

Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent

Institut des Sciences

Mémoire de master

Filière : chimie

Spécialité : Chimie des polymères

Elaboration et applications des composites conducteurs à base de polyaniline

Présenté par

Mme :Bouadjemi Medina

Mme :Belmiloud wissem

Jury

M. BELARBI Lahcène	Président
Mme KIBOU Zahéra	Examinatrice
M. MEKHISSI Bekhaled	Examineur
M. BOUSALEM Smain	Encadreur

LISTE DU FIGURES :

Figure I-1 : Exemple du dopage du polythiophene.....	6
Figure I-2 : la structure de la polyaniline	7
Figure I-3 : La leuco-éméraldine base.....	7
Figure I-4 : L'éméraldine base.....	7
Figure I-5: La pernigaline base.....	8
Figure II-1: Illustration de la polymérisation de l'aniline.....	17
Figure II-2 : couleur de la solution lors de la polymérisation de l'aniline en fonction du temps.....	18
Figure II-3 : Evolution de la formation de la PANI en fonction du temps.....	18
Figure II-4 : Variation de la température en fonction du temps.....	19
Figure II-5 : Spectre Infrarouge de la polyaniline.....	20
Figure II-6 : formation du cation radical de l'aniline.	21
Figure II- 7 : propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical /aniline.....	21
Figure II-8 : couplage deux cation radicaux.....	21
Figure II-9: propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	22
Figure II-10 : oxydation de la forme leucoéméraldine.....	22
Figure II-11 : transformation de l'état totalement oxydé (x=1) à l'état semi-oxydé (x=0.5).....	22
Figure II-12 : figure des différents supports avant et après polymérisation.....	23
Figure II-13 : le support avant et après la détection d'ammoniac.....	24
Figure II-14 : le composite avant et après la détection d'ammoniac.....	25
Figure II-15 : Mécanisme de déprotonation de la polyaniline par les molécules d'ammoniac (HA = acide dopant, A ⁻ = contre-ion)	26

LISTE DU TABLAEU :

Tableau I-1 : structures de polymères conducteurs dans leur forme non dopée.....	5
Tableau I-2 : Seuils d'effets mortels.....	13
Tableau I-3 : des seuils d'effets irréversibles	13
Tableau I-4 : des seuils d'effets réversibles.....	13
Tableau II-1: Changement de la couleur du milieu réactionnel en fonction du temps.....	17
Tableau II-2 : Résultat du test de la solubilité.....	24
Tableau II-3 : l'ensemble des résultats obtenus pour le support en papier filtre.....	25

LISTE DES ABREVIATIONS :

Ani	Aniline
PANI	Polyaniline
NH ₃	Ammoniac
HCl	Acide chlorhydrique
NH ₄ OH	Hydroxyde d'ammonium
PCL	Polycaprolactone
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfate d'ammonium
APS	Persulfate d'ammonium (Initiateur)

INTRODUCTION GENERALE :

Dans leur vaste majorité, les polymères “conventionnels” sont des matériaux isolants. Il faudra attendre les années 70 pour découvrir une nouvelle famille de polymères : les polymères conducteurs. Ces polymères sont caractérisés par une structure conjuguée alternant simples et doubles liaisons. Grâce à cette structure les polymères conducteurs possèdent les propriétés électriques et optiques des métaux, en plus de celles des polymères conventionnels [1].

Le polyacétylène est le premier membre de la famille des polymères semi-conducteurs. Il a été découvert en 1977 par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel en 2000. Après le polyacétylène, plusieurs polymères semi-conducteurs ont attiré l'attention des chercheurs. C'est ainsi que les polyhétérocycles (polyaniline, polypyrrole, PEDOT, polythiophène, etc.) ont été étudiés à partir des années 80s [2]. A l'état neutre, les polymères semi-conducteurs sont des matériaux isolants. Leur conductivité peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs grâce au dopage qui est réalisé par des réactions d'oxydo-réduction ou par traitement acido-basique. Ces matériaux sont encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Leurs propriétés optiques et électriques en font de bons candidats pour la réalisation de capteurs chimiques notamment. Leur utilisation comme couche sensible est alors basée sur la modulation de leur niveau de dopage au cours de réactions chimiques avec certaines molécules gazeuses [3]. La polyaniline, l'un des polymères conducteurs le plus étudié, présente de nombreux avantages pour la détection de gaz et principalement sa sélectivité vis-à-vis de l'ammoniac et sa sensibilité à température ambiante. Elle est généralement synthétisée par des méthodes conventionnelles, c'est-à-dire par polymérisation chimique ou électrochimique.

La recherche menée dans le cadre de ce mémoire s'inscrit dans une thématique scientifique visant l'élaboration par voie chimique de couches sensibles (à base de polyaniline) aux gaz et plus particulièrement à l'ammoniac.

Le mémoire est réparti en 2 chapitres principaux :

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique axée tout d'abord, sur les polymères conducteurs et leur structure avant de s'intéresser à la polyaniline ; nous nous

penchons ensuite sur le polluant ciblé dans cette étude, l'ammoniac (caractéristiques, sources d'émissions et concentration dans l'air.

Le second chapitre est consacré à la description de la partie expérimentale et des méthodes et techniques de caractérisation exploitée pour mener à terme ce travail.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES POLYMERES CONDUCTEURS:

I.1 Les polymères conducteurs :

Au cours des vingt cinq dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité dans les polymères a totalement bouleversé la conception que les chimistes avaient des polymères organiques. En effet, Cette découverte a élargi les domaines d'applications des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples. Dès lors, les chercheurs ont découvert de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées [1].

I.1.a. Structure des polymères conducteurs

Ces polymères possèdent tous une caractéristique structurale commune, soit la présence d'un système π -conjugué le long de la chaîne principale. La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) ou encore carbone-soufre (par exemple, le polythiophène) [6]. Parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple, pour le polypyrrole, le polythiophène ou encore la polyaniline.

Le Tableau I-1 montre quelques structures de polymères conducteurs dans leur forme non dopée [6].

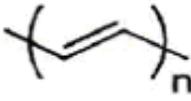
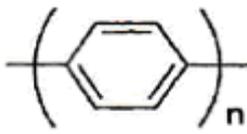
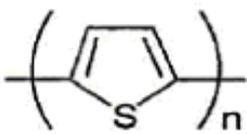
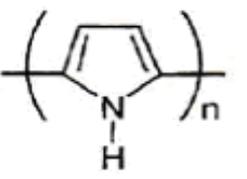
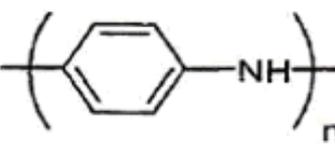
Polymères	Structure	Conductivité (S/cm)
Polyacétylène		10^2-10^5
Poly(paraphénylène)		10^2-10^4
Polythiophène		10^1-10^3
Polypyrrole		10^1-10^3
Polyaniline		$1-10^2$

Tableau I-1 :structures de polymères conducteurs dans leur forme non dopée.

Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semiconducteur. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient

conducteur. Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 S/m [7].

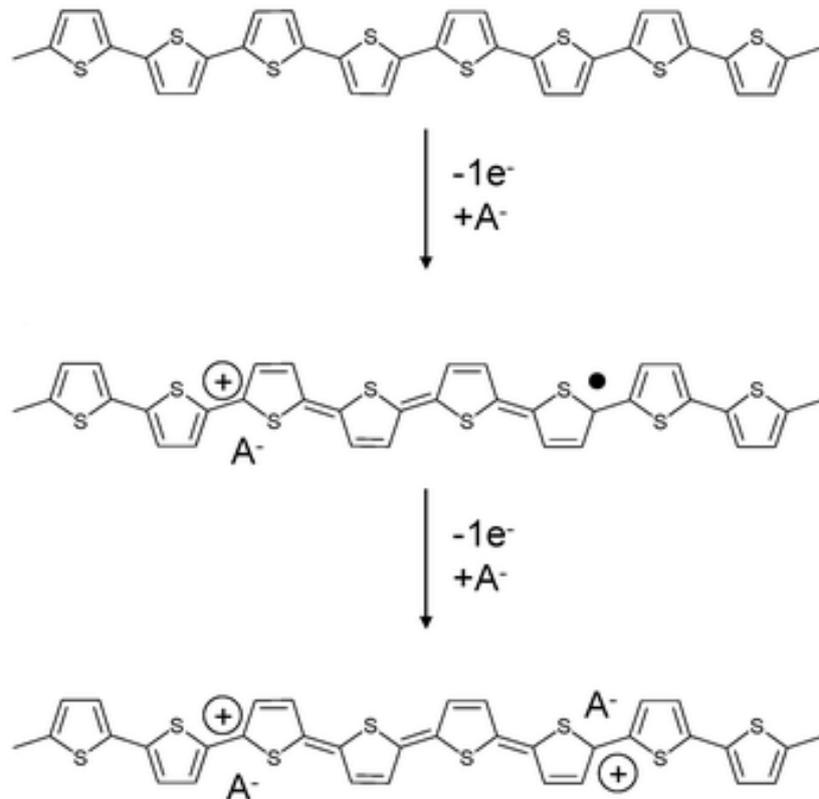


Figure I-1 : Exemple du dopage du polythiophene

I.2 La Polyaniline :

La polyaniline (PANI) Continue à susciter beaucoup d'intérêt en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. sa formule idéale en forme base est consiste de 3 ($-C_6H_4-NH-$) unité benzoïde et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$) [8].

La structure de la poly aniline peut être décrite par la formule suivante (Figure I-2) [8].

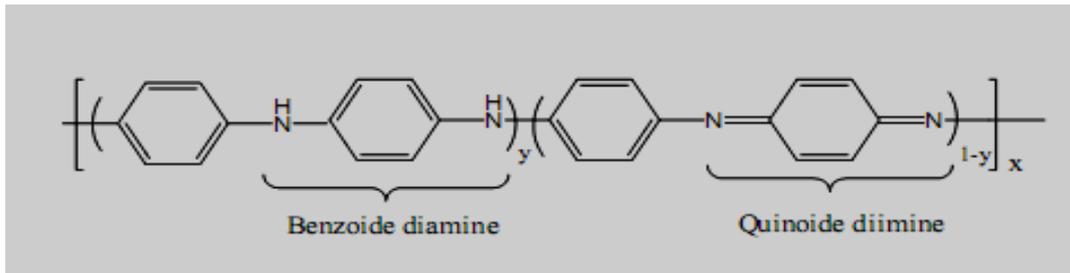


Figure I-2 : Structure de la polyaniline.

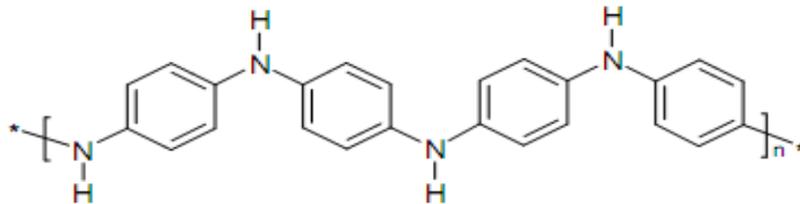
La polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide ou de base.

Cette dernière propriété permet à la polyaniline d'être utilisée dans des capteurs de vapeurs chimiques et de gaz toxiques.

I.2.a Formes de Poly aniline en fonction de son état d'oxydation :

La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, les trois formes principales sont [9] :

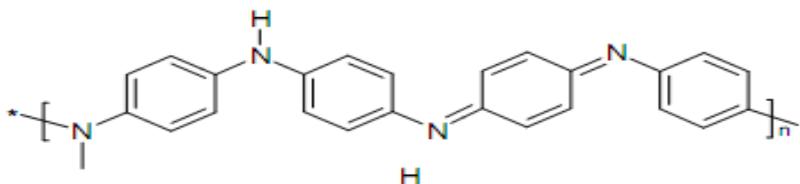
- **La leuco-éméraldine base** : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air).



PANI-LEB

Figure I-3 : La leuco-éméraldine base.

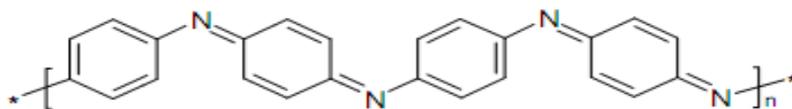
- **L'éméraldine base** : forme semi-oxydant (solide bleu qui est dans les conditions ambiantes).



PANI-EB

Figure I-4 : L'éméraldine base.

- **La perniganiline base** : forme totalement oxydée (solide rouge).



PANI-PLGB

Figure I-5 : La perniganiline base.

I.2.b. Synthèse de la polyaniline :

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants chimiques appropriés. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble ce qui est très peu commode à utiliser.

La polyaniline peut également être préparée par oxydation électrochimique. Pour cette synthèse, des électrodes de différents matériaux plongent dans une solution conductrice contenant l'aniline. Cette méthode permet d'obtenir directement des films de polymère d'épaisseur contrôlée mais nécessite l'utilisation d'un matériel spécifique (potentiostat ...), de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle.

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) [12].

I.3. Capteurs chimiques à base de poly aniline :

L'adsorption et la désorption des espèces volatiles provoquent un changement mesurable de la résistance des polymères conducteur intrinsèques (PCI) tel que le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline. Cette propriété a été utilisée pour développer les capteurs de gaz à base de PCI qui présentent de nombreux avantages.

Parmi les polymères conducteur, la polyaniline récemment acquis une importance particulière en raison de son mécanisme de conduction unique et sa stabilité environnementale. La PANI a été utilisé comme matériau de détection pour différents gaz comme méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'ammoniac, etc...l'effet de ce gaz sur les propriétés électronique de polyaniline. Lorsque ses films composites sont soumis à des gaz donneurs d'électrons, une

augmentation de la valeur de la résistance électrique se produit alors qu'il y a une diminution de la résistance avec des gaz tels que l'acide chlorhydrique (HCL) [11].

Les polymères à base d'aniline et de ses analogues pouvant avoir soit une forme conductrice (dopage par des acides) soit une forme isolante (non dopée), ce mécanisme est dû à la présence du groupe

—NH—N dans le squelette polymère dont la protonation et la déprotonation conduit à un changement de couleur et de conductivité électrique du polymère. Cet aspect de dopage/dédopage de la PANI et de ses analogues convient parfaitement pour des applications industrielles.

I.3.a. Principes d'un capteur à base de polyaniline:

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un renouveau tout à fait remarquable. Celui-ci est le résultat de trois facteurs principaux qui ont à la fois vivement animé la recherche dans ce secteur et fortement incité pour le développement de capteurs. Le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines touchant à la chimie et la biochimie (environnement, alimentation, pharmacie, sécurité domestique et industrielle, monitoring médical...). Le second est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés qui requiert, à l'origine de la chaîne, des sondes de qualité. Le troisième est l'intrusion en force des méthodes de microfabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs. Ce dernier point est sans doute le plus notable, car il donne accès au domaine des fabrications collectives avec les avantages qui lui sont liés de bas coût (les capteurs jetables deviennent envisageables), de gain en fiabilité et d'adaptation aux microcircuits, pour l'instant hybrides mais certainement bientôt monolithiques [12].

Le coût généralement faible des capteurs permet leur utilisation en réseaux. La constitution d'un réseau de capteur poursuit trois objectifs : le premier concerne leur utilisation en réseaux afin de pallier leur manque fréquent de sélectivité. En effet, les espèces moléculaires et ioniques chimiques ne diffèrent pas suffisamment les unes des autres pour que l'on puisse espérer généraliser facilement la réalisation de capteurs sélectifs. Ce n'est pas le cas pour les espèces biochimiques pour lesquelles les interactions sont parfaitement sélectives. Afin de combler cette déficience, il a été proposé d'utiliser des réseaux constitués de capteurs qui diffèrent dans leur réponse individuelle aux composants des mélanges à examiner. L'analyse matricielle des signaux émis par ces capteurs permet alors de remonter à

l'information exacte ou à une représentation matricielle d'un mélange complexe. Cette dernière description est en particulier adaptée à l'analyse des odeurs (nez électronique) et constitue le deuxième objectif, qui est la quantification de mélanges complexes [9]. Le troisième objectif concerne l'utilisation de réseaux de capteurs géographiquement dispersés pour la reconstitution d'une carte de répartition d'une espèce (cartographie de pollution par exemple).

Notons qu'une nouvelle voie consistant en la miniaturisation des instruments d'analyse pour les amener dans le domaine centimétrique ou décimétrique a été fortement développée ces dernières années, en particulier dans le domaine biomédical. Cette nouvelle voie a été initiée, vers la fin des années 70, par la réalisation, à Stanford, d'un microchromatographe comportant une colonne capillaire de 1,50 m gravée dans une tranche de silicium de 5 cm de diamètre. Ce genre de réalisation permet de concilier avantageusement les impératifs de petite taille, faible consommation de réactifs, gain de temps et sélectivité. C'est une direction riche de promesses et technologiquement viable qui fait l'objet de recherches actives vers la réalisation de systèmes d'analyse complets qu'on appelle communément « lab on a chip » ou MicroTotal Analysis System, μ TAS pour les Anglo-Saxons .

II.L'AMMONIAC :

2.1 Généralité sur l'ammoniac :

L'ammoniac est un composé chimique gazeux à odeur forte et piquante, de formule générale NH_3 (groupe générique des *nitrures d'hydrogène*). Il brûle les yeux et les poumons en concentration plus élevée. Et plus léger pour l'air.

Il est très soluble dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'éther, la térébenthine et d'autres solvants organiques.

Le caractère acide/base du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ fait que l'azote ammoniacal émis dans l'atmosphère peut soit neutraliser en partie les acides (principalement sulfurique et nitrique) créés par d'autres espèces chimiques mais contribuer alors à l'eutrophisation des milieux aquatiques, soit contribuer à l'acidification des retombées et provoquer une acidification des eaux et des sols plus importante. Les émissions d'ammoniac sont réglementées depuis 1999 par le protocole de Göteborg adopté dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, et par la directive 2001/81/CE fixant des plafonds d'émission nationaux à l'horizon 2010 pour quatre polluants dont l'ammoniac. Le

plafond d'émission sur lequel s'est engagée la France est de 780000 tonnes d'ammoniac en 2010. Le niveau d'émission actuel est en-dessous de l'objectif prévu en 2010. Cependant, compte tenu de l'accroissement prévisible de certaines exploitations agricoles au cours des prochaines années, des mesures visant à réduire les émissions d'ammoniac seront nécessaires afin de ne pas dépasser l'objectif national. Il existe une déclaration annuelle des émissions polluantes réalisée par le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du territoire. Ce ministère demande ainsi à chaque exploitant concerné de transmettre à l'inspection des services vétérinaires une déclaration unique de l'ensemble des émissions polluantes de ses installations.

Ces émissions sont calculées à partir du type d'animal concerné (porcs, volaille ...), du nombre d'animaux, de leur âge (donc de leur poids) et de l'activité de l'élevage (Fonctionnement normal ou anormal) sur une année. L'ammoniac dont le seuil de déclaration est de 10 tonnes par an fait partie des polluants à déclarer.

- **Utilisation de l'ammoniac:**

L'ammoniac est utilisé par l'industrie pour la fabrication d'engrais, d'explosifs et de polymères. L'ammoniac, qui comporte 82 % d'azote, sert aussi d'engrais azoté ; il est injecté directement dans le sol sous forme d'ammoniac liquéfié sous pression.

L'ammoniac est également un agent inhibiteur de corrosion, il remédie aux mauvaises odeurs lors des traitements des réserves d'eau, il est utilisé comme réfrigérant (5% de la production mondiale). Il trouve des applications dans des domaines aussi divers que celui de l'industrie de la pâte à papier, du cuir, des explosifs, de la métallurgie et de la pétrochimie. On le trouve aussi dans la cigarette. Les fabricants l'ajoutent à la préparation du tabac en raison de sa faculté à faciliter et augmenter l'absorption de la nicotine, composé additif du tabac.

- **Principales sources d'exposition :**

Les sources d'exposition à l'ammoniac sont aussi bien d'origine naturelle qu'humaine et animale et s'équilibrent entre elles (ATSDR, 2004). Du fait de sa présence naturelle dans l'environnement, de son rôle dans le cycle de l'azote entre les milieux aquatiques terrestres et l'atmosphère, l'ammoniac est souvent présent dans l'environnement, à des teneurs basses, sauf cas particuliers d'activités génératrices d'ammoniac (ATSDR, 2004). Par ailleurs, dans l'environnement, il est important de considérer l'ammoniac et ses dérivés acides contenant

l'ion $[\text{NH}_4^+]$. Les différentes études rendent compte de la difficulté de quantifier séparément l'ammoniac aqueux et l'ion $[\text{NH}_4^+]$; sauf méthode particulière appliquée à l'ammoniac non ionisé (ATSDR, 2004). C'est pourquoi la quantification de l'ammoniac peut s'exprimer en concentration totale d'ion $[\text{NH}_4^+]$; l'ammoniac « non ionisé » se référant spécifiquement au NH_3 .

- **Air :**

Dans l'air, l'ammoniac existe à l'état gazeux (NH_3) éventuellement dissous dans la pluie, le brouillard ou les nuages.

- **Sol et sédiments :**

L'ammoniac présent dans les sols est difficilement mesurable car il existe un équilibre constant avec les nitrates et les autres substances participant au cycle de l'azote.

- **Eau :**

La quantification d'ammoniac non ionisé ou d'ion ammonium est un indice important de la qualité des eaux.

2.2 : Limité de la tolérance de l'être humain à l'ammoniac :

Dans le cadre de la prévention des risques liés à des émissions accidentelles dans l'atmosphère de substances chimiques dangereuses, les gestionnaires de risques souhaitent disposer de seuils de toxicité. Dans ce contexte, des " seuils des effets létaux " (S.E.L.), des " seuils des effets irréversibles " (S.E.I.), des "seuils des effets réversibles" et un seuil de perception pour l'ammoniac [12].

Seuils d'effets mortels :

Temps	Concentration	
	Mg/m ³	Ppm
1	17710	25300
3	10290	14700
10	5740	8200
20	4083	5833
30	3337	4767
60	2380	3400

Tableau I-2 : Seuils d'effets mortels.

Seuils d'effets irréversibles :

Temps	Concentration	
	Mg/m ³	Ppm
1	1050	1500
3	70	1000
10	606	866
20	428	612
30	350	500
60	248	354

Tableau I-3 : Seuils d'effets irréversibles.

Seuils d'effets réversibles :

Temps	Concentration	
	Mg/m ³	Ppm
1	196	280
3	140	200
10	105	150
20	84	120
30	77	110
60	56	80

Tableau I-4 : Seuils d'effets réversibles.

Chapitre II

Partie expérimentale

INTRODUCTION :

L'ensemble du travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de chimie de CUBBAT.

Il a été mené en trois étapes:

1 : Synthèse de la polyaniline.

2 : Synthèse des composites à base de polyaniline.

- ✓ Supports en verre.
- ✓ Supports en PCL.
- ✓ Supports en papier filtre.

3 : Exposition des supports élaborés à l'ammoniac.

La Polyaniline a été préparée par polymérisation oxydative de l'aniline en milieu acide.

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge IR et UV VISIBLE.

I. REACTIFS ET MATERIEL UTILISE :

1.1 Produits utilisés:

a- Aniline :

- Formule générale : $C_6H_5NH_2$;
- Masse molaire : $M = 93,13$ g/mole ;
- Pureté : ≥ 99 % ;
- Point de fusion : $-6,3^\circ C$;
- Point d'ébullition : $184^\circ C$;
- Densité : $d = 1,022$ g/cm³ ;
- Nom IUPAC : phenylamine ;
- Classification : aromatic amine
- Marque : PANREAC.

b- Persulfate d'ammonium :

- Formule générale : $(NH_4)_2 S_2O_8$;
- Masse molaire : $M = 228,2$ g/mole ;
- Pureté : 100 % ;
- Densité : $1,98$ g/cm³ ;
- Point de fusion : $120^\circ C$;
- Marque : Riedel-de Haen ;

c- Acide chlorhydrique :

- Formule générale : HCl ;
- Masse molaire : $M = 36,46 \text{ g/mole}$;
- Pureté : 35 % ;
- Densité : $d = 1,18$;
- Marque : ORGANICS.

d- Ammoniac :

- Formule générale : NH_3 ;
- Masse molaire : $M = 17,03 \text{ g/mol}$;
- Pureté : 35 % ;
- Densité : $0,911 \text{ g/cm}^3$;
- Marque : Riedel-de Haen ;

1.2 Matériel utilisé :

- Agitateur magnétique.
- Dessiccateur.
- Balance de précision.

1.3 Protections nécessaires :

- Une paire de lunettes de protection.
- Une paire de gants.
- La blouse.

2 synthèse des composites à base de polyaniline :

2.1 Synthèse chimique de la polyaniline :

Mode opératoire:

0.5 ml d'aniline et 50ml de HCl 1M sont introduits dans un ballon de 250 mL et mis sous agitation magnétique durant 30mn h. Pendant ce temps, la solution d'amorceur est préparée en mélangeant l'APS 1.55g et 50 ml de HCl 1M. La solution d'amorceur est introduite goutte à goutte dans le ballon contenant la solution acide d'aniline. La polymérisation est laissée à température ambiante pendant 5 h sous agitation magnétique. On récupère la polyaniline sous forme de poudre noire, cette dernière est lavée à l'eau distillée puis séchée à l'étude pendant 24 h.

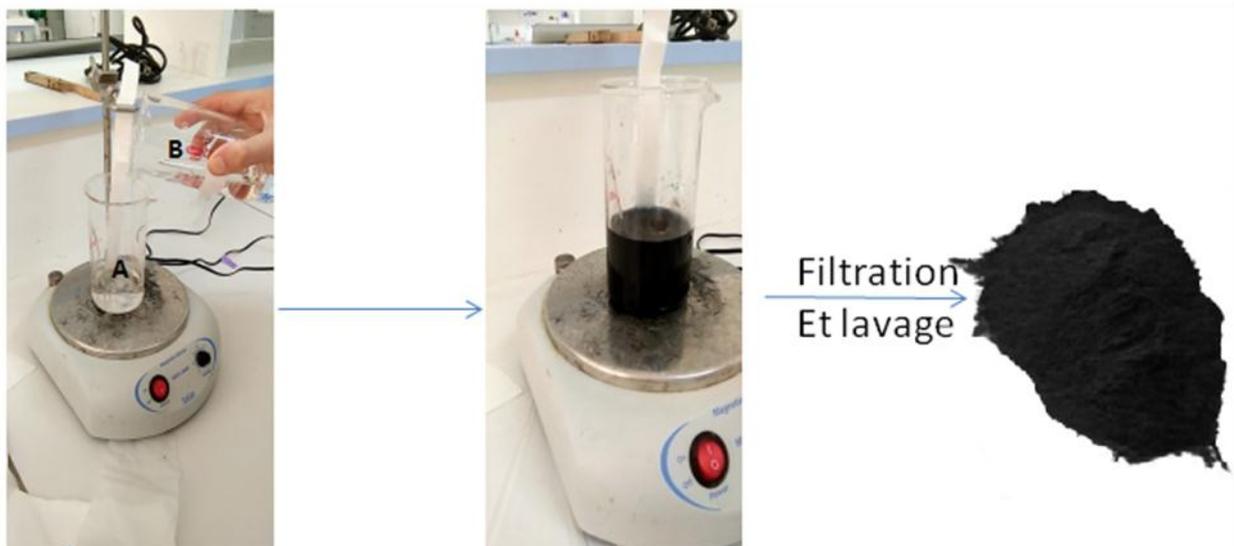


Figure II-1: Illustration de la polymérisation de l'aniline

A: Aniline + HCl

B: APS ; HCl

➤ **Etude de la réaction de polymérisation :**

Le changement de la couleur du milieu réactionnel est indicateur du bon déroulement de la réaction de polymérisation. Pour notre cas, l'évolution du changement de couleur en fonction du temps est résumée dans le tableau suivant :

Temps	0s	10s	30s	60s	75s	120s	180s	210s	250s
Couleur	Rousse claire	Rousse foncé	Mouve	Marron	Marron foncé	Bleu claire	Bleu foncé	Noire	Noire

Tableau II-1: Changement de la couleur du milieu réactionnel en fonction du temps.

Ce changement de couleur est attribué aux différentes formes des espèces présentes en solution (oligomères, PANI base, PANI acide et formes intermédiaires). En général, les intermédiaires chimiques formés de petits oligomères tels que les dimères et les trimères ont été produits au début de la réaction de polymérisation. Ces oligomères continuent à

croître en réagissant entre eux et avec le monomère jusqu'à la fin de la réaction (figure II 2)

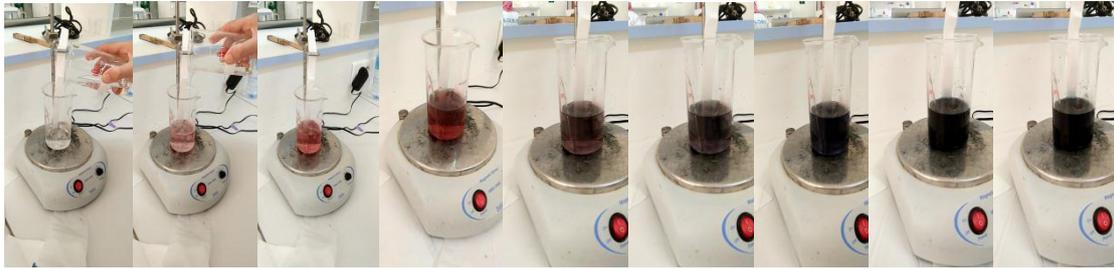


Figure II-2 : couleur de la solution lors de la polymérisation de l'aniline en fonction du temps.

Il est à noter aussi que la réaction de polymérisation a été aussi suivie par prélèvement d'un échantillon du milieu à différents temps. Le dépôt de cet échantillon sur du papier filtre permet d'identifier la formation du précipité polyaniline en fonction du temps de réaction (figure II-3).

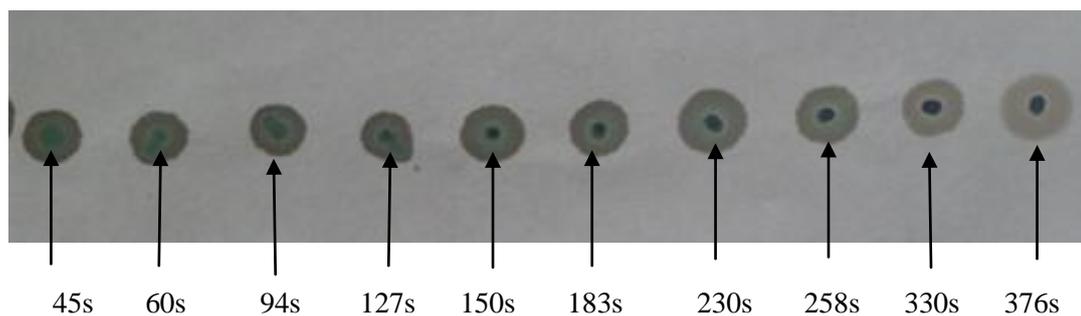


Figure II-3 : Evolution de la formation de la PANI en fonction du temps

➤ **Etude de la variation de la température en fonction du temps :**

La courbe suivante résume la variation de la température du milieu réactionnel à différents temps de réactions. La variation de température est suivie par un thermomètre introduit dans le milieu réactionnel.

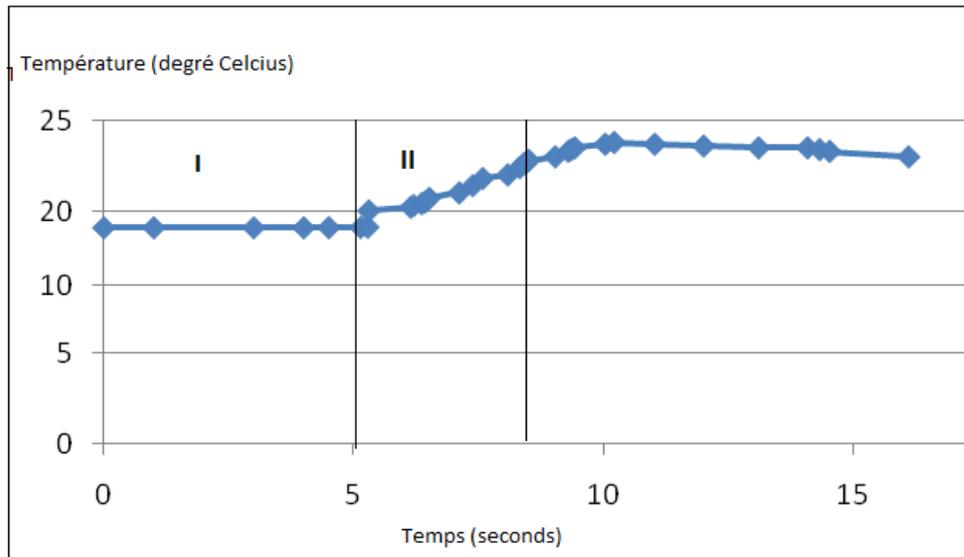


Figure II-4 : Variation de la température en fonction du temps.

On remarque que la courbe représentative de cette évolution peut être divisée en trois parties

1. **Palier I (0-5s)** : étape lente (période d'induction).
2. **Palier II (5-8s)** : étape très rapide (auto-accélération).

Après la 1^{ère} période la polymérisation est accompagné par une élévation brusque de la température (auto-accélération), il ya eu un dégagement de chaleur a cause de la nature exothermique de la réaction. Il est a noter que le dégagement de chaleur est moins important que celui observé lors de la polymérisation interfaciale.

3. **Palier 3 Supérieur à 8s** : étape lente (après polymérisation).

La température diminue jusqu'à atteindre la valeur initiale indiquant ainsi la fin de la réaction de polymérisation.

Selon cette courbe on peut affirmer que la polymérisation de l'aniline est atteinte après un temps de 10 min environ. De la même manière et par comparaison avec la polymérisation intefacial ou par mélange rapide on peut dire que les deux derniers types de polymérisation présentent une vitesse de polymérisation plus rapide que la polymérisation classique.

2.2 Caractérisation de polyaniline :

➤ Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie Infrarouge (figure II-5) de la polyaniline montre L'existence d'une bande d'absorption à 3403 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence de la liaison (N-H). Nous remarquons aussi l'apparition de deux bandes à 1622.0 et 1461.9 cm^{-1} Associées

respectivement aux vibrations (N=Q=N) azote-système quinoïde-azote et (N-B-N) azote-système benzoïde-azote.

Une bande d'absorption à 1743.5cm^{-1} attribuable à la double liaison conjuguée (C=C) ce qui prouve que notre polymère comporte une alternance entre la liaison simple et la double liaison montre que c'est un polymère conjugué. Une bande d'absorption située à 798.5cm^{-1} qui caractérise de la liaison (C-H) de l'aniline.

La bande située vers 1261.3cm^{-1} correspond à l'élongation C-N du polymère

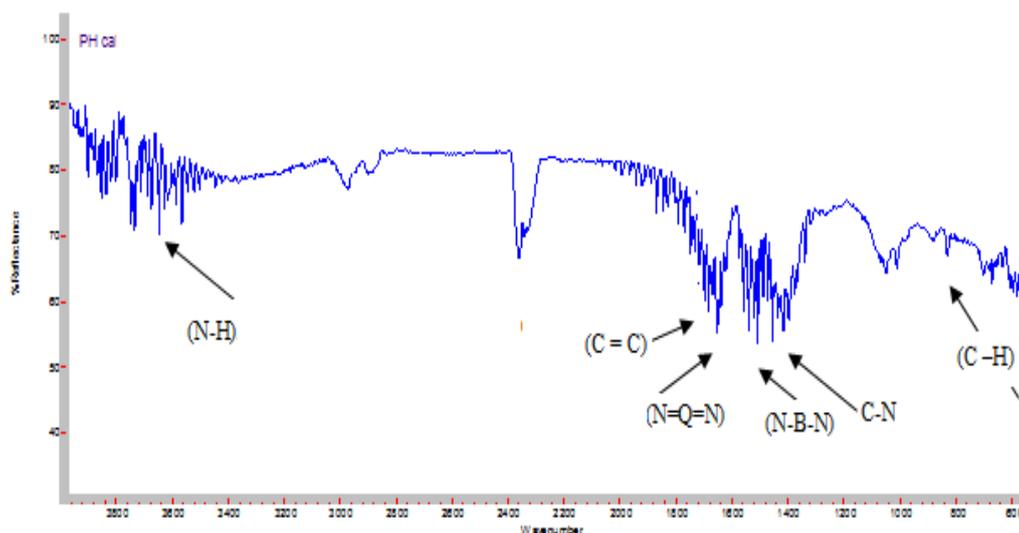


Figure II-5 : Spectre Infrarouge de la polyaniline.

➤ Caractérisation par spectroscopie UV-visible

A cause de son caractère aromatique, la polyaniline absorbe dans le domaine du visible ce qui implique évidemment une forte coloration. Les spectres UV montrent la présence des deux pics à des longueurs d'ondes de 250 et 600nm.

2.3 Etapes de la polymérisation de l'aniline :

Mécanisme :

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de la polymérisation est l'oxydation de monomère, afin d'obtenir un cation radical (figure II-6).

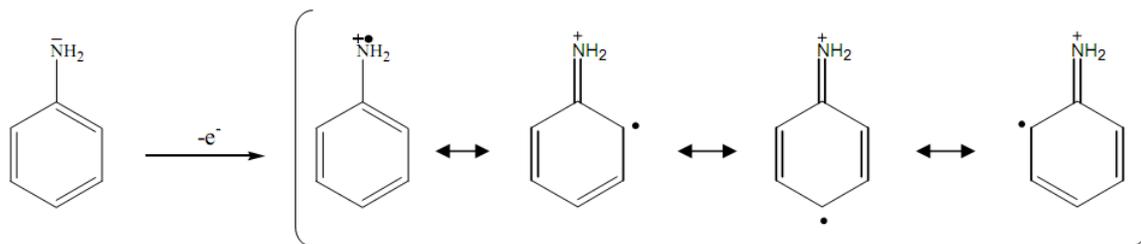


Figure II-6 : formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite on a deux mécanisme sont proposes :

- ✓ Le couplage de cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (figure II-7).

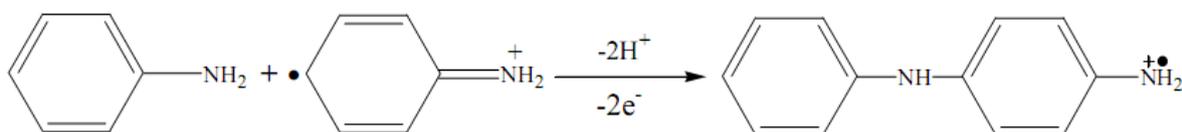


Figure II- 7 : propagation de la chaine polymère par couplage cation-radical /aniline.

- ✓ Le couplage de deux cations radicalux (figure II-8).

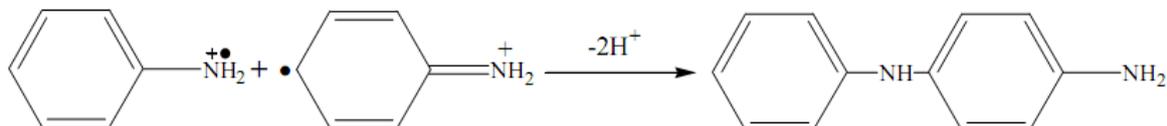


Figure II-8 : couplage deux cation radicalux.

Le deuxième mécanisme est le plus largement accepté dans le littérature .dans l'étape de propagation de la chaine polymère le dimère est oxydé en un cation radicalaire plus est de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline on peut être couplé avec une autre dimere de type cation radical (figure II-9).

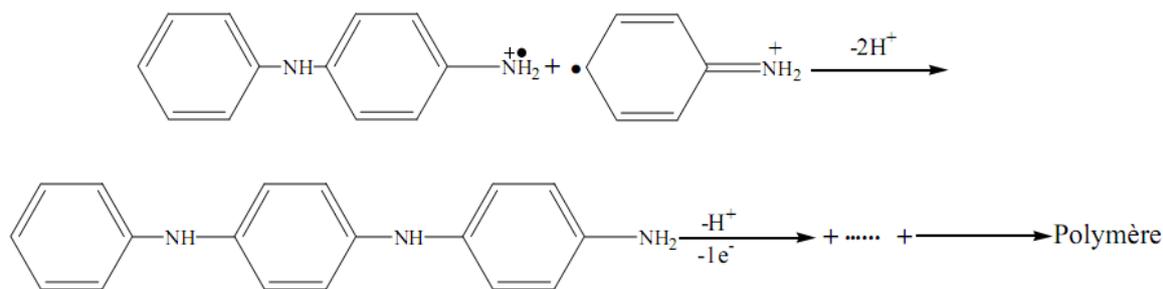


Figure II-9: propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline, comme schématiquement présenté (figure II-10).

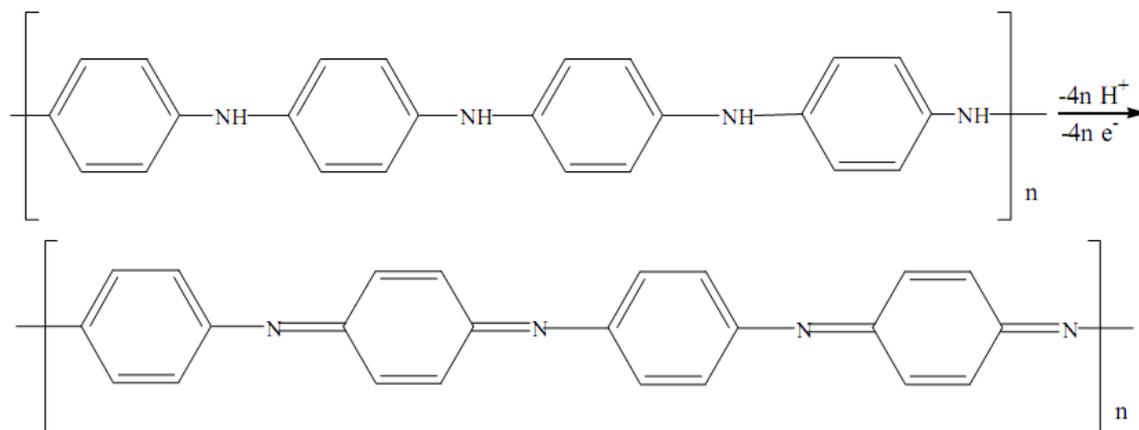


Figure II-10 : oxydation de la forme leucoéméraldine.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (émér : aldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère (figure II-11).

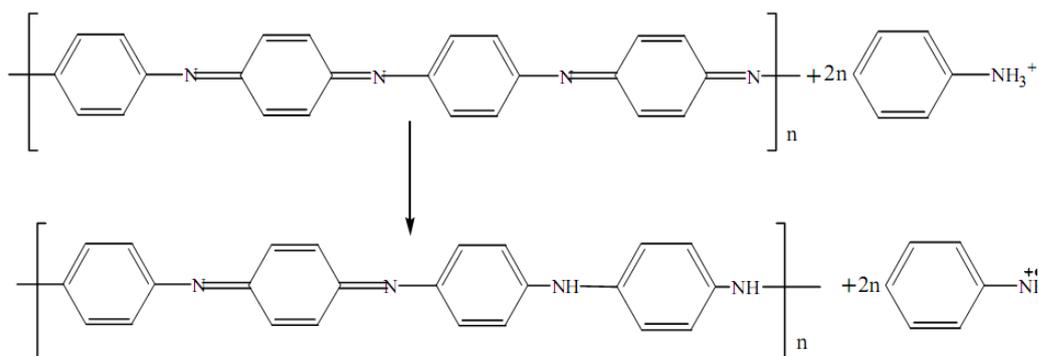


Figure II-11 : transformation de l'état totalement oxydé ($x=1$) à l'état semi-oxydé ($x=0.5$).

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

3. Synthèse des composites :

La préparation des nanocomposites, verre/polyaniline ; papier filtre/polyaniline et polycaprolactone/polyaniline est basée sur la technique de trempage du support dans le mélange réactionnel. Dans un premier temps, le support est introduit dans une solution acide d'aniline (aniline/HCl), après 15 mn on y ajoute une solution acide d'initiateur ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) pour déclencher la polymérisation. La réaction est laissée pendant 5 heures jusqu'à coloration du support (couleur verte).

Le composite ainsi obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à température ambiante (figure II-12).

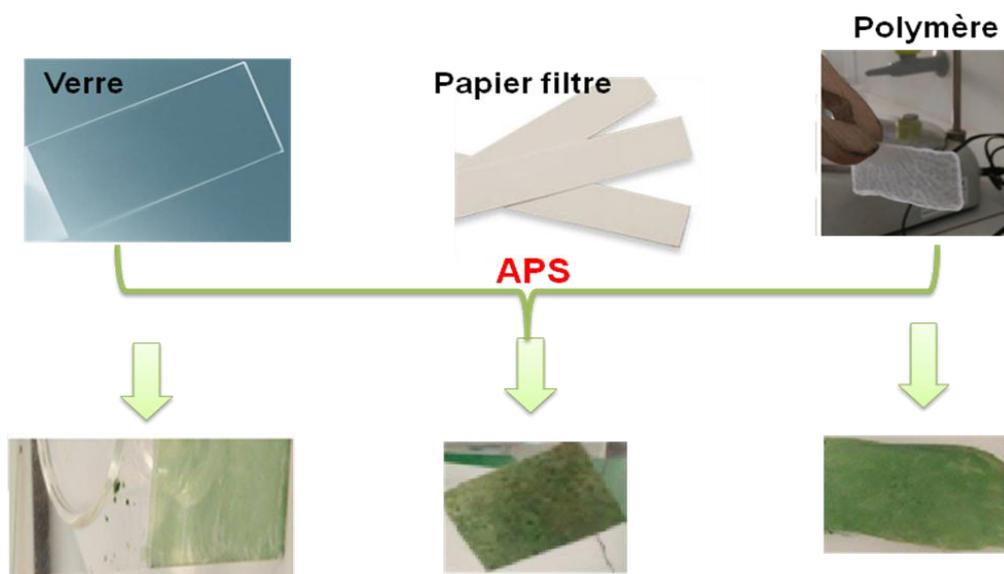


Figure II-12 : figure des différents supports avant et après polymérisation

Test de la solubilité :

- Pour vérifier la bonne adhésion de la polyaniline sur nos supports, ces derniers ont été mis dans différents solvants (Chloroforme, Ethanol, Dichlorométhane et Ethyl-acétate) pendant 5 mn. On a remarqué que la couleur des supports en question est restée inchangée ce qui explique l'efficacité du protocole adopté pour la fixation de la

polyaniline, et par suite ces derniers peuvent être utilisés dans différents milieux sans altération de leur efficacité

- Résultat :

Solvant	SUPPORTS	
	Verre	Papier filtre
<i>Chloroforme</i>	Aucun changement	Aucun changement
<i>Ethanol</i>	Le verre change la couleur de vert à bleu	Aucun changement
<i>Dichlorométhane</i>	Aucun changement	Aucun changement
<i>Ethyl-acétate</i>	Aucun changement	Aucun changement

Tableau II-2 : Résultat du test de la solubilité.

4. Exposition des supports composites au gaz ammoniac :

Elaboration de la chambre d'exposition en ammoniac :

La chambre d'exposition est constituée par un simple dessiccateur dans le quel on introduit une solution d'ammoniac de concentrations variables (en présence du support ; ce dernier est séparée de la solution en ammoniac par un... poreux pour laisser passer le gaz. La présence de ce dernier dans l'enceinte est sera confirmée par un changement de la couleur du support. On note pour chaque expérience le temps de l'apparition de couleur.

➤ *Support en verre*

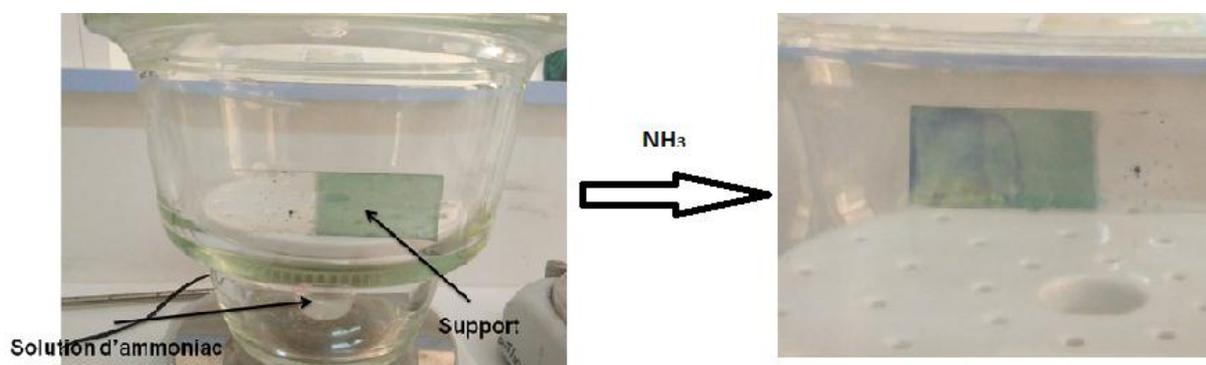


Figure II-13 : le support avant et après la détection d'ammoniac.

On remarque que pour ce support, la disparition très rapide de la coloration bleue une fois à l'extérieur du dessiccateur, cela peut être expliqué par la présence de la polyaniline uniquement à la surface de support en verre.

➤ **Support en papier filtre :**

Dans cette deuxième expérience, on a choisi d'utiliser des piluliers au lieu du dessiccateur, cela nous permet de mieux détecter le changement couleur du support.

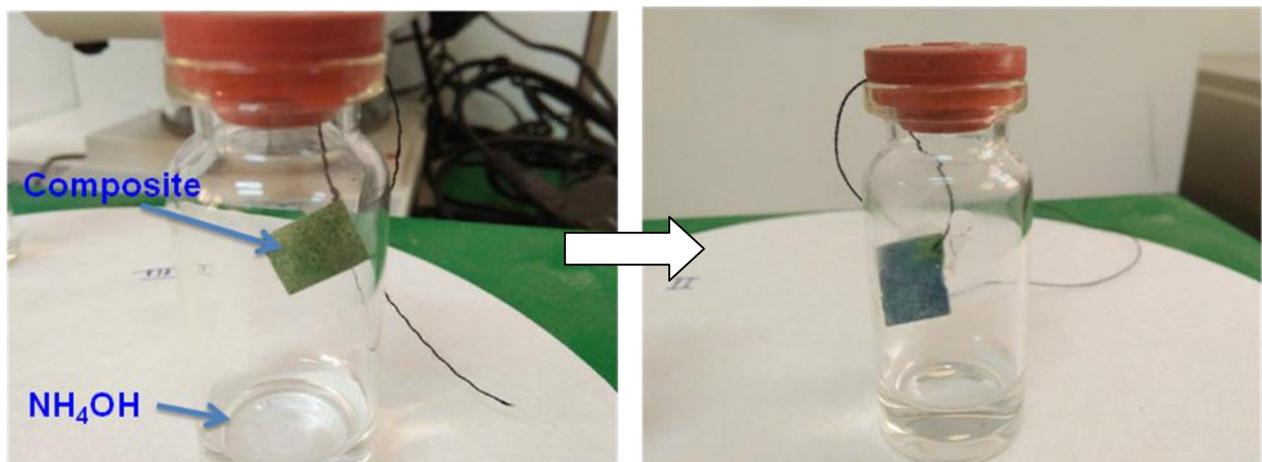


Figure II-14 : le composite avant et après la détection d'ammoniac.

➤ **Sensibilité des supports :**

Dans cette expérience on étudier le temps du début de variation de couleur en fonction de la concentration. Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus pour le support en papier filtre.

Concentration	0.25M	0.02M	0.01M	0.005M
Le temps	10s	180s	300s	Reste vert

Tableau II-3 : l'ensemble des résultats obtenus pour le support en papier filtre.

On remarque que la concentration minimale d'ammoniac détectable est de l'ordre de 0.01M pendant un temps de 5 min. Ce pendant on note que le support peut détecter des concentrations de l'ordre de 0.25 M en 10 secondes seulement.

➤ **Comportement du support en présence d'ammoniac :**

Lorsque la polyaniline conductrice est en contact avec l'ammoniac, il se produit le mécanisme de déprotonation consistant en l'échange des charges libres avec les molécules d'ammoniac tel que le montre la Figure I. Ce phénomène conduit donc à une réduction du nombre de porteurs de charges disponibles pour la conductivité. Ceci explique ainsi l'utilisation de la polyaniline dans les capteurs électriques pour la détection d'ammoniac. [2007 lema]

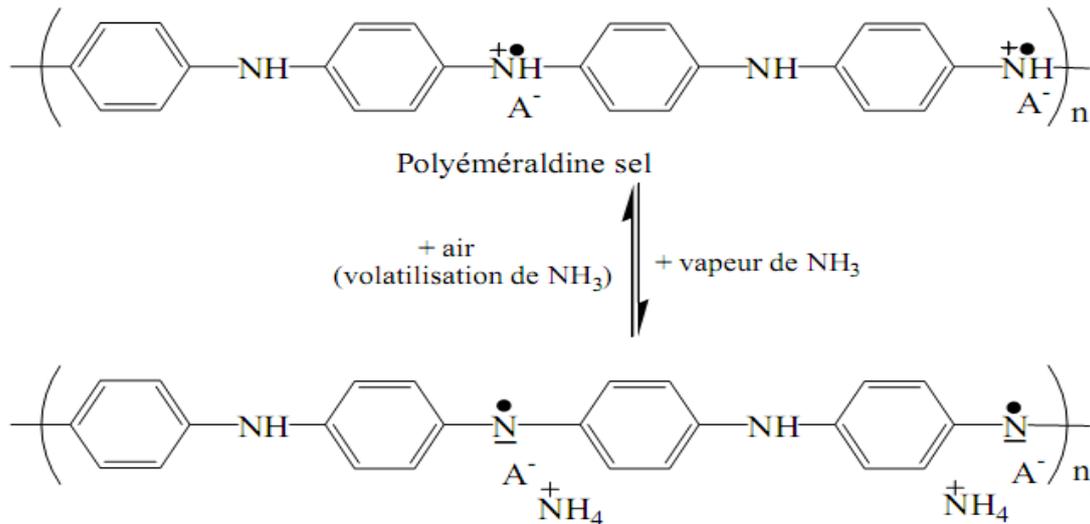


Figure II-15 : Mécanisme de déprotonation de la polyaniline par les molécules d'ammoniac (HA = acide dopant, A⁻ = contre-ion).

Conclusion générale

Un capteur chimique constitué de matériaux simples et à bas coût a pu être mis au point.

L'obtention de la couche sensible a été obtenue par polymérisation oxydative de l'aniline en présence de supports. La synthèse s'est déroulée dans des conditions douces en un minimum d'étapes.

L'ensemble des travaux a répondu aux objectifs que nous nous étions fixés au début de l'étude sur la mise au point des capteurs colorimétriques.

L'étude des capteurs à base de Pani dopée par HCl a permis de démontrer l'influence de la nature du support sur la variation de la couleur des capteurs en présence d'ammoniac. En effet, on a remarqué que les capteurs dont les supports sont poreux présentent une meilleure réponse au gaz ammoniac que le support en verre (non poreux) ; cela peut être expliquée par une meilleure diffusion de la PANI au sein du support ce qui augmente les sites d'interactions entre le gaz et la couche sensible de PANI.

Références bibliographiques :

- [1] H. Bai et G. Shi, Gas sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors* 7 (2007)
- [2] D. Nicolas-Debarnot et F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) p.1-15
- [3] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications, *New Journal of Chemistry* 12 (1988) p.181-196
- [4] N. Gospodinova et L. Terlemezyan, Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Progress in Polymer Science* 23 (1998) p.1443-1484
- [5] D. Djurado, M. Bee, M. Gonzalez, C. Mondelli, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron et J.P. Travers, Molecular dynamics in plastic conducting compounds of polyaniline, *Chemical Physics* 292 (2003)
- [6] A. Falcou, A. Longeau, D. Marsacq, P. Hourquebie et A. Duchêne, Preparation of soluble N and o-alkylated polyanilines using a chemical biphasic process, *Synthetic Metals* 101 (1999)
- [7] F. Cataldo et P. Maltese, Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines: A study on their spectral properties and thermal stability, *European Polymer Journal* 38 (2002)
- [8] T. Lindfors et A. Ivaska, pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 531 (2002)
- [9] S.J. Davies, T.G. Ryan, C.J. Wilde et G. Beyer, Processable forms of conductive polyaniline, *Synthetic Metals* 69 (1995) p.209-210
- [10] D.S. Sutar, N. Padma, D.K. Aswal, S.K. Deshpete, S.K. Gupta, et J.V. Yakhmi, Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor,

Sensors and Actuators B: Chemical 118 (2007) p.286-292

[11] F. Loffredo, G. Burrasca, L. Quercia, et D. Della Sala, Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions, Journal of Applied Polymer Science 247 (2007) p.357-363

[12] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Beche, et F. Poncin-Epaillard, A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite, Talanta 76 (2008) p.314-319