caractérisation des composites PANI/Illite. Les résultats de cette étude ont montré la formation d'un composite exfolié PANI/Illite [50].

Etude Bibliographique

I.7.1. Procédé de mise en œuvre des matériaux composites

Plusieurs voies d'élaborations sont possibles pour réaliser des polymères nanocomposites, notamment, la polymérisation in-situ, l'intercalation par voie fondue et l'intercalation par voie solvant ou exfoliation-adsorption [51,52].

➤ Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour élaborer des polymères nanocomposites [51] ; cette technique qui a été utilisée par les chercheurs de Toyota en 1989 pour préparer les premiers nanocomposites à base de nylon-6 et de montmorillonite [52]. Depuis, cette technique de polymérisation a été utilisée avec succès pour un très grand nombre de monomères, donnant accès à un nombre élevé de nanocomposites à matrice polymères: polyacrylate, polyimides, polyaniline, polyesters, polyoléfines, polyuréthane, polystyrène [52, 53]. Elle est très appropriée pour les polymères non solubles ou ayant une basse solubilité. L'exfoliation des feuillettes dépend essentiellement de l'aptitude de l'argile au gonflement et de la vitesse de diffusion des monomères dans l'espace interfoliaire[52].

Cette méthode représentée par la **figure I.20** consiste en général, à mélanger l'argile organophile au monomère liquide ou en solution.

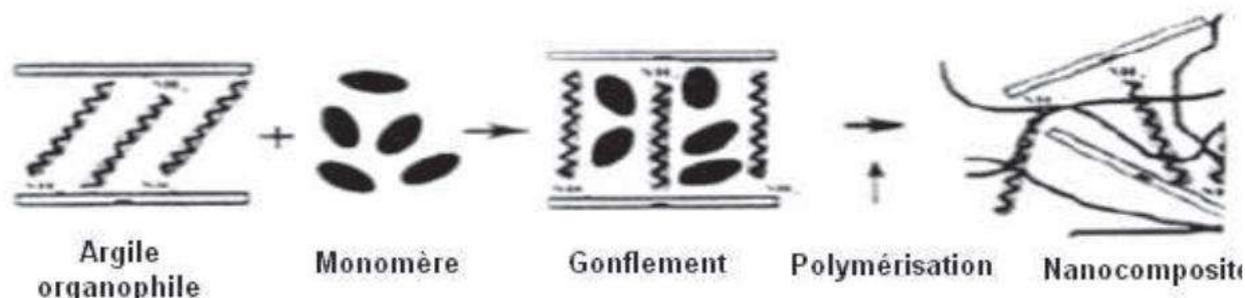


Figure I.20 : Schéma de la technique de polymérisation in-situ [54].

I.7.2. Propriétés

L'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide, l'amélioration de ces

Etude Bibliographique

propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. Les argiles permettent aussi d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés.

I.7.2.1. Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymérique va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture, mais les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillet/polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfolient, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young.

I.7.2.2. Propriétés de retard au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodités dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment et dans le transport [55,56]. Il a été démontré que les matrices polymères avec renforcement en argile présentent une amélioration significative de la résistance au feu par rapport aux autres renforts.

Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [57].

I.7.2.3. Propriétés de barrière chimique

L'addition de faibles quantités de nano-argiles dans des matrices polymères peut augmenter sensiblement leurs propriétés de barrière vis à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques. Les balles de tennis Wilson à double noyau ont été les premières applications commerciales de revêtements nanocomposites appelés Air D-Fense (barrières vis-à-vis de l'air). Ces balles ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles car elles conservent leur pression initiale et donc leurs propriétés de rebond plus longtemps [58].

Des études réalisées par De Bièvre et Nakamura de UBE Industries, montrent une réduction significative de fuite de carburant grâce à un revêtement nanocomposite à base de polymère polyamide et de nanoparticules d'argile. Ce revêtement peut être appliqué dans les réservoirs d'essence, les tubes et les pièces utilisés dans le stockage et le transport du carburant [59].

Etude Bibliographique

I.7.2.4. Amélioration de la conductivité électrique

L'intégration de très faibles quantités de nanotubes de carbone ($\leq 0,1$ % en poids) dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques [60]. Une grande variété d'applications utilise des composites à base de nanotubes de carbone comme la dissipation électrostatique, la peinture électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI) [61].

I.7.3. Applications industrielles

I.7.3.1. Optique et optoélectronique

Le Fraunhofer Institut a développé des matériaux polymères hybrides, les ORMOCERS (ORganically MODified CERamicS), à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) qui permettent d'obtenir facilement des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction [62]. D'autres ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs [63].

Des études récentes au CEA ont aussi permis de développer des revêtements multicouches antirélecteurs hybrides pour cavité de miroir laser. Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont prometteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil d'endommagement à très haut flux laser [63].

I.7.3.2. Eléments de structure

La première application commerciale de nanocomposites dans l'automobile a été introduite par General Motors [64] dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro puis dans des baguettes de protection latérale pour les modèles 2004 des Chevrolet Impala. Les nanocomposites utilisés sont à base d'argile et d'oléfine thermoplastique. Ces matériaux sont à la fois plus légers et plus rigides, moins fragiles à basse température et plus facilement recyclables [64].

Etude Bibliographique

I.7.3.3.Applications biomedical

Les bio-nanocomposites à matrices polymères peuvent être constitués à partir d'une grande variété de biopolymères (polysaccharides, polyesters aliphatiques, polypeptides, protéines, acide polynucléique...) et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), d'hydroxyapatite (HAP), de silice et d'autres oxydes métalliques. Les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'anti-gènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal [65]. L'élément clé de l'imagerie du petit animal est basé sur une nouvelle génération de nanoparticules émettant dans une zone proche de l'infrarouge. Ces nanoparticules peuvent être optiquement excitées in vivo [65]. Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau [63].

Etude Bibliographique

Chapitre II :
Méthodes et Matériaux

Méthodes et Matériaux

L'argile à ses propres caractéristiques : structurales et morphologiques, qui influencent la nature des composés résultants. Afin de connaître ces propriétés, nous utilisons plusieurs méthodes de caractérisation à savoir la diffraction de rayons X DRX, la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR, La microscopie électronique à balayage(MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans une étude précédente menée au laboratoire de chimie du centre universitaire BELHADJ BBOUCHAIB Ain Temouchent CUBBT sous la direction de Professeur BACHIR par KABLI Fatiha et BENAÏSSA Ahlem, un échantillon d'argile illitique a été caractérisé par la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) et la diffraction de rayons X (DRX) [50].

- **La diffraction de rayons X** permet l'étude de la structure cristalline et l'identification des minéraux présents dans les échantillons. Les résultats obtenus par DRX (**Tableau II.1**), ont montré que l'argile de Kenadsa, utilisée dans ce travail, contient une phase argileuse constituée principalement d'illite, de la kaolinite, et des impuretés principalement le quartz.

Tableau II.1 : Pics caractéristiques de minéraux d'ARI

2θ des Pics (°)	Phases
8,7; 19,8 ; 34,6 et 61,5°	l'illite
11,8°	La kaolinite
26,8°	Le quartz

- **Le spectre IR** de l'argile présente des bandes d'absorption des groupements OH de l'eau de constitution et des molécules d'eaux absorbées.

L'analyse par FTIR de l'argile illitique ARI (**Tableau II.2**) montre également la présence du cation trivalent en position octaédrique substitué au silicium et aussi la présence du cation ferrique en site octaédrique, ce qui correspond à la présence d'illite d'après Farmer [66].

Tableau II.2 : Bande d'absorption FTIR de ARI (cm⁻¹)

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Attribution
3608	Des groupements OH de l'eau de constitution.
1628	Des molécules d'eaux absorbées (entre les feuillets)
976	La liaison Si-O

Dans ce chapitre, des caractérisations complémentaires seront présentées telles que l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB et l'analyse thermogravimétrique l'ATG et appliquées pour l'argile étudiée.

II.1. Méthodes

II.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG consiste à déterminer les pertes de masse dans la matière en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée.

La chauffe d'une matière argileuse conduit à l'élimination de la matière organique, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes

de masse de la matière étudiée [67] pour déterminer la stabilité thermique et les caractéristiques de dégradation.

La caractérisation thermogravimétrique a été réalisée par un appareil de type Labsysevo dans l'intervalle de température [36-1100 °C] sous conditions identiques (la masse de l'échantillon étant de 10 mg, sous air).

II.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

C'est une technique puissante d'observation de la morphologie des matériaux. Cette technique est principalement basée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée [68]. La caractérisation par spectroscopie MEB a été réalisée par un appareil de type Philips ESEM XL 30 FEG en balayant la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions de 20kV.

II.2. Matériaux

II.2.1. Argile

L'argile utilisée dans ce travail représente une poudre grise, prélevée du gisement de Kenadsa qui se situe au sud-ouest d'Algérie exactement à Bechar, ce matériau sera désigné par ARI (Figure II.1).



Figure II.1 : Argile grise Kenadsa ARI.

II.3. Caractérisations d'ARI

II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) d'ARI

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique.

Les résultats des analyses ATG sont indiqués sur la **Figure II.2** pour l'argile illitique brute. Ils montrent deux étapes de pertes de masse :

Méthodes et Matériaux

- La première étape située à 50-180 °C, liée à la déshydratation qui correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface de l'argile illitique.
- La seconde étape commence à 200°C et s'accroît entre 400-800 °C. Cette variation importante est due au départ des OH de l'eau de constitution et à la décomposition de l'illite.

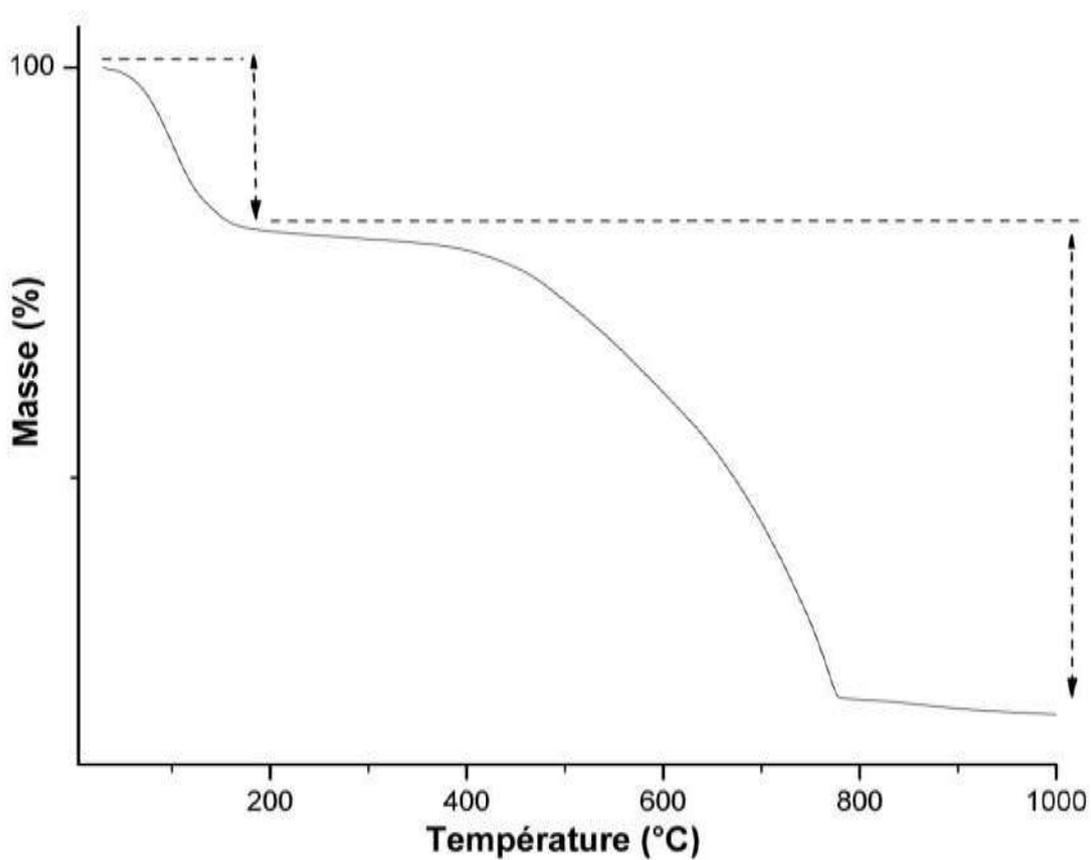
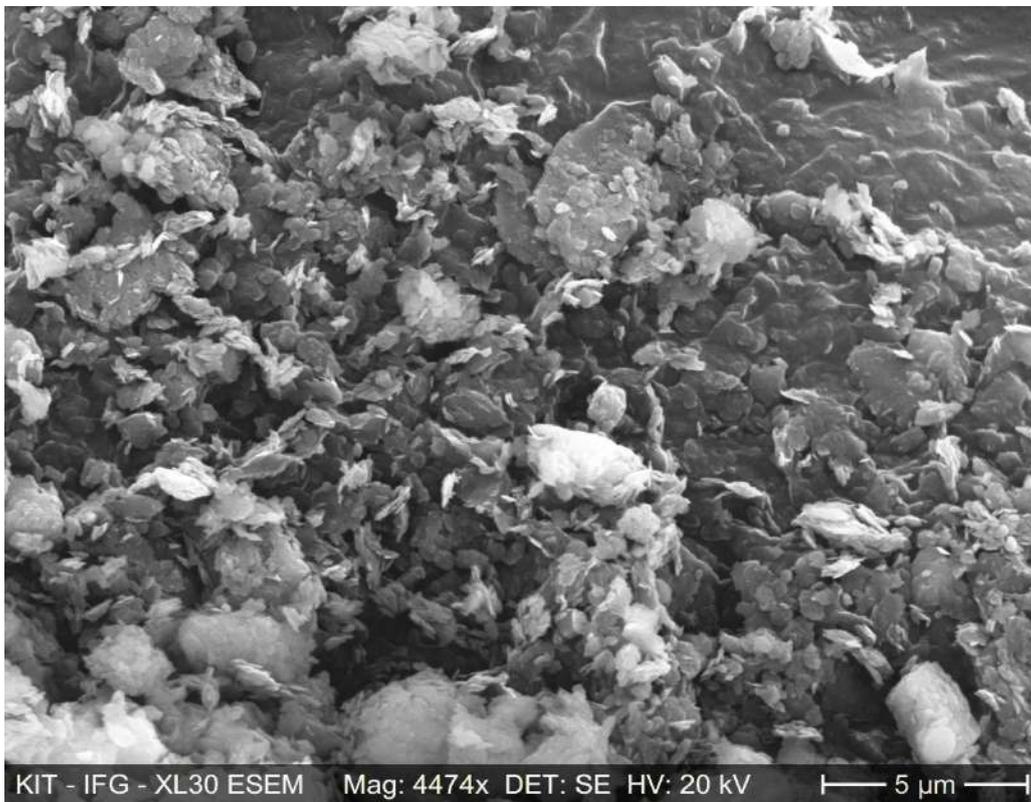


Figure II.2 : Thermogramme ATG de l'ARI brute.

II.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) d'ARI :

Les photos obtenues par la MEB avec des agrandissements différents, effectués sur une poudre d'ARI brute, montrent que l'argile illitique brute est constituée de petits agglomérats des impuretés ainsi des cristaux en forme feuilletée caractéristiques des phyllosilicates spécialement l'illite et la kaolinite (**Figure III.3**).



(a)

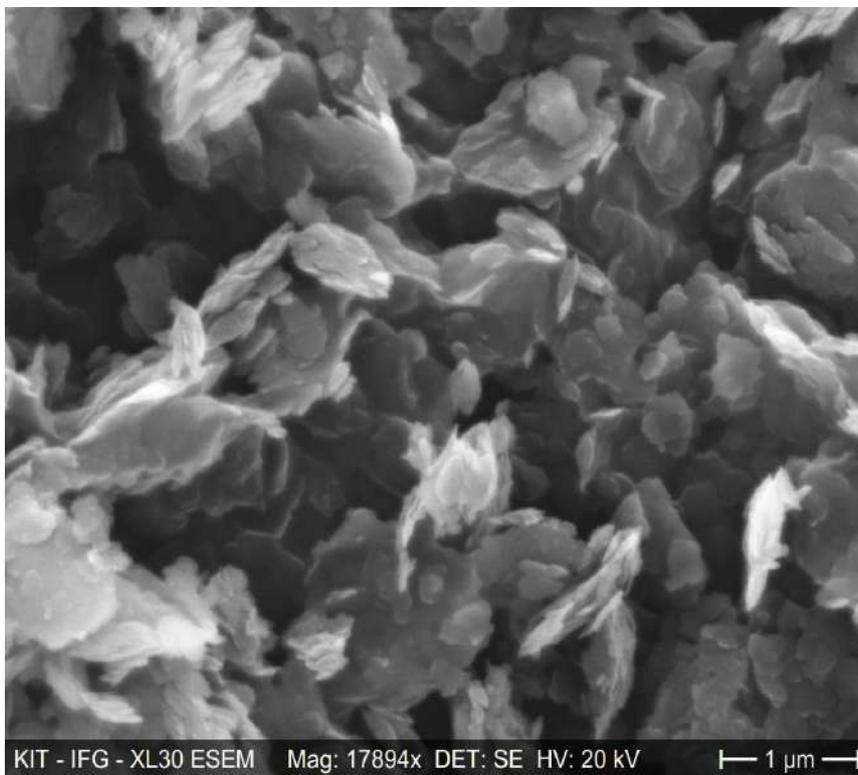
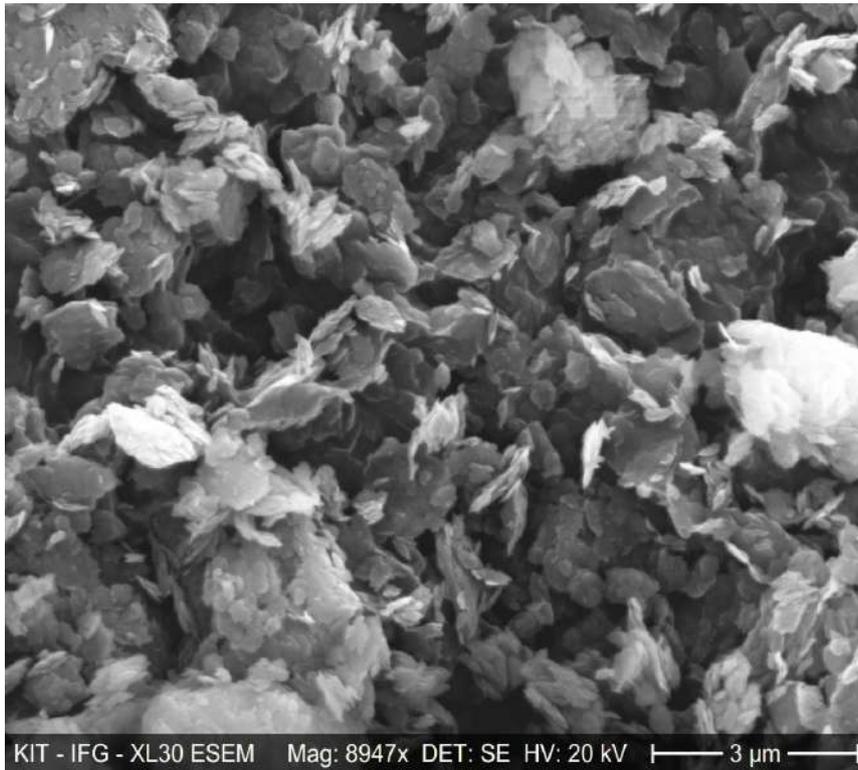


Figure II.3: Images MEB d'ARI.

Chapitre III
Partie expérimentale

Partie Expérimentale

Le matériau composite est principalement composé d'une matrice et d'un renfort ou bien d'une charge, dans notre cas la matrice que nous avons utilisée est de la polyaniline renforcée par l'argile afin d'obtenir un nouveau matériau composite PANI/ARI aux propriétés nouvelles.

Ce chapitre est réservé à la synthèse et la caractérisation de la polyaniline et les composites PANI-illite. Les méthodes utilisées pour la caractérisation des produits obtenus sont l'analyse thermique ATG et analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans un travail antérieur [50], la synthèse des composites PANI-ARI a été établie en adoptant deux rapports molaires n_{ox}/n_{an} (0,5 et 1) pour différents pourcentages de l'argile X %.

Les résultats obtenus montrent que le meilleur rendement de la synthèse des composites ont été obtenus pour un rapport molaire n_{ox}/n_{an} de 1 et pour un taux de charge de 3%.

Deux techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des composites : la diffraction de rayons X (**DRX**) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(**FTIR**).

- L'analyse par DRX et spectroscopie FTIR a montré la formation d'un composite exfolié PANI-illite [50].

L'originalité de ces résultats nécessite une continuité en étudiant les propriétés thermiques, et morphologiques ainsi de les comparer avec celles de la polyaniline et l'argile illitique.

Au cours de ce chapitre, nous expliquerons les méthodes que nous avons utilisées pour préparer des échantillons de la PANI (l'éméraldine-sel) et de composite à base de PANI et d'ARI. Nous avons ensuite caractérisé les produits de synthèses également par les analyses ATG et MEB.

Pour la synthèse de PANI il existe plusieurs méthodes pour produire du PANI. Parmi ces méthodes nous intéressons à synthétiser la PANI par voie chimique, cette méthode est basée sur l'oxydation de l'aniline par persulfate d'ammonium APS en milieu acide.

III.1.Polyaniline

III.1.1.Synthèse de la polyaniline

L'éméraldine sel a été synthétisé par polymérisation oxydative chimique de l'aniline en milieu acide (HCl) aqueux en utilisant du peroxydisulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, comme agent oxydant, selon un mode opératoire décrit par Mac diarmid et al (1987)[69], en modifiant le paramètre de la température, c'est-à-dire la réaction de polymérisation s'effectue à une température ambiante sous agitation magnétique pendant 24h, et avec un rapport molaire oxydant/monomère est égal 1. La PANI obtenue, de couleur verdâtre est filtrée, lavée à l'éthanol/ eau distillée et séchée à 60°C.

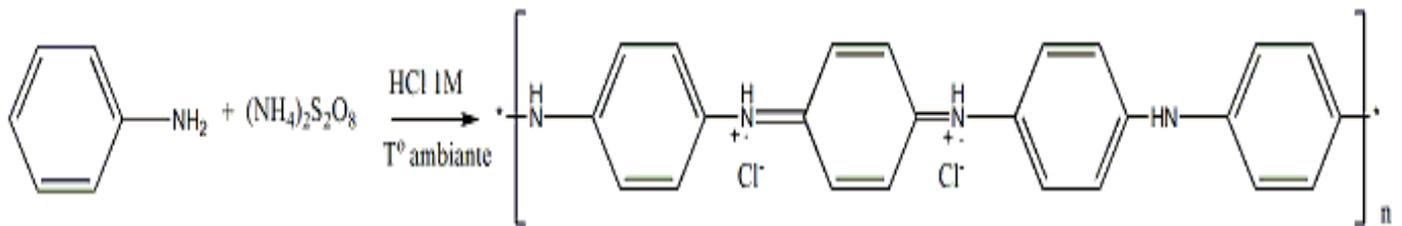


Figure III.1: Schéma réactionnel de synthèse de la polyaniline.

On peut résumer le changement de couleur en fonction du temps lors du déroulement de la synthèse dans le tableau suivant :

Partie Expérimentale

Tableau III.1 : le changement de couleur de milieu réactionnel en fonction du temps (s).

0	30	60	120	180	240
Blanc transparent	Rose claire	Move	Bleu	Marron	Vert foncé



III.1.2. Caractérisations

L'étude par diffraction de rayons X de la PANI préparée a montré que le diffractogramme de poudre de la PANI est constitué d'une succession des pics caractéristiques de la polyaniline semi-cristalline. Cela est également confirmé par les résultats de l'FTIR [50].

III.1.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG de la PANI

Le thermogramme ATG de la PANI vierge (**Figure III.2**) présente trois étapes de pertes de masse :

- La première perte est située à une température $<150^{\circ}\text{C}$, attribuée au départ des molécules d'eau et d'éthanol (solvant de lavage).
- La seconde perte de masse se situe entre 150 et 320°C est associée à l'élimination de l'acide dopant (HCl).
- La troisième perte de masse (importante) commence à 320°C , revient à la dégradation du PANI.

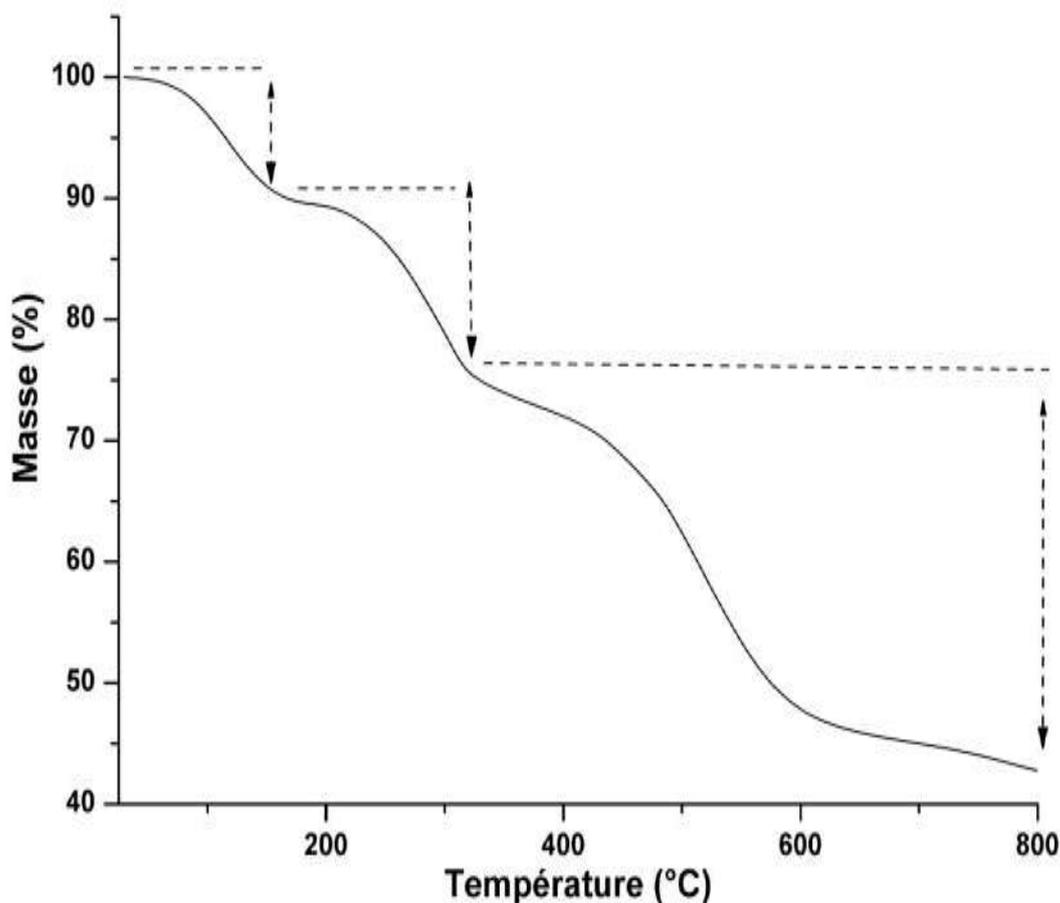


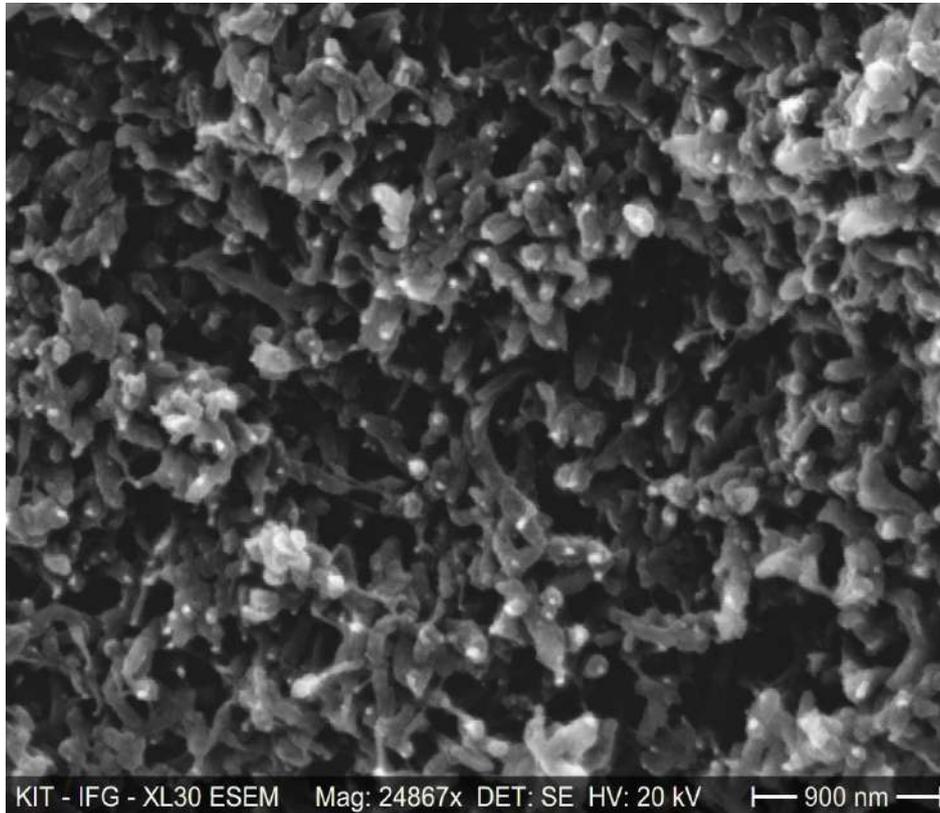
Figure III.2 : Thermogramme ATG de PANI vierge.

III.1.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la PANI

On a utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie de l'échantillon synthétisé (PANI). Les images MEB de la PANI (**Figure III.3**), montrent que l'éméraldine sel a une morphologie homogène qui semblent constituées des particules agglomérées.

Partie Expérimentale

Nous observons également la présence des zones ordonnées et d'autres désordonnées, ces résultats sont compatibles avec les résultats de la DRX qui montrent une structure semi-cristalline du PANI.



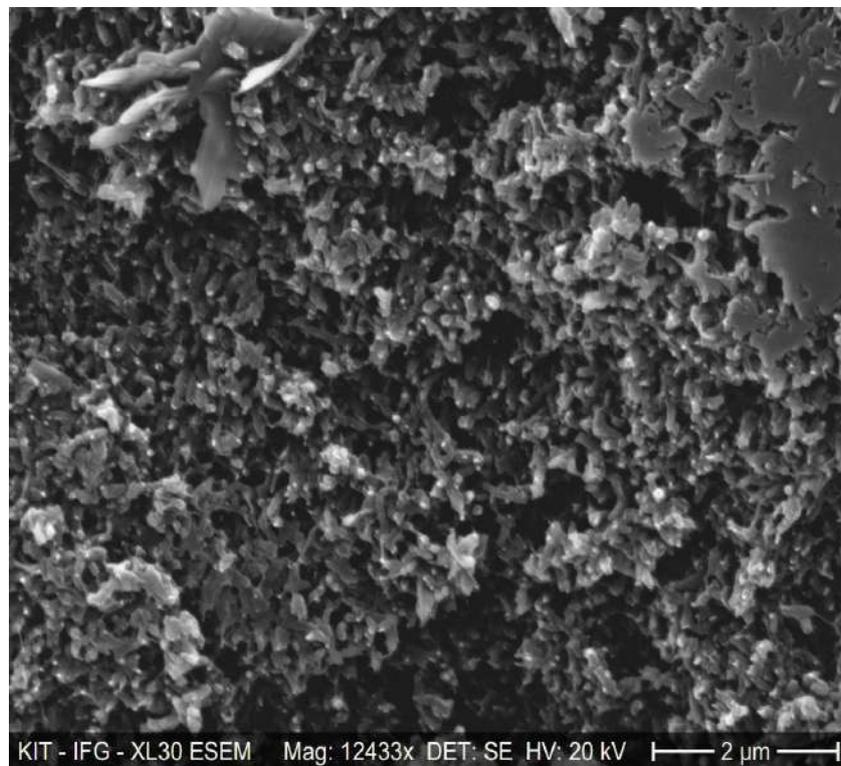
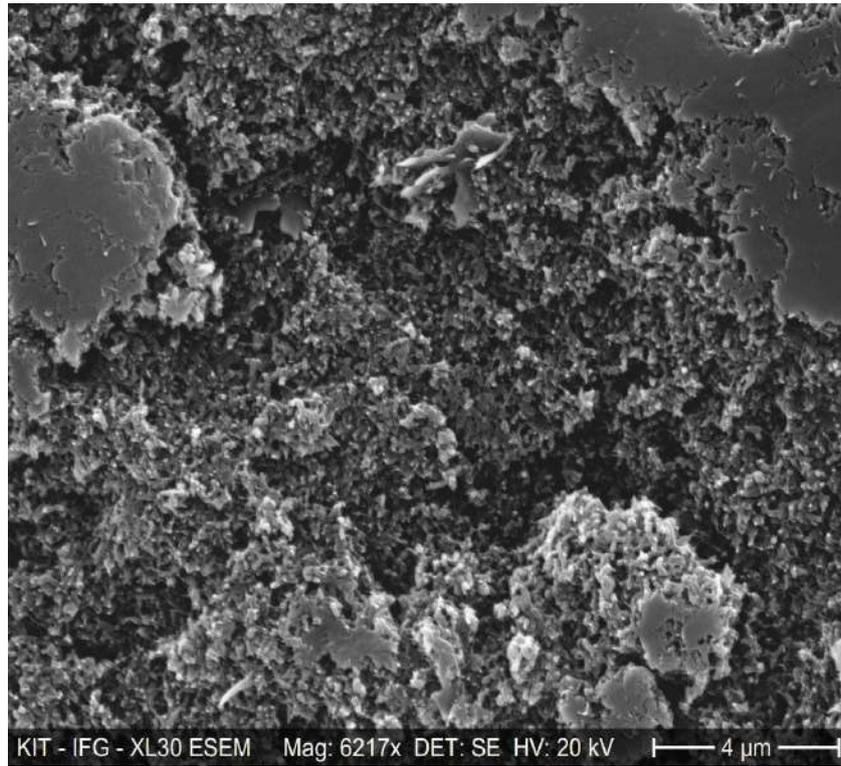


Figure III.3: Images MEB de PANI vierge.

III. 2.Composites polyaniline/l'argile illitique

III.2.1. Synthèse chimique de composite (ARI-PANI)

La synthèse du composite PANI-ARI a été effectuée selon la procédure expérimentale suivante : dans des béchers, on introduit 1g d'aniline et 3% de l'argile dans une solution HCl 1M. Le mélange de l'oxydant persulfate d'ammonium-HCl est ensuite préparé, ce dernier est introduit dans le premier mélange aniline-argile-HCl à température ambiante. On mélange les deux solutions sous agitation pendant 24 h. Enfin, le produit final est filtré, lavé puis séché à 60 °C [50].

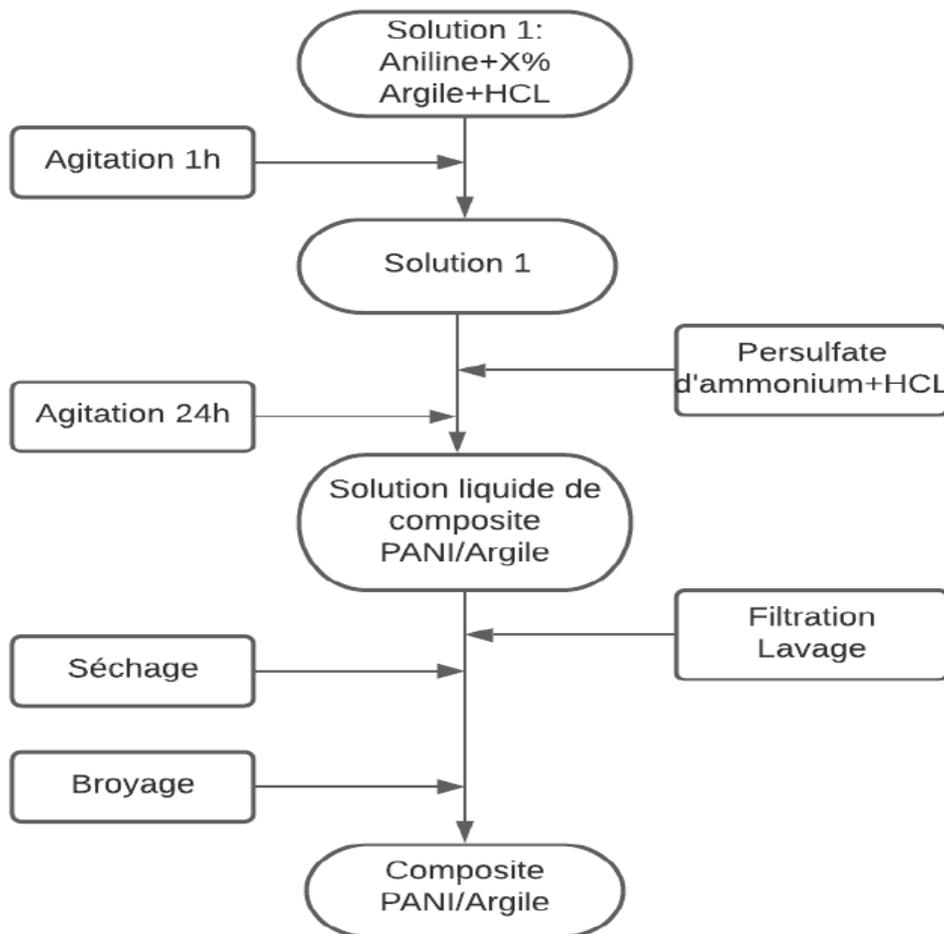


Figure III.4 : organigramme résume la synthèse des composites.

III.2.2.Caractérisations

Le diffractogramme DRX du matériau ARI-PANI-3-1 présente les mêmes pics caractéristiques de la polyaniline PANI et l'apparition d'autres pics moins intenses caractéristiques de l'illite. Les résultats obtenus suggèrent la formation d'un composite exfolié PANI-illite. Le spectre FTIR du composite ARI-PANI-3-1 montre les mêmes bandes d'absorption que celui de la PANI. Ainsi la disparition des bandes caractéristiques de l'argile. Ces résultats montrent la formation du composite PANI-illite et ce qui confirme les résultats de la DRX [50].

Nous continuons cette étude par les analyses thermiques gravimétriques ainsi les mesures morphologiques.

III.2.2.1.Analyse thermogravimétrique ATG du composite ARI-PANI

Les résultats de l'analyse ATG de notre composite ARI-PANI-3-1(**Figure III.5**) présentent trois pertes de masse, qui peuvent être simplifiées en trois étapes :

- 1ère étape : Se situe entre 50°-170°C, est attribuée au départ des molécules d'eau et d'éthanol ;
- 2ème étape est située dans l'intervalle 180°-380°C, cela est dû au départ de l'acide dopant (HCL), ainsi à la libération des groupes hydroxyles de l'argile illitique
- 3ème étape on observe une perte de masse importante qui débute à 400°C pour le matériau ARI-PANI est attribuée à la dégradation du composite.

La température de dégradation plus élevée marquée pour le composite ARI-PANI-3% peut être due à l'interaction argile-PANI et la formation d'un composite exfolié confirmant ainsi les résultats de la DRX.

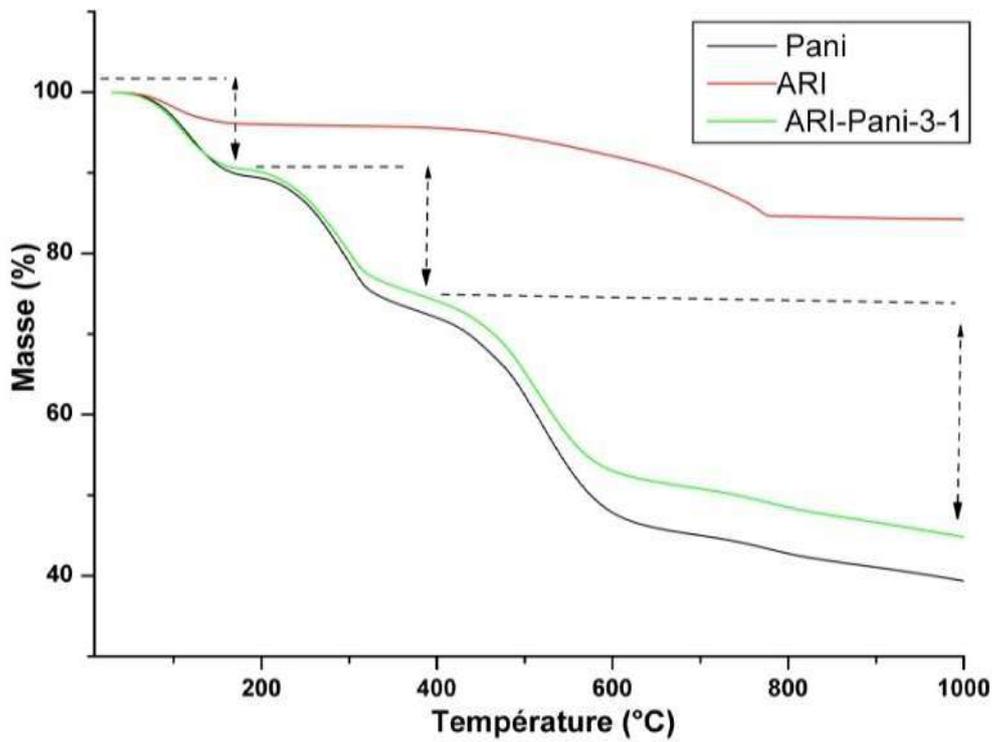
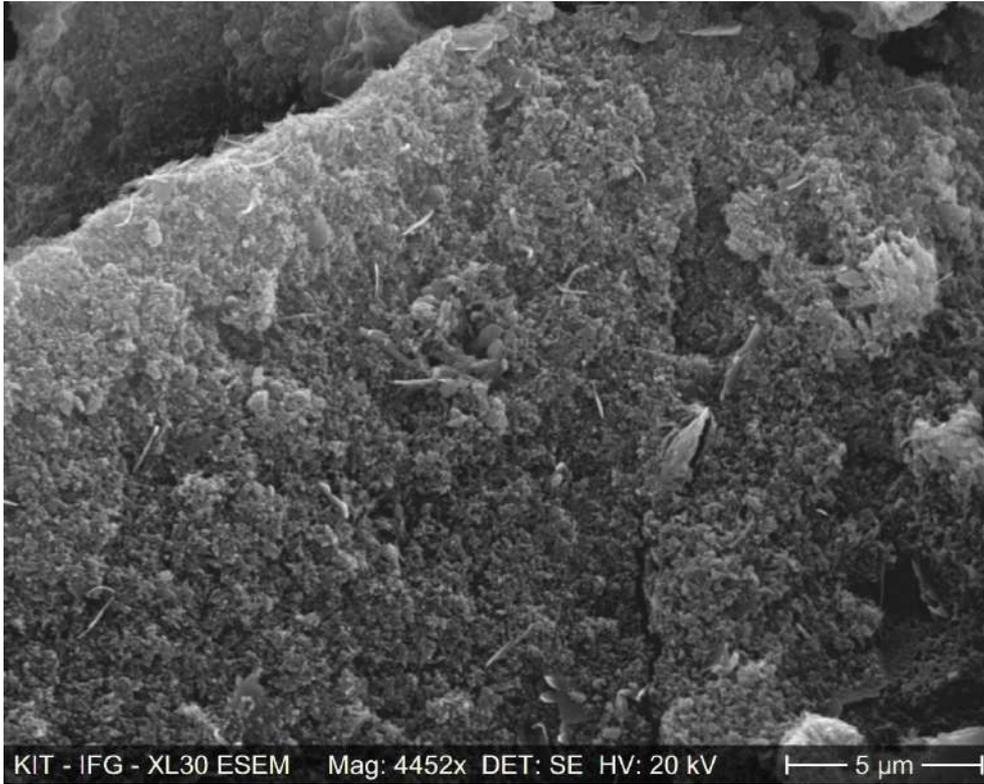


Figure III.5: Thermogrammes ATG de PANI, ARI, et ARI-PANI-3-1.

III.2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) d'ARI-PANI

Les photos MEB de l'échantillon composite ARI-PANI sont présentées sur la **figure III.6**

Les photos MEB, montrent la présence à la fois : la morphologie de l'argile illitique et du polymère (PANI) dans le composite. Nous observons ainsi une morphologie dendritique de l'argile illitique piégée dans les agglomérats de la PANI. Le composite présente une morphologie exfoliée ce qui confirme les résultats antérieurs de la DRX [50].



(a)

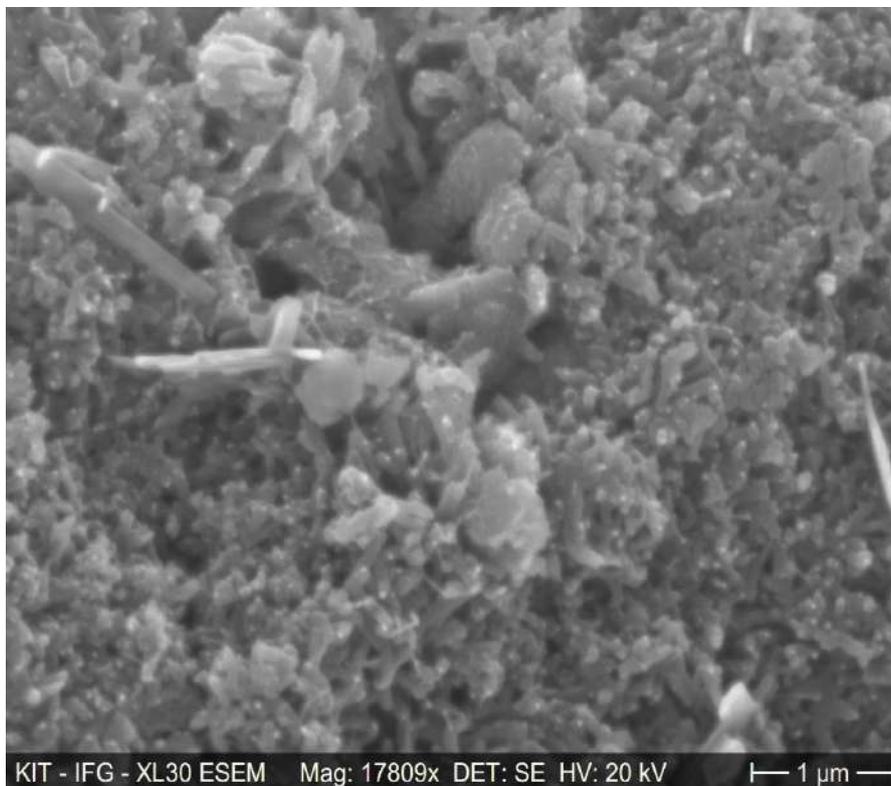
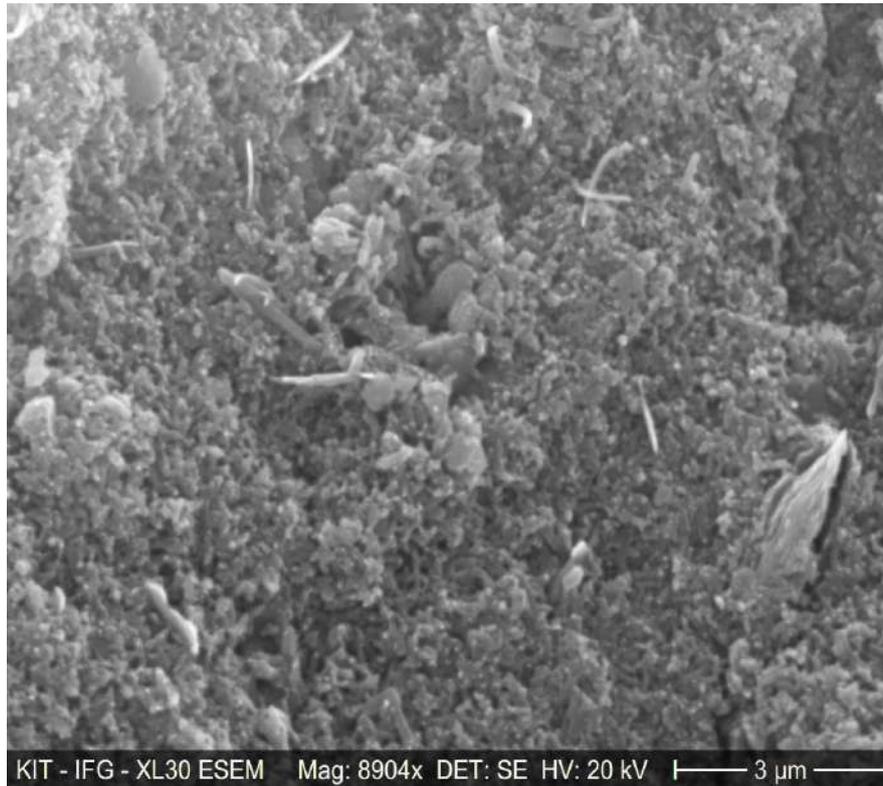


Figure III.6: Les Thermogrammes ATG d'ARI-PANI.

Conclusion générale

L'objectif de notre étude est d'étudier les propriétés thermiques et morphologiques des matériaux composites à base d'un polymère conducteur qui est la polyaniline et une matrice naturelle l'argile illitique ; cette dernière étant obtenue du sud algérien exactement à Bechar-Knedssa ; synthétisés par polymérisation in-situ de l'aniline.

Afin d'étudier les propriétés thermiques et morphologiques, le composite PANI-ARI et ses composantes polyaniline et l'ARI ont été caractérisées par diverses techniques d'analyses:

L'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage MEB et les analyses thermiques gravimétriques ATG

L'analyse morphologique a montré que :

- **Pour l'ARI :** l'argile illitique brute est constituée des impuretés ainsi des particules feuilletée caractéristiques des phyllosilicates spécialement l'illite et la kaolinite.
- **Pour la polyaniline :** une morphologie homogène qui semble constituées des particules agglomérées a été observée.
- **Pour le composite ARI-PANI :** une morphologie dendritique de l'argile illitique piégée dans les agglomérats de la PANI a été observée..

L'analyse thermique à montré que :

- **Pour ARI :** une perte de masse importante à 200°C et s'accroît entre 400-800 °C. Cette variation importante est due au départ des OH de l'eau de constitution et à la décomposition de l'illite.
- **Pour la polyaniline :** La plus grande perte de masse commence à 320°C, revient à la dégradation du PANI.
- **Pour le composite ARI-PANI :** une stabilité thermique plus importante a été obtenue après interaction argile-PANI confirmant ainsi la formation d'un composite exfolié.

Les résultats de ces travaux nous encouragent à poursuivre l'étude des applications de ces matériaux. Ils nécessitent une continuité en étudiant d'autres propriétés des composites

Partie Expérimentale

PANI/ARI. Ainsi la valorisation et l'exploitation des sources algériennes disponibles sur le territoire algérien, notamment dans le sud.

Partie Expérimentale

REFERENCES

- [1]: Vermogen, A., Masenelli-Varlot, K., Séguéla, R., Duchet-Rumeau, J., Boucard, S., & Prele, P. (2005). Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 38(23), 9661-9669.
- [2]: Chen, J. S., Poliks, M. D., Ober, C. K., Zhang, Y., Wiesner, U., & Giannelis, E. (2002). Study of the interlayer expansion mechanism and thermal–mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites. *Polymer*, 43(18), 4895-4904.
- [3] : Bailly, M. (2002). *La flèche et l'éclat: production et consommation des outillages lithiques taillés de la fin du Néolithique au début de l'âge du Bronze entre Saône et Rhône (2600-2000 av. J.-C.)*, Besançon.
- [4] : Dellys, H., & Akkal, T. (2017). *Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique, Etude de l'activité antibactérienne*. (Thèse de Doctorat, Université de Bouira).
- [5] : Attias, A.-J. (1862). *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Ed. Techniques Ingénieuses.
- [6]: Cornil, J. & Brédas, J. L. (1995). Nature of the optical transitions in charged oligothiophenes. *Advanced Materials*, 7(3), 295-297.
- [7] : M. BAZIZ, (2010), *Synthèses Et Caractérisations De Nanocomposite Polyaniline – Sépiolite*, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «Mohammed Boudiaf» Faculté des Sciences.
- [8]: Wessling, B. (1998). Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). *Synthetic Metals*, 93(2), 143-154.
- [9]: Cho, M. S., Park, S. Y., Hwang, J. Y., & Choi, H. J. (2004). Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 24(1-2), 15-18.

Partie Expérimentale

- [10]: Martins, S. (2007). Tetra (aniline) ET poly (aniline) dopees par des acides n-alcanesulfoniques: structures et propriétés électroniques (Thèse de Doctorat, Chair Of Polymer Chemistry And Technology).
- [11]: Lindfors, T., Kvarnström, C., & Ivaska, A. (2002). Raman and UV–vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518(2), 131-138.
- [12]: Dhawan, S. K., Singh, N., & Rodrigues, D. (2003). Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites. *Science and technology of Advanced Materials*, 4(2), 105.
- [13]: Angelopoulos, M., Shaw, J. M., Lecorre, M. A., & Tissier, M. (1991). Conducting polyaniline: removable SEM discharge layer. *Microelectronic Engineering*, 13(1-4), 515-518.
- [14]: Mandić, Z., Roković, M. K., & Pokupčić, T. (2009). Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology. *Electrochimica Acta*, 54(10), 2941-2950.
- [15]: Robert, J., & Alzieu, J. (2012). Polymères conducteurs, *Traité de Convertisseurs et machines électriques*. Techniques de l'ingénieur D, 3354, 2005.
- [16]: Nakajima, T., & Kawagoe, T. (1989). Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 629-638
- [17]: Mollahosseini, A., & Noroozian, E. (2009). Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution. *Synthetic Metals*, 159(13), 1247-1254.
- [18]: Petitjean, J., Tanguy, J., Lacroix, J. C., Chane-Ching, K. I., Aeiyaich, S., Delamar, M., & Lacaze, P. C. (2005). Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581(1), 111-121.

Partie Expérimentale

- [19]: Eslinger, E., &Peaver, D. (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n 22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- [20]: Bergaya, F., &Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 1, 1-18.
- [21]:Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C., & Blackwood, D. S. (2001).A laboratory manual for X-ray powder diffraction.US Geological Survey open-file report, 1(041), 1-88.
- [22]: Hower, J., &Mowatt, T. C. (1966).The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(5-6), 825-854.
- [23]: Reyes, C. A. R., &Fiallo, L. Y. V. (2011).Application of illite-and kaolinite-rich clays in the synthesis of zeolites for wastewater treatment. *Earth and Environmental Sciences*, 15, 363-374.
- [24]: RAOUF, A., & NEDJAH, D. A. K. (2015). Stabilisation des sols gonflants.
- [25] : <http://www.cfaitmaison.com/sante/argile.html>,23/09/2020.
- [26] : Seyni, A. (2008). Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage. (Thèse de Doctorat, Université Toulouse).
- [27] : Nakouzi, S. (2012). Modélisation du procédé de cuisson de composites infusés par chauffage infra rouge (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [28] : Ouldamer, H. (2012). Tolérance à la propagation de l'avancement de la fissure dans un matériau composite (Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).
- [29] : CINQUIN, J. (2002). Les composites en aérospatiale. Ed. Techniques Ingénieur.

Partie Expérimentale

- [30] : Guerira, B. (2005). ETUDE DU DELAMINAGE EN MODE I DES MATERIAUX COMPOSITES STRATIFIES PAR LA METHODE DES ELEMENTS FINIS (Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [31]: Karim, M. R., Lim, K. T., Lee, M. S., Kim, K., &Yeum, J. H. (2009). Sulfonated polyaniline–titanium dioxide nanocomposites synthesized by one-pot UV-curable polymerization method. *Synthetic metals*, 159(3-4), 209-213.
- [32]: Maponya, T. C., Hato, M. J., Somo, T. R., Ramohlola, K. E., Mokhafola, M. D., Monama, G. R., ... &Katata-Seru, L. M. (2019). Polyaniline-Based Nanocomposites for Environmental Remediation. In *Heavy Metal Ions Removal* .IntechOpen. 2 .189-227.
- [33]: Mäkelä, T., Pienimaa, S., Taka, T., Jussila, S., &Isotalo, H. (1997). Thin polyaniline films in EMI shielding. *Synthetic Metals*, 85(1-3), 1335-1336.
- [34]: Koul, S., & Chandra, R. (2004). Newer compatible conducting polymeric composites for elimination of electromagnetic radiations. In *ANTEC... conference proceedings (Vol. 3, pp. 3039-3044)*. Society of Plastics Engineers.
- [35]: Cao, J., & Chung, D. D. L. (2003). Coke powder as an admixture in cement for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 12(41), 2433-2436.
- [36]: Kuhn, H. H. (1997). Adsorption at the Liquid/Solid Interface: Conductive Textiles Based on Polypyrrole .*Textile Chemist & Colorist*, 29(12).
- [37]: Ghaemi, N., Zereshki, S., & Heidari, S. (2017). Removal of lead ions from water using PES-based nanocomposite membrane incorporated with polyaniline modified GO nanoparticles: Performance optimization by central composite design. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 475-490.
- [38]: Tan, S., Laforgue, A., & Bélanger, D. (2003). Characterization of a cation-exchange/polyaniline composite membrane. *Langmuir*, 19(3), 744-751.
- [39]: Olad, A., & Nabavi, R. (2007). Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr (VI) in water. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 845-851.

Partie Expérimentale

- [40] :Soji DV, Bani ND, Lazarevi MJ, Cetojevi DD, Fin NL, Comor MI.(2018).Photocatalytic decomposition of selected biologically active compounds in environmental waters using TiO₂/ polyaniline nanocomposites: Kinetics, toxicity and intermediates assessment. *Environmental Pollution*. 239. 457-465.
- [41]: Miao, J., Xie, A., Li, S., Huang, F., Cao, J., & Shen, Y. (2016).A novel reducing graphene/polyaniline/cuprous oxide composite hydrogel with unexpected photocatalytic activity for the degradation of Congo red.*Applied Surface Science*, 360, 594-600.
- [42]: Samani, M. R., Borghei, S. M., Olad, A., &Chaichi, M. J. (2010).Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline–poly ethylene glycol composite. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 248-254.
- [43]: Kumar, P. A., Chakraborty, S., & Ray, M. (2008). Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Chemical Engineering Journal*, 141(1-3), 130-140.
- [44]: Zare, E. N., Motahari, A., &Sillanpää, M. (2018). Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review.*Environmental research*, 162, 173-195.
- [45]: Debnath, S., Ballav, N., Maity, A., & Pillay, K. (2015).Development of a polyaniline-lignocellulose composite for optimal adsorption of Congo red.*International journal of biological macromolecules*, 75, 199-209.
- [46]: Janaki, V., Oh, B. T., Shanthi, K., Lee, K. J., Ramasamy, A. K., & Kamala-Kannan, S. (2012). Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 162(11-12), 974-980.
- [47]: Karthik, R., &Meenakshi, S. (2014).Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 37-45.

Partie Expérimentale

- [48]: Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- [49]: B.Soumya, D.Fatiha, (2018), Elaboration et caractérisation de composites polyaniline/matrice naturelle, (Mémoire de Master, Centre universitaire belhadj bouchaib d'ain temouchent).
- [50]: K. Fatiha, B.Ahlem, (2019), Synthèse et Caractérisation des Composites par Polymérisation in-Situ de l'Aniline chargé d'Argile et de la Cellulose, (Mémoire de Master, Centre universitaire BELHADJ BOUCHAIB d'Ain Temouchent).
- [51]: Rachini, A., Miehé-Brendle, J., & Burget, D. (2006, November). Nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation: Synthèse et Caractérisation. (Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (France)).
- [52]: Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., & Paul, D. R. (2005). Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(10), 1574-1592.
- [53]: Moumen, A. (2018). Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène. (Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif.1)
- [54]: Wolff, S., Wang, J., & Tan, E. H. (1994). Surface energy of fillers and its effect on rubber reinforcement. II. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, 47(12), 873-884.
- [55]: Ruiz-Hitzky, E., & Aranda, P. (1990). Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates. *Advanced Materials*, 2(11), 545-547.
- [56]: Enzel, P., & Bein, T. (1989). Intrazeolite synthesis of polythiophene chains. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (18), 1326-1327.
- [57]: Bruzaud, S. (2006). La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites (Thèse de Doctorat, Université de Bretagne-sud).

Partie Expérimentale

- [58]: Smith, A. (2006). Nanotechnology-Does It Have a Sporting Chance?. Chem. Int, 28, 8-9.
- [59]: Nakamura, K. (2005). Laminate structure excelling in fuel permeation preventing performance. EP Patent. 574-330.
- [60]: Bryning, M. B., Islam, M. F., Kikkawa, J. M., &Yodh, A. G. (2005). Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube–epoxy composites. Advanced materials, 17(9), 1186-1191.
- [61]: Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. Macromolecules, 39(16), 5194-5205.
- [62]: Schulz, U., Schallenberg, U. B., & Kaiser, N. (2002). Antireflection coating design for plastic optics. Applied optics, 41(16), 3107-3110.
- [63]: Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P., &Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, 15(35-36), 3559-3592.
- [64]: Edser, C. (2002). Auto applications drive commercialization of nanocomposites. Plastics Additives and Compounding, 4, 30-33.
- [65]:DeChermont, Q. L. M., Chanéac, C., Seguin, J., Pellé, F., Maîtrejean, S., Jolivet, J. P., ... &Scherman, D. (2007). Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(22), 9266-9271.
- [66]: Farmer, V. C. (1974).Infrared spectra of minerals.Mineralogical society.
- [67]:Fawzi, K. O. L. A. (2013).Caractérisation Des Eaux Usées Urbaines De La Ville d'El Oued Et Elimination De Leur Pollution à L'aide De Matériaux A Base D'argile. Thèse de Doctorat, Université KasdiMerbah. Ouargla.

Partie Expérimentale

[68] : Ruste, J. (2013). Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur, 33.

[69]: MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. A. (1987). Polyaniline: a new concept in conducting polymers. Synthetic Metals, 18(1-3), 285-29.

الملخص :

خلال بحثنا، توصلنا إلى تصنيع مركب يتكون من مصفوفة بوليمر موصل بوليأنيلين معززة بطين إيليت المتوفر محليًا (بشار-قنادسا).

من أجل تحديد الخصائص المورفولوجية والحرارية، خضعت المواد المصنعة لعدة تحاليل من ضمنها التحليل الحراري الوزني (ATG) والمسح المجهر الإلكتروني (MEB).

أكدت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التحاليل التي تم إجراؤها بشكل مركب جديد بوليأنيلين-إيليت مقشر.

الكلمات المفتاحية: بوليأنيلين، طين، إيليت، مركبات، بوليمر موصل.

Résumé :

Au cours de notre recherche, nous avons accédé à la synthèse d'un composite constitué d'une matrice polymère conducteur polyaniline renforcée par l'argile illitique disponible localement (Béchar-kenadssa).

Afin de déterminer les propriétés morphologiques et thermiques, les produits synthétisés ont été caractérisés par plusieurs analyses telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus à partir des analyses effectuées ont confirmé la formation d'un nouveau composite exfolié PANI-argile illitique.

Mots clés : polyaniline, argile, illite, composites, polymère conducteur.

Abstract:

This study focuses on the synthesis of a composite from conductive polymer polyaniline with available Algerian illitic clay (Béchar-kenadssa).

In order to determine the morphological and thermal properties, the synthesized products were characterized by several analyses such as thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM).

The obtained results showed and confirmed the formation of new exfoliated composite PANI-illitic clay.

Keywords: polyaniline, clay, illite, composites, conductive polymer.

