

République Algérienne Démocratique Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة ابن خلدون - تيارت  
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière  
كلية علوم المادة  
Département de Chimie  
قسم الكيمياء

## Mémoire

*Présenté par.*

M<sup>elle</sup> ZERROUKI Bochra

M<sup>elle</sup> DJELLIKH Soumia

*Pour obtenir le diplôme de*  
**Master**

Filière : Chimie  
Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

Sujet :

# Synthèse et caractérisation d'un matériau composite PTMB/ZnO

Soutenu le : 27/06/2019

Devant le jury :

M <sup>r</sup> MOUMENE Takieddine	Président	MCA à UNIV-Tiaret
M <sup>me</sup> ABDELMALEK Ilham	Examinatrice	MCB à UNIV-Tiaret
M <sup>r</sup> BOUHADJAR Larbi	Encadreur	MCB à UNIV-Tiaret
M <sup>r</sup> BADAoui Mohamed	Co-encadreur	MCB à UNIV-Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

## **Remerciements**

*Avant toute chose, nous tenons à remercier **Dieu** le tout puissant, de nous avoir donné la force, la patience et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ainsi nous remercions profondément notre encadreur Monsieur **BOUHADJAR. L (MCB)** pour l'honneur qu'il nous a pris en charge, pour son soutien, son attention et ses conseils et notre co-encadreur Mr **BADAOUI. M (MCB)**.*

*Nous tenons à remercier Monsieur **MOUMEN. T (MCA)** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à Madame **ABDELMALK. I (MCB)** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous tenons à remercier également le personnel de laboratoire de graduation de chimie pour leur aide Précieuse.*

*Enfin nous tenons à remercier tous nos amis (es) pour leurs Soutiens durant l'élaboration de ce mémoire.*

***Bohra ET SOUMIA***

# Dédicace

*C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras.*

*A la mémoire de mon père « Mohamed » disparu trop tôt, j'espère que du monde qui est sein maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié de son âme.*

*A ma chère mère (DERKAOUI Lalia) que dieu la garde pour moi, de sa affection et de tous les efforts qu'elle a déployés durant toute ma vie j'espère que ce travail soit l'expression de ma pleine gratitude et de mon profond respect.*

*Je dédie ce travail également :*

*A mes chères sœurs : Fatima Zohra et Nouria*

*A mes nièces « Fatima Zohra » et « Anfel »*

*A mes chers frères : Mohamed, Ouaddah, Hadj et Meddah*

*A mon fiancé MANSOURI Ala Eddin ainsi a toute sa famille*

*A ma chère amie TRIA Chaimaa ainsi à toute sa famille. Et à mon ami (frère) Lahrèche Cherif*

*A mon binôme Soumia ainsi à toute sa famille, et à tous qui ont contribué de près ou de loin a la genèse de ce mémoire.*

*A toute ma famille (ZERROUKI et DERKAOUI).*

*A tous ceux qui me sont chers surtout ma cousine Ghezlene et ma copine Afak*

*A Mes enseignants qui m'ont suivi tout le long de mon cursus universitaire.*

*A tous mes collègues de la promotion chimie organique 2019.*

*Que dieu les protège tous inchaallah.*

**ZERROUKI Bochra**

# Dédicace

*C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir-faire et qui m'ont appris à ne jamais baisser les bras....*

*A mes chers parents « AHMED » et « LAZAR Zohra » que dieu les garde pour moi, de leurs affection et de tous les efforts qu'ils ont déployés durant toute ma vie j'espère que ce travail soit l'expression de ma pleine gratitude et de mon profond respect.*

*Je dédie ce travail également :*

*A mes chères sœurs : Hanane, Amina et Kawthar*

*A mon cher frère : Abd-El Rahman*

*A ma nièce SERINE et mon neveu ALI*

*A mes chère amies : Sakina, Khadidja ,Nouha, Hiba, Rima, Rania, Amina, Habiba ainsi à toute leurs familles.*

*A ma binôme Bochra ainsi a toute sa famille, et à tous qui ont contribué de près ou de loin a la genèse de ce mémoire.*

*A toute ma famille (DJELLIKH et LAZAR).*

*A tous ceux qui me sont chers surtout mes cousines HADJER et SAMIRA*

*A Mes enseignants qui m'ont suivi tout le long de mon cursus universitaire.*

*A tous mes collègues de la promotion chimie organique 2019.*

*Que dieu les protège tous inchaallah.*

**DJELLIKH SOUMIA**



## Liste des abréviations

- PVC : Polychlorure de vinyle
- PANI : Polyaniline
- SC : Supercondensateur
- CPs : Polymères conducteurs
- CNT : Nanotube de carbone
- PPV : Poly (phenylene vinylene)
- PLED : Diode électroluminescente organique de polymère
- LED : Diode électroluminescente
- PEDOT : Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)
- PSC : Cellules solaires polymère
- P3HT : Poly (3-hexylthiophène-2,5-diyle)
- PBDT-T8-TPD : Poly[[5-(2-ethylhexyl)-5,6-dihydro-4,6-dioxo-4*H*-thieno[3,4-c]pyrrole-1,3-diyl][4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]]
- P3HT-ICBA : poly (3-hexylthiophène): bisadduct indène-C60.
- PCE : polymères conducteurs extrinsèques
- PSS : Poly (styrène sulfonate)
- TP : thermoplastique
- TD : thermodurcissable
- GD : grande diffusion
- HP : hautes performances
- OMC : organic matrix composite « Composites à matrice organique »
- MMC : metallic matrix composite « Composites à matrice métallique »
- CMC : Ceramic **matrix composite** « Composites à matrice céramique »
- PMC : polymeric matrix composite « Composites à matrice polymère »
- FRP : Les composites renforcés par des fibres
- RTM : Résine Transfert Molding « moulage par injection de résine liquide »

COV : Composés Organiques Volatils

ATG : analyse thermogravimétrique

PTMB : [poly {(2,5-diyl thiophène) [para-méthoxybenzylidène]}].

HOMO :Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

## Liste Des Figures

### CHAPITRE I

Figure 1: Quelques polymères aromatiques et leur conductivité électrique.....	4
Figure 2 : Structure de polyaniline.....	4
Figure 3: Polymérisation chimique de l'aniline.....	6
Figure 4: échelle de conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques.....	8
Figure 5 : Matériaux composite.....	15
Figure 6 : Classification des matériaux composite.....	17
Figure 7 : les composites dans la construction aéronautique.....	19

### CHAPITRE II

Schéma 1: voie synthétique du poly [(Thiophène)-Co-(4-méthoxy benzaldéhyde)] (PTMB) par le catalyseur H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	23
Schéma 2: mécanisme réactionnel proposé de copolymérisation.....	24

Figure 1 : Spectre RMN1 H du PTMB.....	26
Figure 2 : Spectre IR de PTMB en solution (CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> ).....	27
Figure 3 : Spectre UV-visible de PTMB en solution.....	28
Figure 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de PTMB.....	29
Figure 5: Spectre IR de PTMB/ZnO.....	30

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Schéma 1: principe de mesure de résistivité électrique par la méthode des 4 pointes.....	34
--	----

### Liste Des Tableaux

### CHAPITRE II

Tableau 1 : Solubilité du copolymère et des monomères dans différents solvants.....	25
Tableau 2: Conductivité électrique du PTMB.....	31
Tableau 3: Conductivité électrique de nanocomposite PTMB/ZnO (15%).....	31

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau 1:Caractéristiques physico-chimiques du Thiophène utilisé.....	35
Tableau 2: Caractéristiques physico-chimique du méthoxybenzaldéhyde utilisé.....	35
Tableau 3: Caractéristique physico-chimique de dichlorométhane utilisé.....	35
Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques du méthanol utilisé.....	36
Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques de l'acide sulfurique.....	36

Liste des abréviations	
Liste de figures	
Liste des tableaux	

## Table de matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### CHAPITRE I : Rappel bibliographique

I. Polymères conducteurs organiques .....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 La Synthèse des polymères conducteurs organiques .....	4
I.2.1 Synthèse de la polyaniline.....	4
I.2.1.1 Polymérisation électrochimique.....	5
I.2.1.2 Polymérisation chimique .....	5
I.3 Le dopage des polymères conducteurs .....	7
I.3.1 Méthodes de dopage .....	7
I.3.1.1 Dopage chimique .....	8
I.3.1.2 Dopage électrochimique.....	9
I.3.1.3 Dopage photochimique .....	9
I.3.1.4 Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur .....	9
I.4 Secteurs d'application des polymères conducteurs .....	9
I.4.1 Diodes électroluminescentes .....	9
I.4.2 Cellules solaires.....	10
I.4.3 Capteurs .....	11
I.4.3.1 Capteurs de gaz:.....	11
I.4.4 Protection contre la corrosion.....	12
I.4.5 Piles .....	13
II. Matériaux Composites.....	14
II.1 Introduction.....	14
II.2 Définition.....	15
II.3 Les types des matériaux composites.....	15
II.4 Secteurs d'application des matériaux composites .....	17
II.4.1 Construction aéronautique.....	17
II.4.2 Construction automobile .....	19
II.4.3 Secteur du bâtiment.....	19
II.4.4 Loisirs et sports.....	20
II.4.5 Voies d'un développement durable .....	21
II.4.6 Autres domaines d'utilisation des composites.....	22

## CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation du PTMB/ZnO

I. Introduction.....	23
II. Description des expériences .....	23
II.1. Synthèse du PTMB.....	23
II.2. Mécanisme réactionnel proposé .....	24
II.3. Tests de solubilité .....	25
II.4. Synthèse du matériau composite PTMB/ZnO.....	25
III. Caractérisation des produits .....	25
III.1. Caractérisation du PTMB .....	25
III.1.a. Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	25
III.1.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	26
III.1.c. Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	27
III.1.d. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	28
III.2. Caractérisation du composite PTMB/ZnO.....	29
III.2.a. caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	29
III.2.b. Mesure de la conduction électrique .....	30
Conclusion générale .....	32

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Techniques d'analyses.....	33
I.1 Résonance magnétique nucléaire .....	33
I.2 Spectroscopie Infrarouge (IR-FT) .....	33
I.3 Spectroscopie UV-visible .....	33
I.4 Analyses thermiques.....	33
I.5 Conduction électrique.....	33
I.5.1 Principe .....	33
II. Purification des produits utilisés .....	34
II.1 Thiophène .....	34
II.2 MethoxyBenzaldehyde .....	34
III. Synthèse de PTMB.....	34
IV. Les produits utilisés.....	35

A decorative border of black, swirling floral and vine motifs frames the page. The design is symmetrical and intricate, with small leaves and circular accents. The background features a faint, light gray diamond-shaped grid pattern.

*INTRODUCTION*

*GÉNÉRALE*

## Introduction générale

Traditionnellement, les polymères sont considérés comme étant des matériaux isolants, possédant de très bonnes propriétés mécaniques et produits à faible coût. La découverte de la conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977 <sup>[1]</sup> a complètement changé la vision que l'on pouvait avoir des polymères. Dans certaines conditions, un polymère  $\pi$ -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle de certains métaux. Cette découverte est importante sur le plan intellectuel. Un nouveau concept venait de naître. En effet, il est désormais possible de combiner les propriétés électroniques des métaux et les propriétés classiques des polymères dans un seul et unique matériau. Les trois hommes se sont vus, en 2000, le prix Nobel de chimie pour cette découverte. Par contre, le polyacétylène est un polymère insoluble, fragile, instable et conséquemment très difficile à mettre en œuvre. <sup>[2] [3]</sup>

Puisque les polymères  $\pi$ -conjugués sont des matériaux organiques, leurs propriétés peuvent facilement être modulées lors de la phase de conception. Le transport des charges dans le polymère peut être amélioré par la structure chimique du polymère. Le recouvrement optimal des plans  $\pi$  est critique pour des applications dépendantes du transport des charges telles que les transistors organiques à effet de champ (TOECs) <sup>[4]</sup> et les cellules photovoltaïques organiques (CPOs) <sup>[5]</sup>. Des propriétés électroniques telles que les niveaux énergétiques HOMO et LUMO et la largeur de bande interdite ( $E_g$ ) peuvent être ajustées en ajoutant et éliminant des groupements riches ou pauvres en électrons dans la chaîne de polymère. Plusieurs applications dépendent largement de la modulation des propriétés d'absorption ou d'émission de la lumière des polymères  $\pi$ -conjugués, dont notamment les diodes électroluminescentes <sup>[6]</sup>, les cellules photovoltaïques organiques (CPOs) et les matériaux électrochromes <sup>[7]</sup>. D'autres applications telles que les détecteurs et les biocapteurs <sup>[8]</sup> combinent à la fois une modulation des propriétés électroniques et structurales. La structure chimique de tels polymères devra tenir compte de ces deux aspects. Dans ce contexte.

---

<sup>[1]</sup> A. J. Heeger, .Review of Modern Physics 73, 681 (2001)

<sup>[2]</sup> A. Cipran, Y. Guner, L. Toppare, Mater. Chem. Phys. 85, 222 (2004)

<sup>[3]</sup> Y. Guner, L. Toppare, Y. Hepuzer, Y. Yagci, Eur. Polym. J. 40, 1799 (2004)

<sup>[4]</sup> M. M. Ling, Z. Bao, Chem. Mater. 16, 4824-4840 (2004)

<sup>[5]</sup> Thompson, C. Barry, Fréchet, M. Jean, J. Angew. Chem. Int. Ed. 47, 58-77(2008)

<sup>[6]</sup> M. C. Choi, Y. Kim, C. S. Ha, Prog. Polym. Sci. 33, 581-630 (2008) a

<sup>[7]</sup> Skotheim, T. A.; Reynolds, J. Handbook of Conducting Polymers; Troisième ed.; Marcel Dekker: New York (2007)

<sup>[8]</sup> H. A. Ho, A. Najari, M. Leclerc, Acc. Chem. Res. 41, 168-178 (2008)

# Introduction générale

---

Les travaux réalisés au cours de ce travail ont consisté à mettre en évidence la synthèse de nouveaux copolymères conjugués à base de thiophène, qui sert par la suite comme une matrice pour un nouveau matériau composite. Ces produits « le copolymère et le matériau composite polymère/ZnO » ont été élaborés au laboratoire de chimie de l'université IBN KHALDOUN. Nous devons donc tenir compte des propriétés structurales, mais également des propriétés électroniques de nanocomposite à concevoir.

Ce manuscrit s'articule autour des différentes étapes nécessaires à la synthèse et la caractérisation de nanocomposite à matrice polymère conjugué et est organisé en deux chapitres.

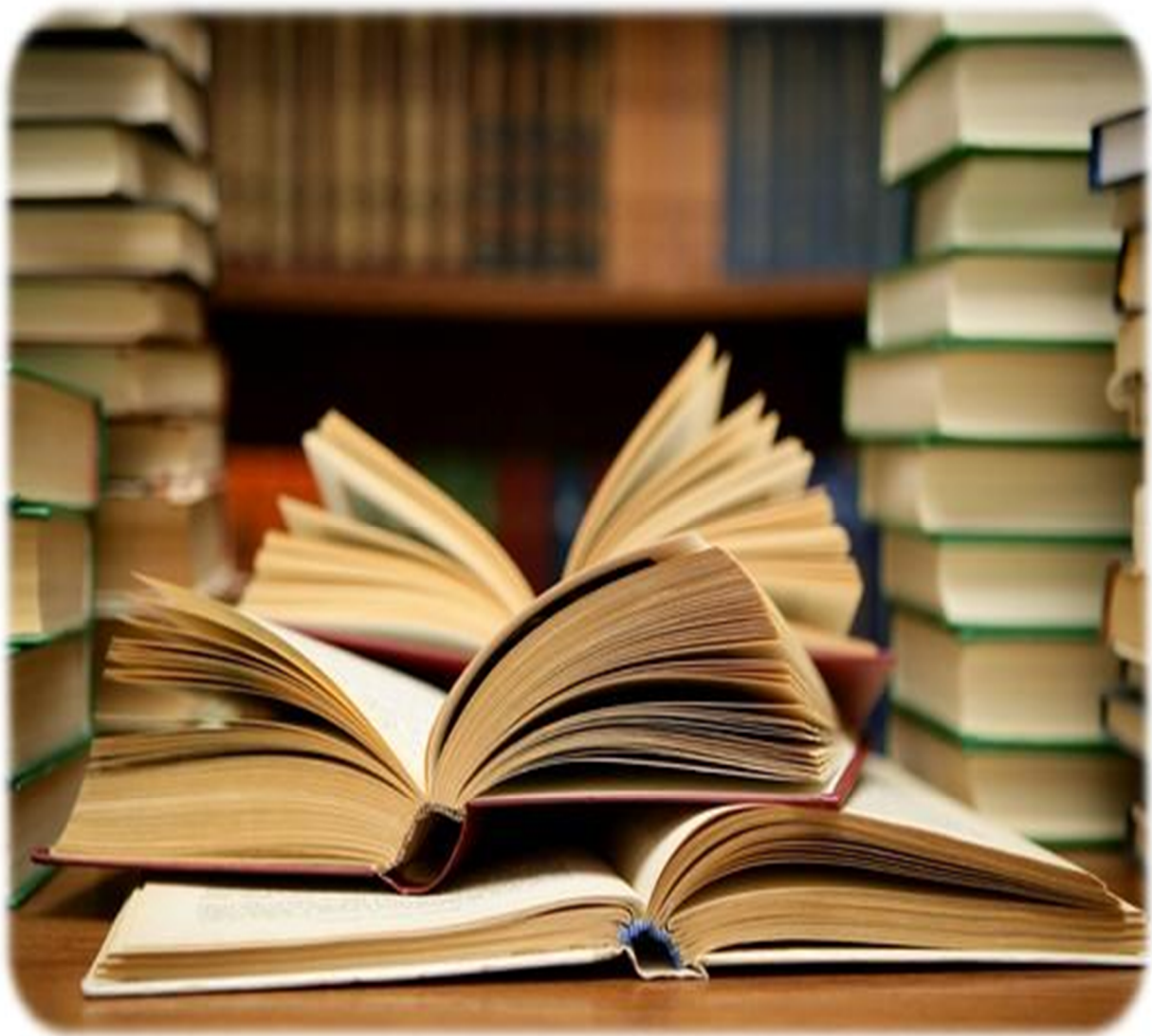
Une première partie introductive nous permettra de présenter le contexte scientifique dans lequel se situent nos recherches. Puis nous rappellerons les principales propriétés des polymères semiconducteurs et des nanocomposites ainsi que leurs applications.

Le chapitre II décrira le mode de synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour la synthèse du poly {(2,5-diyl thiophène) [4-methoxyoxybenzylidène]} (PTMB).

Enfin, ce travail s'achève par une conclusion.



# Chapitre I : Rappel bibliographique



## I. Polymères conducteurs organiques

### I.1 Introduction

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène] aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas nylons. A côté de ces polymères «usuels», il existe une catégorie de polymères moins connue mais aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons<sup>[1]</sup>.

En 1977, Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'un mince film de poly acétylène pouvait être oxydé par les vapeurs d'iode, transformant ainsi le matériau en conducteur. Cette découverte sensationnelle leur a valu le prix Nobel de chimie 2000. Grâce à leurs découvertes pionnières, ce conducteur en plastique polyvalent, qui est un type de polymère à allongement conjugué l'épine dorsale, fait maintenant l'objet de recherches dans un vaste domaine international avec des activités universitaires et industrielles importantes<sup>[2]</sup>. La plupart des polymères organiques conjugués ont une même propriété élémentaire qui est l'incapacité à conduire l'électricité, ce qui les distingue des métaux. Cependant ils peuvent passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur. Ce changement est associé dans la plupart des cas à une transition optique. Ces matériaux appartiennent à deux grande famille : les polymères linéaires (tels que le polyacétylène) d'une part, et les polymères poly aromatiques ou poly hétérocycliques d'autres part. Dans certaines conditions, un polymère  $\pi$ -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle des métaux(Figure 1).

---

<sup>[1]</sup>Mounia, GUERGOURI.Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères. Thèse de doctorat ès-sciences en Chimie Analytique et Physique. Constantine : Université MentouriEncodirection avec l'Université Paris Diderot- Paris7-,2012, 185 p.

<sup>[2]</sup>Mohamad, Saleh AlSalhi .Javed, Alam.Lawrence, ArockiasamyDass and Mohan Raja .RecentAdvances in Conjugated Polymers for Light EmittingDevices. Int. J. Mol. Sci. 2011, 12, 2036-2054.

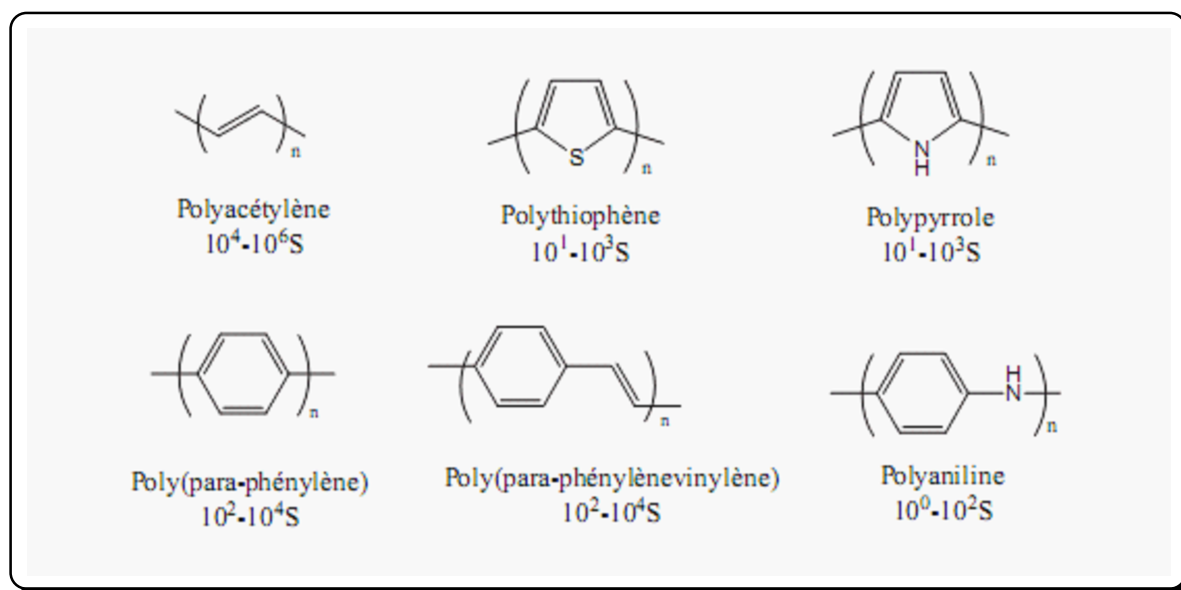


Figure 1: Quelques polymères aromatiques et leur conductivité électrique

## I.2 La Synthèse des polymères conducteurs organiques

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, quoique, la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique<sup>1</sup>.

### I.2.1 Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est constituée d'unités monomères construites à partir de blocs réduits ( $y$ ) et oxydés ( $1-y$ ):

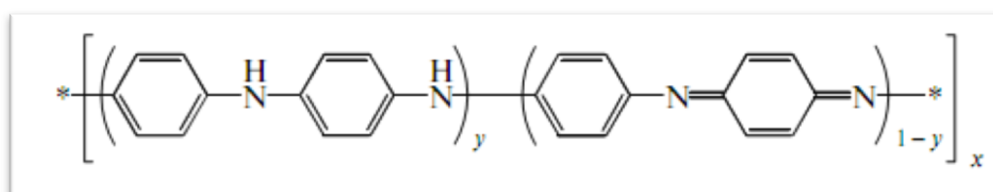


Figure 2 : Structure de polyaniline

La polyaniline est généralement préparée par polymérisation chimique ou électrochimique de l'aniline en présence de dopants. En fonction de la procédure de synthèse; les régimes de température et de temps; les types d'oxydant, de dopant et de solvant; la

tension appliquée sur l'électrode; etc., on peut préparer une polyaniline présentant différentes propriétés, à savoir la structure, la morphologie et l'état redox.

### **I.2.1.1 Polymérisation électrochimique**

Il est communément admis que la synthèse électrochimique donne le produit le plus pur, qui ne contient aucun mélange et ne nécessite pas de procédures spéciales pour la purification de la polyaniline à partir du solvant et des molécules de monomère et d'initiateur n'ayant pas réagi. La polymérisation de l'aniline se produit sur une électrode en matériau conducteur inerte. La polymérisation électrochimique de l'aniline est le plus souvent effectuée dans des solutions aqueuses contenant des électrolytes de fond et un acide.

Dans le cas de la synthèse électrochimique de polyaniline, des méthodes potentiostatiques, galvanostatiques et potentiodynamiques sont appliquées. Dans le premier cas, le potentiel a une valeur fixe de l'ordre de 0,7 à 1,2 V (contre une électrode au calomel saturé); dans le dernier cas, le potentiel varie en mode cyclique de -0,2 à 0,7-1,2 V (contre une électrode au calomel saturé). Dans le régime galvanostatique de la polymérisation de l'aniline, la valeur fixe de la densité de courant ne dépasser 10 mA/cm<sup>2</sup>.

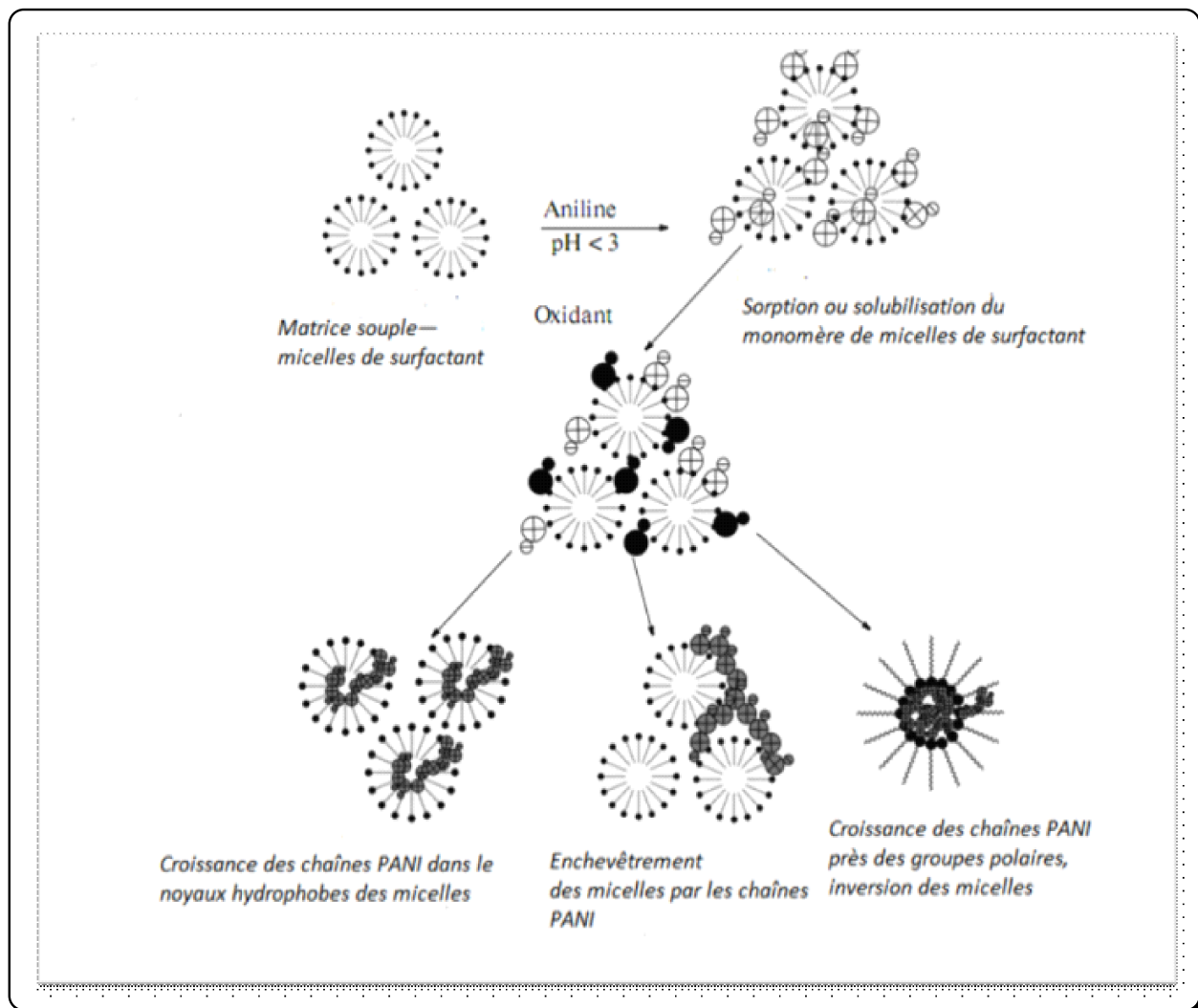
La polymérisation électrochimique de l'aniline, dont les aspects les plus importants sont examinés en détail dans les revues, permet de synthétiser de la polyaniline ayant différentes propriétés et morphologies. Les matériaux composites à base de PANI préparés par voie électrochimique ont trouvé une utilisation dans les transistors de champ organiques et les batteries rechargeables.

### **I.2.1.2 Polymérisation chimique**

La polymérisation chimique de l'aniline est réalisée à l'aide de divers oxydants, parmi lesquels le persulfate d'ammonium est le plus couramment utilisé. En présence de cet oxydant, la polyaniline se forme avec le rendement le plus élevé (90%) ; il présente une conductivité élevée (~ 1.2 S/cm) et une viscosité intrinsèque dans la N-méthylpyrrolidone (1.17 dL/g).

Afin de préparer la polyaniline sous la forme du sel d'éméraldine, la polymérisation est conduite en milieu acide ( $1 < \text{pH} \leq 3$ ) en utilisant divers acides ou solutions tampons. La synthèse chimique de la polyaniline est le moyen le plus simple de préparer des polymères conducteurs présentant diverses propriétés physicochimiques et structures supermoléculaires. Notez que le polymère conducteur peut être appliqué sur n'importe quel substrat (matrice).

Cette circonstance confère à la synthèse chimique un avantage indiscutable par rapport à la synthèse électrochimique, dans laquelle un substrat doit être conducteur<sup>[3]</sup>.



: Le cation anilinium.



: Charge partiellement négative ou groupe partiellement négatif.



: Cation anilinium oxydé - espèces réactives.



: Polyaniline.

Figure 3: Polymérisation chimique de l'aniline

<sup>[3]</sup>Zh. A. Boeva\* and V. G. Sergeyev. Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application, Polymer Science, Ser. C, 2014, Vol. 56, No. 1, pp. 144–153.

### I.3 Le dopage des polymères conducteurs

Il est possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique des polymères conjugués en les dopants. Le dopage chimique est un processus réversible, consiste à :

- Extraire des électrons par oxydation de la chaîne polymérique pour obtenir un défaut d'électrons (dopage de type p).

Ou:

- Injecter des électrons par réduction de la chaîne polymérique pour obtenir un excès d'électrons (dopage de type n)

L'introduction de contre-ions permet d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Le polymère est ainsi transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée (positivement ou négativement) et des contre-ions. Ce sont les charges électriques apparues sur la chaîne – plus exactement les porteurs de charges libres (électrons ou trous) – qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère. Le dopage de type n est bien moins courant que le dopage de type p. En effet, l'atmosphère terrestre se présente comme un environnement oxydant car il est riche en oxygène. Un polymère dopé de type n réagit avec l'oxygène de l'air, perd ses électrons en excès et redevient isolant. Suivant la nature chimique du monomère employé et le mode de synthèse choisi, le polymère peut être obtenu soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme isolante (non-dopée).

#### I.3.1 Méthodes de dopage

Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) des électrons (ou des trous) délocalisés. Ainsi, dans un semi-conducteur extrinsèque inorganique, la conductivité électrique  $\sigma$  est essentiellement liée à la densité des porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la suite de l'introduction des « impuretés ». Cependant, en comparant au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères est de nature différente car en

relevant de processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 50% contre des parties par millions pour les semi-conducteurs inorganiques.

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par  $10^8$  (8 ordre de grandeur). La (figure.4) présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électro-neutralité de l'ensemble.

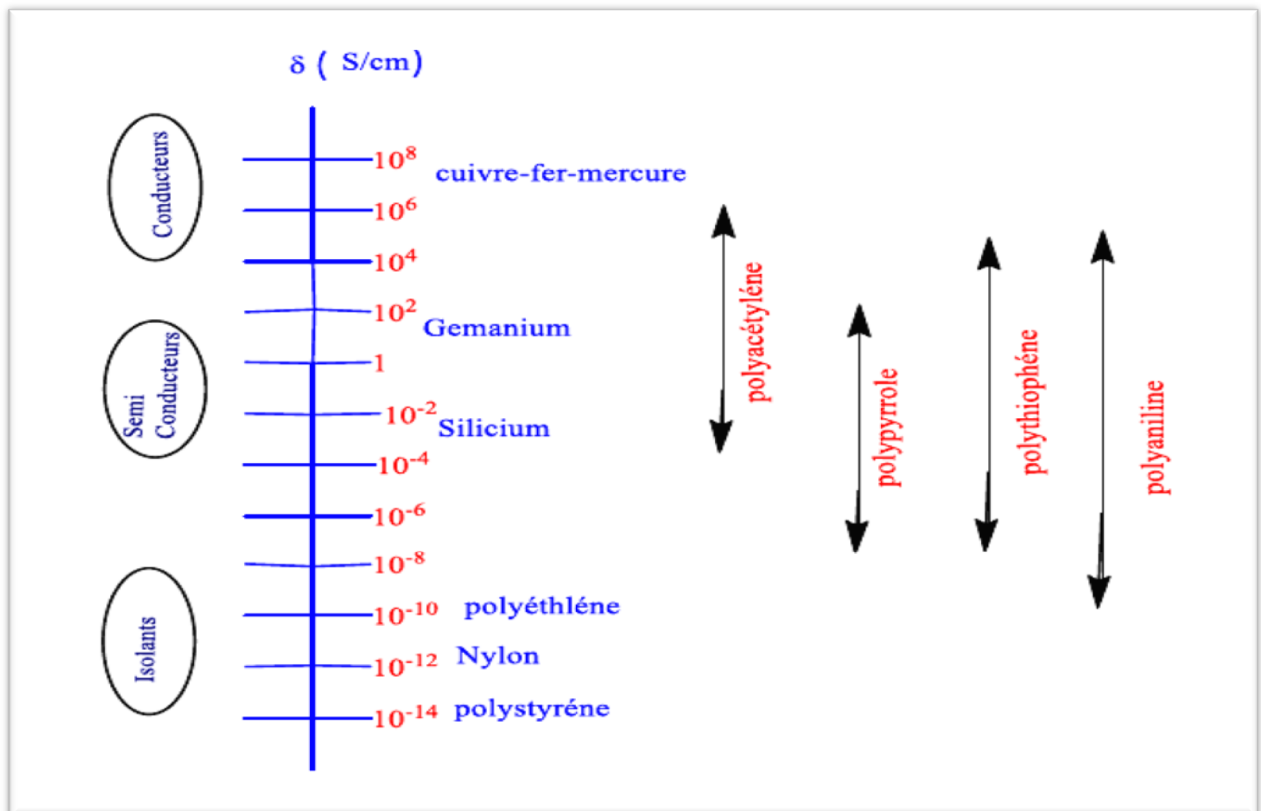


Figure 4: échelle de conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques

### I.3.1.1 Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué. Au cours du dopage, il y a un transfert d'électrons, ce qui modifie le



nombre total d'électrons  $\pi$  de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

### **I.3.1.2 Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode.

### **I.3.1.3 Dopage photochimique**

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation des charges (exposition à un rayonnement d'énergie ( $h\nu$ ) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylenevinylene), poly p-phenyl phénol) ou pas (Polyacétylènes, polythiophènes).

### **I.3.1.4 Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur**

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode<sup>[4]</sup>.

## **I.4 Secteurs d'application des polymères conducteurs**

### **I.4.1 Diodes électroluminescentes**

Au cours des deux dernières décennies, Les PLEDs synthétisées à partir de CPs ont attiré l'attention internationale en tant que concurrents pour la prochaine génération d'écrans plats émissifs et les mêmes structures organiques ont été utilisées comme appareils de détection de lumière similaires aux photodiodes ou aux cellules solaires. Le film ultra-mince

---

<sup>[4]</sup>Meriem, BOUZIANE. Élaboration d'unecomposite polyaniline/ polystyrène destiné à l'emballage antistatique Thèse de mastère en Chimie des Matériaux Organiques. SAIDA: UNIVERSITE Dr. Moulay TAHAR 2015, 6-10 p.



de CP utilisé comme couche d'injection de trous pour les équipements optoélectroniques organiques tels que les diodes électroluminescentes organiques a également été un problème d'importance dans le temps actuel. Dans la couche d'injection de trous, les CPs jouent un rôle crucial dans l'insertion efficace de trous de l'anode dans le dispositif. La première diode électroluminescente organique a été produite avec des cristaux d'anthracène en 1965, mais elle n'a pas réussi à attirer l'attention en raison de ses mauvaises performances. Ensuite, la publication décrivant l'électroluminescence d'un polymère (polyvinylcarbazole) par Partridge, en 1983, est restée largement inaperçue. Cela a duré jusqu'en 1990 avant qu'une grande importance académique et industrielle dans le domaine des polymères conjugués émetteurs de lumière ne soit établie, initiée par une publication de Friend et de ses collaborateurs décrivant l'EL des films PPVs. De nombreuses recherches dans le domaine ont été consacrées à la croissance de nouveaux émetteurs polymériques efficaces. Toute une gamme de PLEDs, produisant sur toute la région de longueur d'onde visible du bleu au rouge, a été rapportée. En outre, la performance des LED a été considérablement améliorée grâce à des couches supplémentaires de transport de charge. Outre le PANI, le PEDOT, principalement en raison de sa conductivité électrique exceptionnelle et de ses propriétés optoélectroniques, a été introduit dans les diodes électroluminescentes organiques en tant que couche d'injection de trous. Burroughes et al. ont étudié les DELs à base de polymères conjugués. Braun a amélioré l'efficacité des PLEDs semi-conducteurs. Malgré les progrès rapides dans le domaine des émetteurs polymériques de lumière, aucun écran commercial à base de PLED n'a encore été fabriqué.

#### **I.4.2 Cellules solaires**

Les cellules solaires polymères (PSC) sont développées comme une option capable et commerciale des cellules solaires à base de silicium. Plusieurs avantages considérables des PSCs comprennent une faible dépense de production, traitement simple, flexibilité mécanique et polyvalence de la structure chimique à partir des progrès en chimie organique. Actuellement, plusieurs études ont été réalisées sur des appareils flexibles et légers utilisant un substrat en film plastique au lieu d'un substrat en verre cassant. Pour synthétiser les PSCs entièrement plastiques, il est obligatoire d'appliquer une anode transparente sur des matériaux à base organique. Heo et al. ont étudié la solution modélisable de cellules solaires en polymère flexible utilisant du polydiméthylsiloxane. Les PSC servent de sources renouvelables d'énergie électrique en raison de leurs divers avantages, tels que la production à faible coût et le traitement simple sur des substrats flexibles. L'efficacité de travail des PSCs a

été considérablement améliorée grâce à l'utilisation du modèle en vrac-hétérojonction en tant que couche active dans laquelle les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons sont combinés de manière uniforme dans une solution et permettent de fabriquer un film mince pris en sandwich entre deux électrodes. Liang et al ont étudié l'ensemble de la simulation d'un appareil traditionnel à hétérojonction de masse basé sur le poly (3-hexylthiophène-2,5-diyle). L'efficacité de conversion de puissance des PSCs de pointe a été rapportée à plus de 9% pour les cellules individuelles, 10% pour les cellules en tandem et 11,0% pour le PSC basé sur P3HT. Huang et al ont étudié les performances photovoltaïques des PSC tamponnées par ces couches d'oxyde métallique et l'applicabilité de ces couches interfaciales démontrée à la fois avec du P3HT et un polymère PBDT-T8-TPD à bande interdite réduite. Les PSCs inversés efficaces ont été étudiés par Li. Yu et al ont démontré que les cristaux photoniques à une dimension utilisés sous forme de réflecteurs de Bragg distribués peuvent effectivement améliorer les performances des PSCs semi-transparents fondés sur le mélange de P3HT: ICBA. Il a signalé une efficacité maximale de conversion de puissance de 4,12%. une transmittance maximale de 80,4% à 660 nm et une transmittance moyenne de 55,6% dans la gamme de longueurs d'onde de 600 à 800 nm sont obtenues dans le cas où  $N = 8$ , augmentation correspondante de 24,1% en PCE.

### I.4.3 Capteurs

L'application des CPs dans les technologies de capteurs inclut les CPs en tant que modification d'électrode afin d'améliorer la sensibilité, pour donner de la sélectivité, pour supprimer les interférences et pour fournir une matrice de support pour les matériaux de détection. Quelques capteurs utilisant des CP sont discutés ci-dessous:

#### I.4.3.1 Capteurs de gaz:

La libération d'impuretés gazeuses telles que le  $SO_2$ , Les oxydes d'azote et les gaz toxiques des industries associées sont devenus une préoccupation écologique majeure. Les capteurs sont essentiels pour identifier et évaluer la concentration de ces polluants gazeux. Les PANI, PPY et PTh ont généralement été utilisés dans la fabrication d'appareils à capteur de gaz. Amrani et al ont étudié la fabrication, caractérisation et calculs multifréquences du poly N- (2-pyridyl) pyrrole pour des applications de détection. Badhulika a étudié la synthèse, la caractérisation et l'évaluation ultérieure de capteurs à nanotubes de carbone à paroi simple recouverts de PEDOT dopé à l'acide poly (styrènesulfonique) pour la détection des analytes dans les industries. Caractérisation électrique en terme de changement de résistance, voltamétrie cyclique et mesures FET ont été effectuées pour confirmer la présence de

PEDOT: Revêtement PSS sur des nanotubes de carbone à paroi simple. Les nanofils PEDOT ont été développés par mouillage de la technique du gabarit membranaire  $Al_2O_3$  afin de trouver la structure hautement organisée des nanofils et le film auto-assemblable de nanofils aux limites air / eau. Les résultats ont démontré que le complexe de tensioactifs PEDOT à nanofils à l'interface air / eau avait une capacité d'auto-assemblage fine et que la feuille de flotteur stable était produite avec une pression de rupture supérieure à 50 mN / m. Waghuley et al. ont étudié la synthèse du PPy et son application en tant que capteur de  $CO_2$ . Il a également montré que l'augmentation de la résistance du matériau en présence de gaz  $CO_2$  était due au chevauchement orbital de molécules voisines de la structure du PPy, les électrons  $\pi$  se délocalisent le long de la chaîne complète, ce qui offre des propriétés semi-conductrices et conductrices lorsque les molécules de  $CO_2$  forment des liaisons faibles avec des électrons n de PPy. Doa et al ont étudié la sensibilité d'un capteur de gaz acétone par conductimétrie à base de PPy et de PANI. Parmar et al. ont montré la détection d'éthanol à l'aide d'un film mince CuO / nanotubes à parois multiples. Singh et al ont étudié divers types de métallopolymeres en tant que capteurs LPG. Pomogailo et al ont testé les matériaux polymères nanocomposites sensibles au gaz.

#### I.4.4 Protection contre la corrosion

Revêtements CP, par exemple PANI, PPy, ...etc ont été révélés suggérer une protection contre la corrosion des métaux ferreux et non ferreux. Sathiyarayanan et al ont préparé le composite PANI-TiO<sub>2</sub> par un procédé de polymérisation chimique en présence d'aniline et de TiO<sub>2</sub> par un oxydant APS. Cette revue résume les enquêtes menées par plusieurs enquêteurs sur les propriétés de résistance à la corrosion des CPs. Plesu et al ont examiné la performance de PANI dopé à l'acide phosphoreux organique avec un liant acrylique sur la protection contre la corrosion de l'acier dans une solution à 3,5% de NaCl. Gurunathan et al ont synthétisé et caractérisé les composites conducteurs PANI-TiO<sub>2</sub> et ont examiné leur application en tant que substance cathodique dans une batterie rechargeable. Xu et al ont étudié la nature de la liaison de PANI avec TiO<sub>2</sub> et ont montré la présence de liaisons hydrogène entre eux. Zhang et al ont étudié la dégradation photocatalytique en phase solide du composite nano PANI-TiO<sub>2</sub>. Le et al ont examiné la corrosion du fer blindé par des films de PPy avec une gamme d'épaisseurs dans une solution de NaCl à 3%, par les potentiels de circuit ouvert et la spectroscopie électrochimique d'impédance. Fenelon et al ont étudié la synthèse de pyrrole au niveau d'une électrode de cuivre dans une solution d'oxalate de sodium presque neutre afin de créer un film de PPy uniforme et

adhérent. Ces films sont restés stables et conducteurs pendant plus de 8 jours et ont révélé des propriétés importantes de protection contre la corrosion dans des solutions acidifiées et neutres à 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl, même en polarisation à de hauts potentiels anodiques.

#### I.4.5 Piles

C'est le premier domaine dans lequel les CPs garantissent un impact commercial considérable. Les batteries ont différentes parties: les électrodes permettent la compilation du courant et la diffusion du courant; le matériau de la cathode se réduit au fur et à mesure que le matériau de l'anode s'oxyde et inversement; l'électrolyte offre une séparation physique entre la cathode et l'anode et fournit une source de cations et d'anions pour équilibrer les réactions redox. Sultana et al ont étudié le montage de la batterie polymère à base de PPy dopé avec des dopants d'acide ptoluènesulfonique et d'indigo carmin. Zhu et al ont synthétisé un électrolyte CP unique à un seul ion, oxalate borate de lithium alcool polyvinylique, de la réaction de l'alcool polyvinylique avec différents rapports molaires d'acide borique, d'acide oxalique et de carbonate de lithium. Sa fenêtre électrochimique peut être stable jusqu'à 7 V, ce qui est d'une importance capitale pour les batteries lithium-ion à haute tension et à haute densité d'énergie. Lewandowski et al ont présenté l'électrolyte Li + CP à base de liquide ionique pour les batteries au lithium et au lithium-ion. Samsudina et al ont découvert les matériaux biopolymères à base de carboxyméthylcellulose comme un électrolyte biopolymère conducteur de protons pour application dans une batterie à protons rechargeable. Les films composites PEDOT-LiFePO<sub>4</sub> préparés par Trinh ont été utilisés sans autres modifications en tant qu'électrode positive dans des batteries lithium-ion standard. Guerfi et al ont étudié la stabilité au cyclage élevée d'une batterie rechargeable zinc-anode / CP avec électrolyte non aqueux. Cet examen a montré que la batterie subit une autodécharge sévère de 48% par jour. Duan et al ont fabriqué les matériaux cathodiques composites à base de soufre revêtus de CP, basés sur un assemblage couche par couche pour des batteries lithium-soufre rechargeables. Xuan et ses collègues ont présenté une batterie polymère-air mince où l'anode et la cathode sont basées sur le PEDOT<sup>[5]</sup>.

---

<sup>[5]</sup>Ravindra, Kumar. Satyendra, Singh. B C, Yadav. 3. Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications. International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology. 2015, Vol. 2, Issue 11, ISSN (Online) 2393-8021, ISSN (Print) 2394-1588.

## II. Matériaux Composites

### II.1 Introduction

Le mot composite, dans le terme matériau composite, signifie que deux matériaux ou plus sont combinés à une échelle macroscopique nettement inférieure à celle de la pièce pour former un troisième matériau. Une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence.

L'identification des composants peut être identifiée à l'œil nu, mais il existe différents matériaux qui sont combinés à l'échelle microscopique, telle que les alliages des métaux. Le matériau qui résulte est en pratique homogène macroscopiquement, et ces composants ne peuvent être considérés qu'un seul élément.

L'avantage de l'utilisation d'un matériau composite s'il est bien conçu, est qu'il possède des propriétés supérieures à celle des éléments qui le constituent. Parmi les propriétés améliorées en formant les matériaux composites on peut citer : résistance, rigidité résistance à la corrosion légèreté, résistance au vieillissement ... etc. Toutes ces propriétés ne peuvent être améliorées en même temps, car l'ensemble ne peut plus être une obligation pour être réalisé, et en réalité certaines entre elles se contredisent, comme la conductivité thermique et l'isolation thermique. L'objectif tout simplement est d'élaborer un matériau ayant les caractéristiques nécessaires pour accomplir la tâche de conception<sup>[6]</sup>.

---

<sup>[6]</sup>Toufik, ACHOUR. Étude des techniques de préparation des structures composites endommagées. Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de magister en génie mécanique. Constantine : École National Doctorale De Mécanique De Construction, 2011, 100 p.

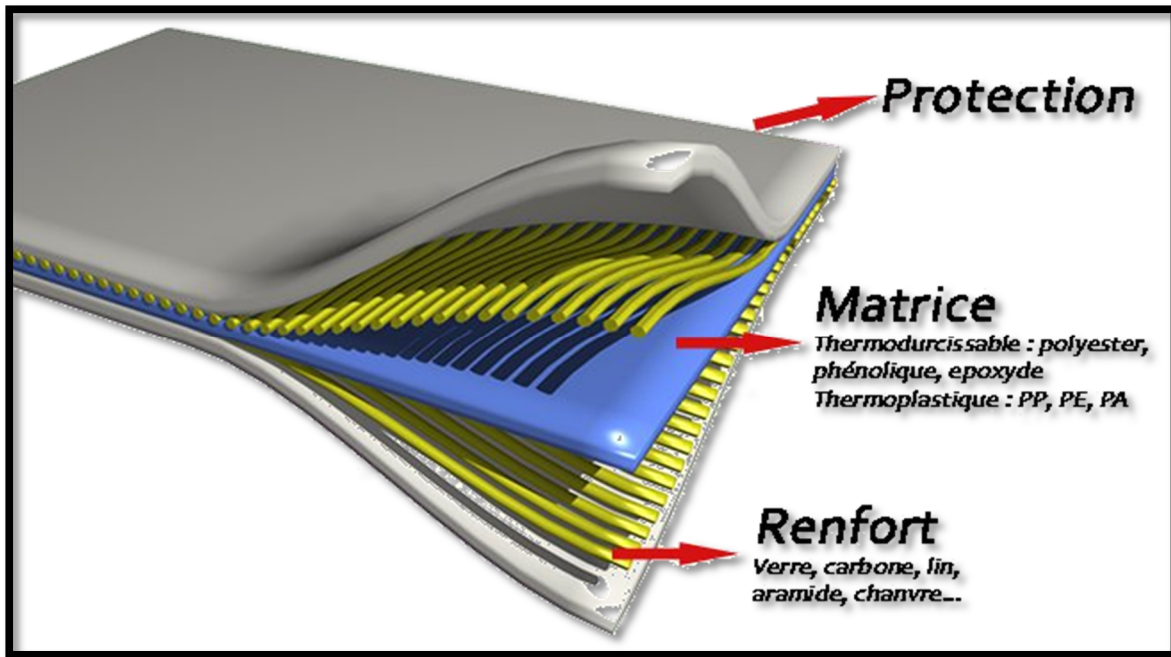


Figure 5 : Matériaux composite.

## II.2 Définition

Un matériau composite est, par définition, tout alliage ou matière première comportant un renfort. Il nécessite l'association intime d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser, ce qui introduit la notion d'un agent de liaison, l'interface. Contrairement aux matières premières classiques dont on connaît à l'avance les caractéristiques mécaniques, celles des composites ne sont réellement connues qu'après fabrication, car on réalise, en même temps, le matériau et le produit.

On distingue deux types de matériaux composites:

- Les matériaux composites de «Grande diffusion»: ces propriétés mécaniques sont plus faibles mais son coût est compatible avec une production en grande série.
- Les matériaux composites de «Hautes performances» qui présentent des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce type de matériaux composites est souvent employé en aéronautique et dans le domaine spatial.

## II.3 Les types des matériaux composites

- Le premier niveau de classification est généralement effectué par rapport au constituant de la matrice. Les principales classes de composites comprennent les composites à matrice organique (OMC), les composites à matrice métallique (MMC)

et les composites à matrice céramique (CMC). Le terme composite à matrice organique est généralement supposé inclure deux classes de composites, à savoir les composites à matrice polymère (PMC) et les composites à matrice de carbone, couramment appelés composites carbone-carbone.

- Le deuxième niveau de classification concerne la forme de renforcements - composites renforcés de fibres, composites laminaires et composites particulaires. Les composites renforcés par des fibres (FRP) peuvent être divisés en ceux contenant des fibres discontinues ou continues.
- Les composites renforcés par des fibres sont composés de fibres incorporées dans un matériau matriciel. Un tel composite est considéré comme un composite à fibres discontinues ou à fibres courtes si ses propriétés varient avec la longueur de la fibre. D'autre part, lorsque la longueur de la fibre est telle que toute augmentation supplémentaire de longueur n'augmente pas davantage, le module d'élasticité du composite, le composite est considéré comme renforcé de fibres continues. Les fibres ont un petit diamètre et, lorsqu'elles sont poussées axialement, elles se plient facilement bien qu'elles aient de très bonnes propriétés de traction. Ces fibres doivent être soutenues pour empêcher les fibres individuelles de se plier et de se déformer.
- Les composites laminaires sont composées de couches de matériaux maintenues ensemble par une matrice. Les structures en sandwich entrent dans cette catégorie.
- Les composites particulaires sont composés de particules distribuées ou incorporées dans un corps matriciel. Les particules peuvent être des paillettes ou sous forme de poudre. Les panneaux de particules de béton et de bois sont des exemples de cette catégorie.

Classement Selon la forme des renforts : selon la forme des renforts les composites sont divisés en quatre catégories suivantes (Figure 6)<sup>[7]</sup>.

---

[ 7 ]Rahul,ReddyNagavally.COMPOSITE MATERIALS - HISTORY, TYPES, FABRICATION TECHNIQUES, ADVANTAGES ,AND APPLICATIONS .International Journal of CurrentResearch .2016 ,Vol. 8, Issue, 09, pp.37763-37768.



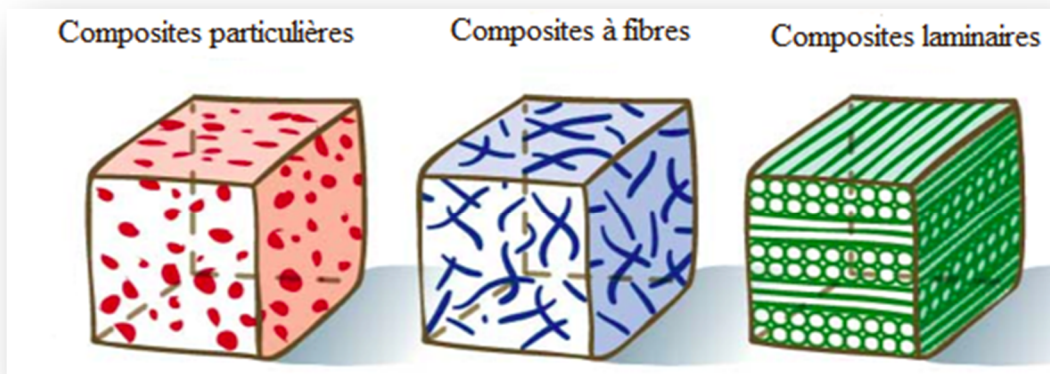


Figure 6 : Classification des matériaux composite.

## II.4 Secteurs d'application des matériaux composites

Les composites sont largement utilisés dans l'industrie, parce qu'ils présentent de bonnes caractéristiques telles la rigidité, légèreté et résistance à des contraintes d'origine mécanique ainsi qu'à celles d'origine thermique.

### II.4.1 Construction aéronautique

Le choix des matériaux, tel que l'industrie aéronautique, aérospatiale, automobile, ferroviaire, sports et loisirs, bâtiment, génie civil est toujours un problème complexe où le comportement coût/performance règne en maître.

Les composites de haute performance ont été longtemps confinés dans l'aéronautique civile à des pièces de structure secondaire (habillage intérieur, volets), plus rarement primaire et jamais à la voilure, car il se posait deux difficultés :

- Coûts élevés par rapport à l'aluminium,
- Risques de délaminage interdisant le vol sur les structures aérodynamiques chargées.

Les matériaux utilisés sont essentiellement des fibres de carbone à haut module d'Young avec résine d'époxyde. Les premiers matériaux composites ont été introduits sur les missiles balistiques dans le milieu des années 1960 par l'utilisation de structures bobinées fibres de verre/résine époxyde, les structures bobinées fibres d'aramide/époxyde ayant été introduites dans la fin des années 1970. Les fibres de



carbone pour la réalisation de structures bobinées ont été introduites dans le milieu des années 1970.

L'utilisation des matériaux composites dans les constructions aéronautiques entraîne un gain de poids substantiel. Leur emploi permet, à performances égales, des gains de masse variant de 10% à 20%. Le poids de l'avion moyen-courrier Boeing 767 a été réduit, par l'emploi des composites, de 921 kilogrammes par rapport à la solution conventionnelle. Les matériaux composites sont essentiellement utilisés pour la conception et réalisation des propulseurs à poudre des lanceurs de satellites et de leur tuyère d'éjection des gaz de propulsion, obtenue par bobinage de fibres de verre, de kevlar ou de carbone, afin de résister à la pression interne résultant de la combustion du propergol solide et aux efforts de lancement qui, dans certain cas, se traduisent par des chocs et des vibrations.

Sur les avions commerciaux, les premiers appareils produits industriellement en grande série utilisaient essentiellement des alliages d'aluminium, de l'acier et du titane, aujourd'hui ; les avions commerciaux les plus récents utilisent en masse encore 54% d'alliage d'aluminium, mais 20% de matériaux composites ont été introduits dans la structure, 13% d'acier, 6% de titane et 7% de matériaux divers.

Certains obstacles à l'utilisation massive des composites sont progressivement levés, en particulier par des acteurs étrangers, par exemple :

- Dans le cadre du programme Advanced Composite Technology mené par la NASA et Boeing a été mis au point un nouveau procédé permettant de développer des ailes en composites 20% moins chères qu'avec des matériaux conventionnels,
- Développement de composites à mémoire de forme mené par British Aerospace et Daimler Benz.

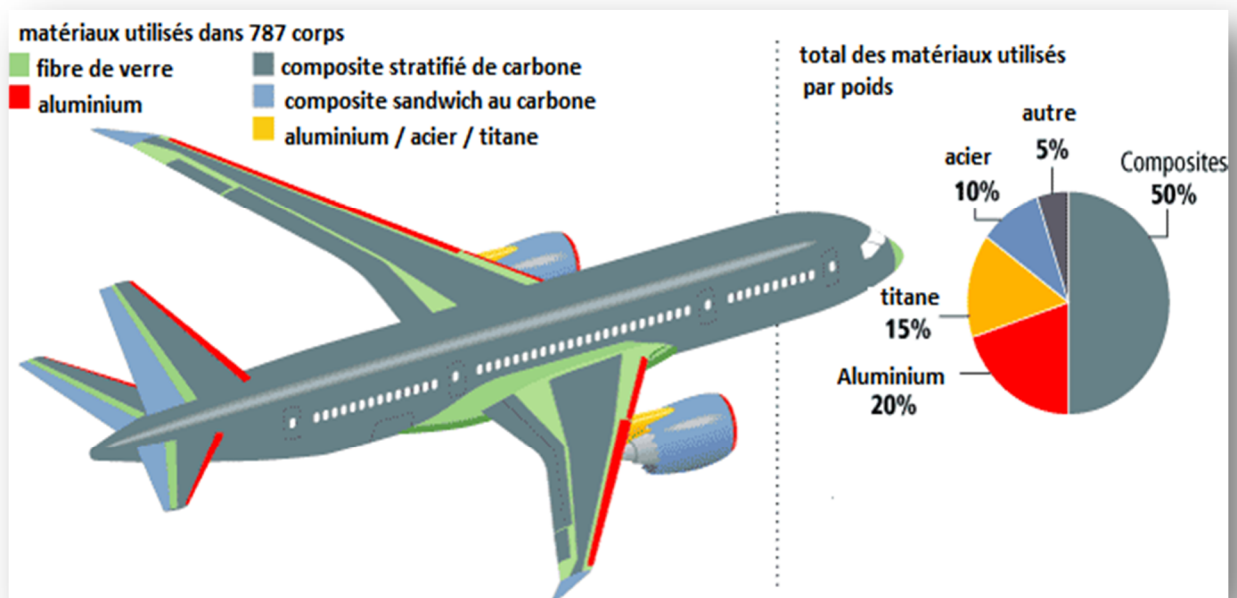


Figure 7 : les composites dans la construction aéronautique

#### II.4.2 Construction automobile

L'utilisation des composites dans le secteur automobile remonte à des origines relativement anciennes (fin des années 1980), mais ne s'est généralisé que très récemment, chez les grands constructeurs étrangers (Volvo, Mercedes) pour développer des coffres et hayons.

La société LOHEAC de transports routiers, a pu réduire substantiellement sa consommation de carburant grâce à l'économie de poids obtenue en remplaçant les cabines conventionnelles de ses tracteurs par de nouveaux éléments moulés en une seule pièce renforcés de fibre à haute résistance.

Les composites sont choisis pour la conception de ressorts à lames. Ce sont des pièces de suspension routières très sollicitées, utilisées par les véhicules de gros tonnage et dont la lame secondaire, assurant 80% de la fonction suspension en évitant des ruptures brutales.

#### II.4.3 Secteur du bâtiment

Hors mis le béton, les composites ont relativement peu pénétré le secteur du BTP, notamment du fait :

- d'un prix élevé comparé aux matériaux traditionnels (6 €/kg contre 3 €/kg pour l'acier et 1€/kg pour le bois),
- d'une relative méconnaissance des architectes et bureaux d'études vis-à-vis des composites,
- d'un manque d'information sur le cycle de vie (recyclabilité, durabilité).

Les qualités des composites (légèreté, résistance au feu, résistance mécanique et chimique), permettent de prévoir un développement prometteur. Les fournisseurs de solutions composites (Acome, Uniject, Gimm Menuiseries, Owens Corning, etc.) Ont développé de nombreux produits présentés au salon JEC d'avril 2000 :

- Fenêtres,
- Portes,
- Substituts d'ardoise,
- Renforts de poutres, ...etc.

#### II.4.4 Loisirs et sports

De part leur légèreté, leur bonne tenue à la fatigue statique et dynamique et leur stabilité dimensionnelle, les matériaux composites sont des matériaux idéaux pour la fabrication et la conception de très nombreux articles de sports et de loisirs tel que les raquettes de tennis, les cannes à pêche et de hockey,.....

Les constructeurs de matériels de sport et loisirs ont depuis longtemps adopté les composites, développés notamment par Shappe Technique et Ems Chimie (Suisse) ; ces nouveaux matériaux leur ont permis de faire preuve d'une grande créativité, tout en présentant des propriétés mécaniques intéressantes qui ont, dans une large mesure, été à l'origine du développement récent des sports de glisse modernes. (skis moulés et non stratifiés).

Le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE) à Saint Avold ou du SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) développe des matériaux composites pour leurs équipements de traitement des eaux.

#### II.4.5 Voies d'un développement durable

Les composites devraient se développer dans les prochaines années. Cependant, pour y parvenir, l'industrie des matériaux composites devra intégrer les contraintes d'un développement durable.

Ainsi, à partir de 2004, 85 % du poids des véhicules hors d'usage devront être recyclés. Actuellement, il n'existe pas de solution technique pleinement opérationnelle et économiquement viable pour recycler les composites utilisés dans le secteur de l'automobile. Ces composites sont, pour l'essentiel, thermodurcissables.

Cet enjeu majeur pour la filière dépend d'une mobilisation de l'ensemble des acteurs et de leurs efforts de recherche de développement. Quelques initiatives industrielles se développent en Europe, notamment Mecelec Composites et Recyclage en France, opérateur de la seule usine de recyclage de composites, et Ercom en Allemagne.

Techniquement, la valorisation des matériaux thermodurcissables peut passer par le broyage et l'utilisation des granulats obtenus sous forme de charges à très faible valeur ajoutée pour résines, bitumes et ciments. L'incinération dans les cimenteries constitue une seconde voie possible. Mais les impératifs de recyclage devraient favoriser l'utilisation de composites thermoplastiques, que l'on peut plus facilement retraiter.

Dans l'industrie nautique, le personnel est soumis aux émanations de Composés Organiques Volatils (COV, en particulier le styrène). En Europe, les industries scandinaves et allemandes appliquent des normes plus strictes qu'en France et militent pour une harmonisation des réglementations nationales. Le renforcement des normes actuellement en vigueur en France constituerait, pour les transformateurs en moule ouvert, une contrainte supplémentaire affectant leurs coûts.

Afin que les bureaux d'études utilisent davantage les matériaux composites, il faudra dans l'avenir mieux les caractériser. Cela permettra aux concepteurs de développer une analyse fonctionnelle qui intègre tous leurs apports. En effet, ces matériaux souffrent d'un défaut de modélisation et de normalisation face à des matériaux traditionnels comme l'acier, qui font l'objet de normes nationales ou européennes. Pour caractériser efficacement ces matériaux, des logiciels de conception et de modélisation doivent faire l'objet d'un développement plus large qu'aujourd'hui.

#### II.4.6 Autres domaines d'utilisation des composites

Les matériels ferroviaires présentent de nombreuses possibilités d'utilisation des matériaux Composites.

- Les développements récents de l'entreprise allemande d'équipements de trains pendulaires, Comtas (Allemagne), secteur d'excellence où les acteurs européens font maintenant front commun,
- Le projet de Bombardier-ANF de réaliser des wagons en structure composite.

L'adaptation de composites, dans l'industrie maritime, permet de diminuer le poids des structures de bateaux rapides (patrouilleurs, bateaux d'intervention ou de service) tout en ayant une résistance suffisante afin d'avoir pour résultat soit une augmentation de la vitesse pour une puissance donnée, soit une meilleure rentabilité pour la même vitesse ou soit l'utilisation d'une motrice moins puissante et moins onéreuse.

L'équipement industriel (boîtes de stockage, isolation) et l'équipement électronique, représentent déjà 26% du marché des composites à matrice organique. Le potentiel plurifonctionnel des composites (alliant par exemple étanchéité et propriétés électriques) y est important. En électronique, les boîtiers céramiques pour microprocesseurs d'Egide, récemment introduits au Nouveau Marché, sont utilisés dans le monde entier.

Les composites jouent un rôle croissant dans le secteur dentaire (implants) et biomédical (matériaux prothésiques), en dépit de fortes contraintes de biocompatibilité, ainsi que dans la réalisation d'instruments de musique (pianos, clavecins, violons et mêmes accordéons)<sup>[8]</sup>.

---

<sup>[8]</sup>Laarej, Merad. Etude Par Spectroscopie RAMAN Et Modélisation D'une Résine Composite RTM. Thèse pour obtenir le grade de docteur en Physique Energétique et Matériaux. Tlemcen : l'Université Abou Bakr BELKAID En cotutelle internationale avec : l'Université Paul Verlaine de Metz, 2010, p129.

# Chapitre II : Synthèse et caractérisation du PTMB/ZnO



## I. Introduction

Le présent chapitre a fait l'objet l'ensemble des manipulations réalisées en vue de la synthèse du nanocomposite PTMB/ZnO [poly {(2,5-diyl thiophène) [para-méthoxybenzylidène}}]. Les deux matériaux obtenus (polymère et matériau composite) ont été caractérisés en utilisant les techniques suivantes: RMN<sup>1</sup>H, IR, UV-visible et l'ATG, le comportement thermique du PTMB a été quant à lui évalué par une analyse thermogravimétrique(ATG).

## II. Description des expériences

### II.1. Synthèse du PTMB

La polycondensation du thiophène avec para-méthoxybenzaldéhyde a été effectuée en solution en présence de dichlorométhane selon le schéma suivant:

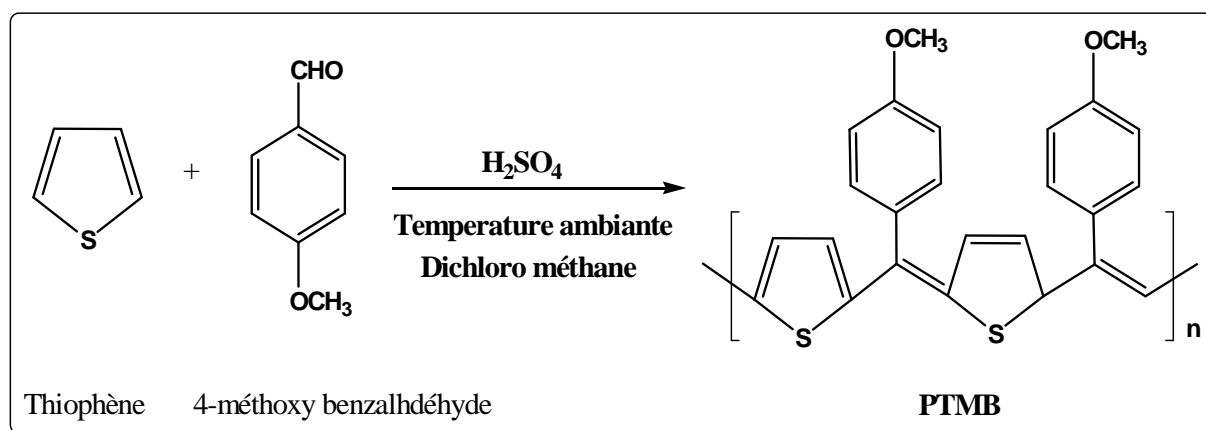


Schéma 1 : voie synthétique du poly[(Thiophène)-Co-(4-méthoxy benzaldéhyde)] (PTMB) par le catalyseur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Dans un ballon, 10,89 g (1 mole) de 4-méthoxybenzaldehyde avec 20 ml de dichlorométhane comme solvant sont mélangés, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour amorcer la réaction. Le mélange est laissé sous une agitation magnétique puis une quantité de 6,73 g (1 mole) de thiophène distillé est additionné goutte à goutte, l'ensemble des réactifs est laissés sous agitation magnétique pendant 4 heures dans une température ambiante.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est additionnée à du méthanol au goutte-à-goutte afin de précipiter le PTMB. Le polymère est séché à température ambiante afin

d'éliminer toutes traces d'impuretés (solvants). Il se présente sous la forme d'un film de couleur brun foncé avec un rendement de 49%.

## II.2. Mécanisme réactionnel proposé

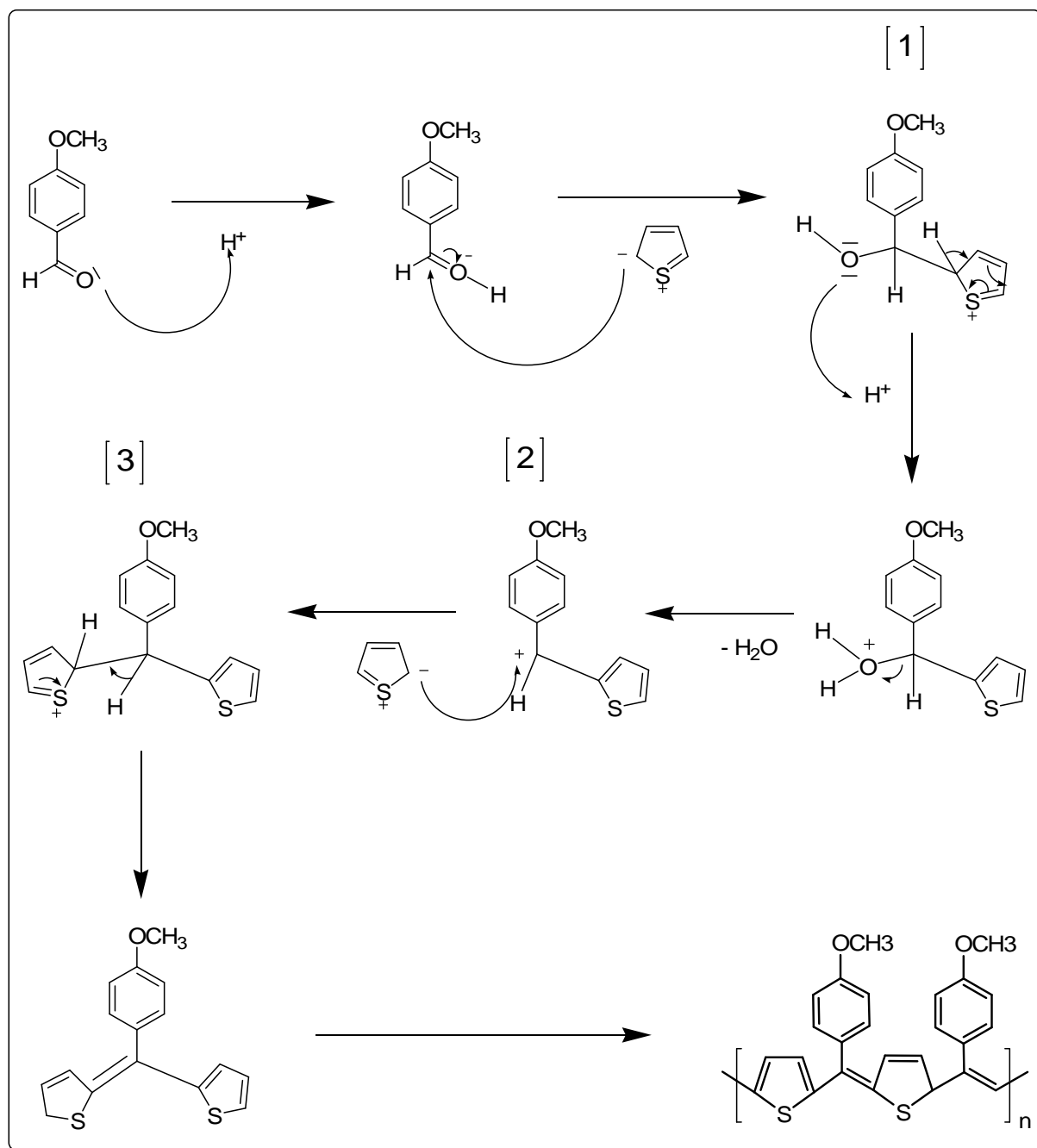


Schéma2: mécanisme réactionnel proposé de copolymérisation.



### II.3. Tests de solubilité

	Acétone	Méthanol	Dichloro méthane	Eau distillée
Copolymère	Soluble	Non soluble	soluble	Non soluble
Monomères	Soluble	soluble	soluble	Non soluble

Tableau 1 : Solubilité du copolymère et des monomères dans différents solvants.

### II.4. Synthèse du matériau composite PTMB/ZnO.

L'obtention du PTMB/ZnO à partir de l'utilisation de PTMB comme matrice et le ZnO comme renfort a fait l'objet de la stratégie suivante, cette dernière consiste à faire dissoudre le polymère dans le dichlorométhane et le faire doper par différentes quantités de ZnO.

Pour préparer des nanocomposites PTMB /ZnO, trois échantillons nanocomposites ont été préparés en utilisant des quantités différents de l'oxyde de Zinc(5%,10%,15% et 20% en poids par rapport au matrice copolymère) avec le PTMB. Tout d'abord on ajoute 50 ml de dichlorométhane au trois béchers qui contient des quantités identiques de PTMB afin de les dissoudre. Ensuite quantité adéquate de ZnO est ajoutée, le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. En fin de l'agitation le dichlorométhane est éliminé du mélange sous une température ambiante.

## III. Caractérisation des produits

### III.1. Caractérisation du PTMB

#### III.1.a. Caractérisation par RMN<sup>1</sup>H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton des polymères PTMB ont été enregistrés à une fréquence de 300 MHz dans le DMSO deutéré.

Les résultats obtenus révèlent que les protons  $\beta$  de thiophène résonnent sous la forme d'un doublet à 7.49 ppm ( $J= 4.11$  Hz). Les protons portés par les phényles résonnent sous la forme de deux doublets à 6.85 ppm ( $J= 7.15$  Hz) et 7.21 ppm ( $J= 7.35$  Hz) respectivement, enfin, les protons du groupement methoxy résonnent à 3.72 ppm (Figure 1).

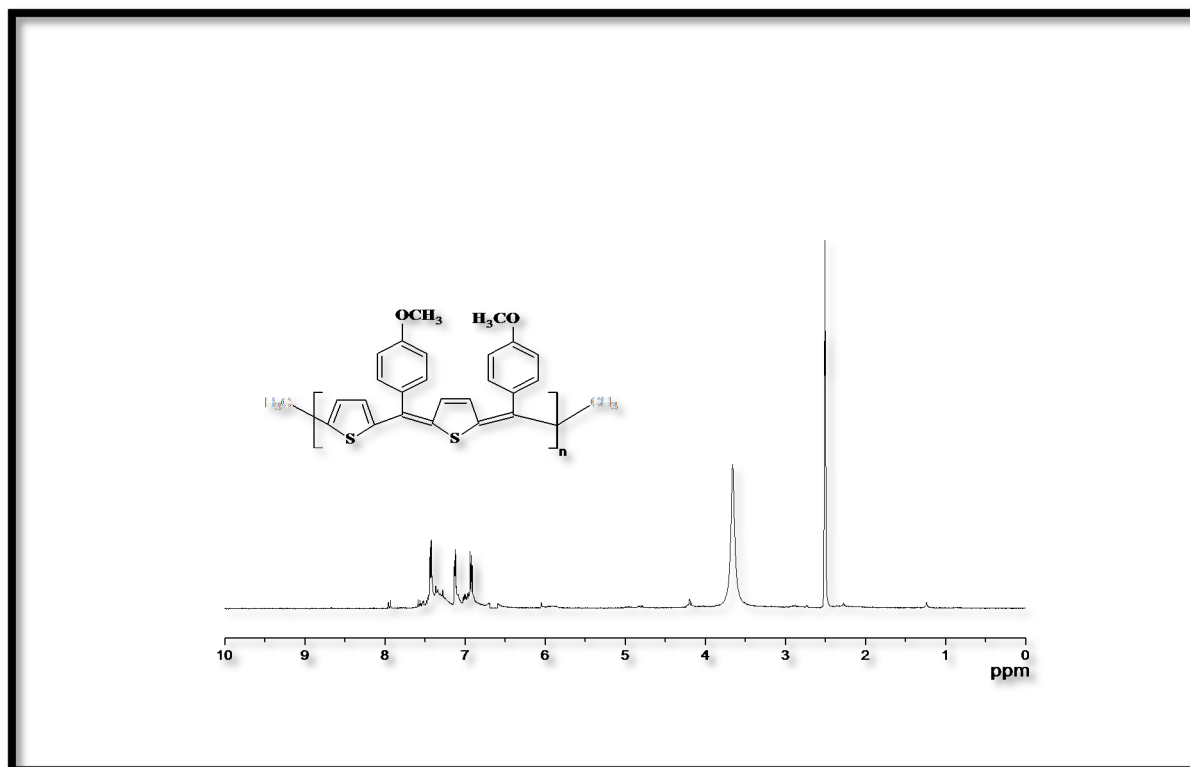


Figure 1 : Spectre RMN<sup>1</sup> H du PTMB.

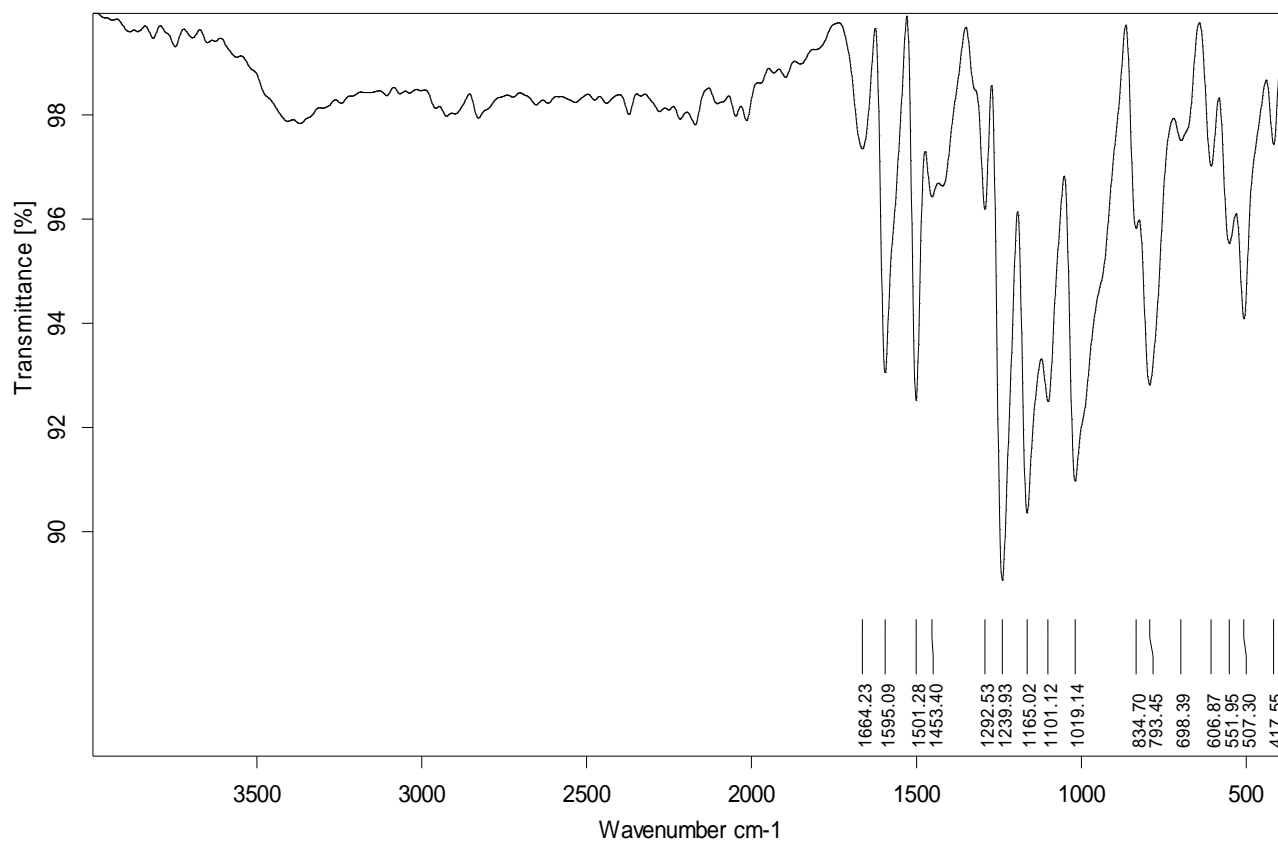
### III.1.b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR représenté dans la figure 2 montre les bandes caractéristiques suivantes:

- . Une bande de moyenne intensité à  $1174\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-O.
- . Une bande de moyenne intensité à  $2925\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-H.
- . Une vibration de déformation située à  $793\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation de la liaison C-S-C.
- . Une vibration de déformation hors du plan située à  $834.70\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation des liaisons C-H.
- . Une bande de moyenne intensité à  $1304\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-C.

. Une bande de moyenne intensité à  $1239\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-H

. Une bande de moyenne intensité à  $1596\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C=C.



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\Z1.0	Z1	Instrument type and / or accessory	01/12/2013
------------------------------------	----	------------------------------------	------------

Seite 1 von 1

Figure 2 : Spectre IR de PTMB en solution ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### III.1.c. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'analyse par UV-visible en solution de dichlorométhane a permis de doser la quantité de chromophore représenté par la double liaison détectée dans le PTMB (Figure 3).

A partir du spectre UV-visible, on constate l'apparition de trois bandes d'absorption:

- Une première bande située à 260 nm, qui correspond au chromophore C=C phénylique.
- Une deuxième bande située à 272 nm, correspondant à la transition  $\pi-\pi^*$  du hétérocycle.
- Une troisième bande située à 465 nm, qui correspond elle, à la transition  $\pi-\pi^*$  de la bande gap.

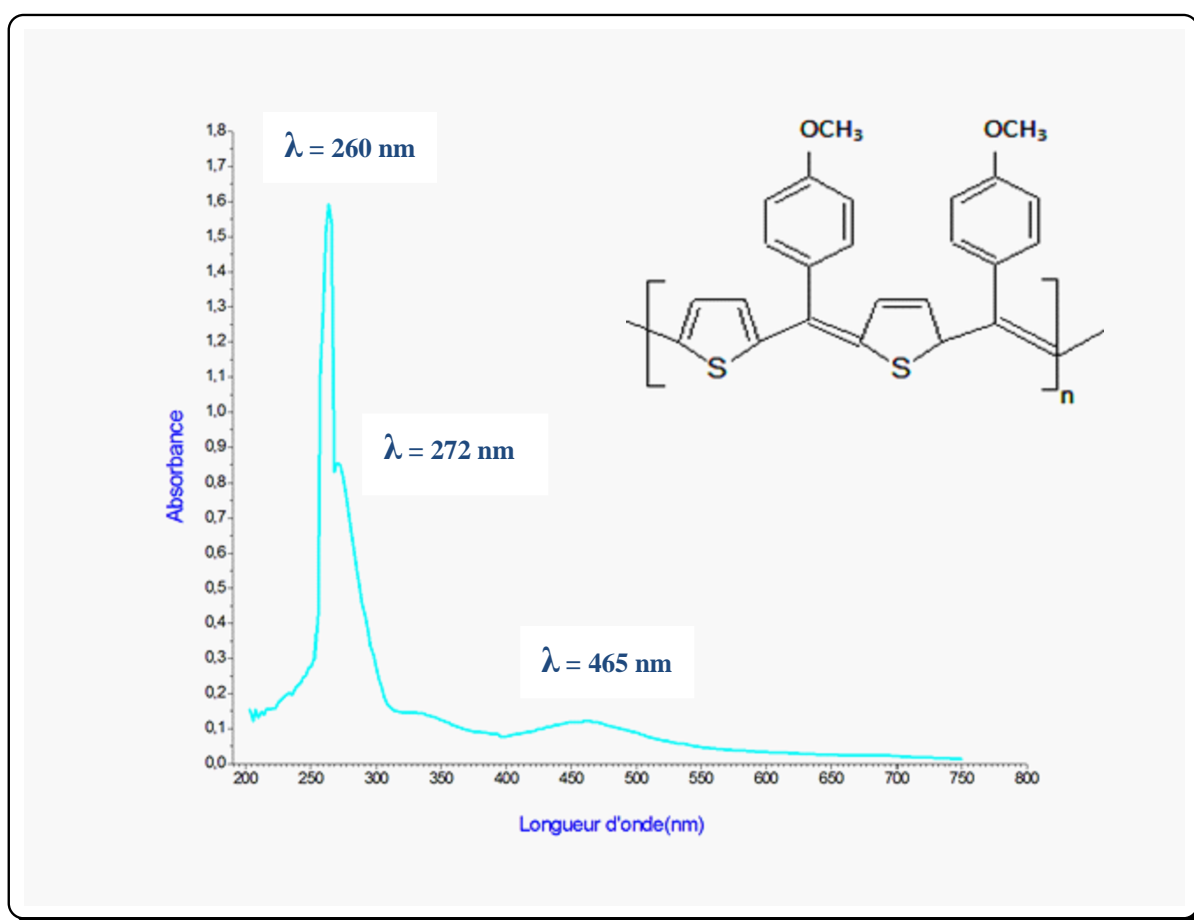


Figure 3 : Spectre UV-visible de PTMB en solution.

### III.1.d. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode consiste à enregistrer dans le temps la perte de masse du PTMB lorsque celui-ci est soumis à une température croissante. L'expérience est réalisée sous atmosphère inerte (He), et dans un intervalle de température de 80°C à 850°C avec une vitesse de montée de 10°C. min<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 4. Le graphique montre donc que le PTMB présente une certaine stabilité lorsque la température est inférieure à 270 °C. Au-delà de ce chiffre, il subit une première «Onset» de décomposition thermique.

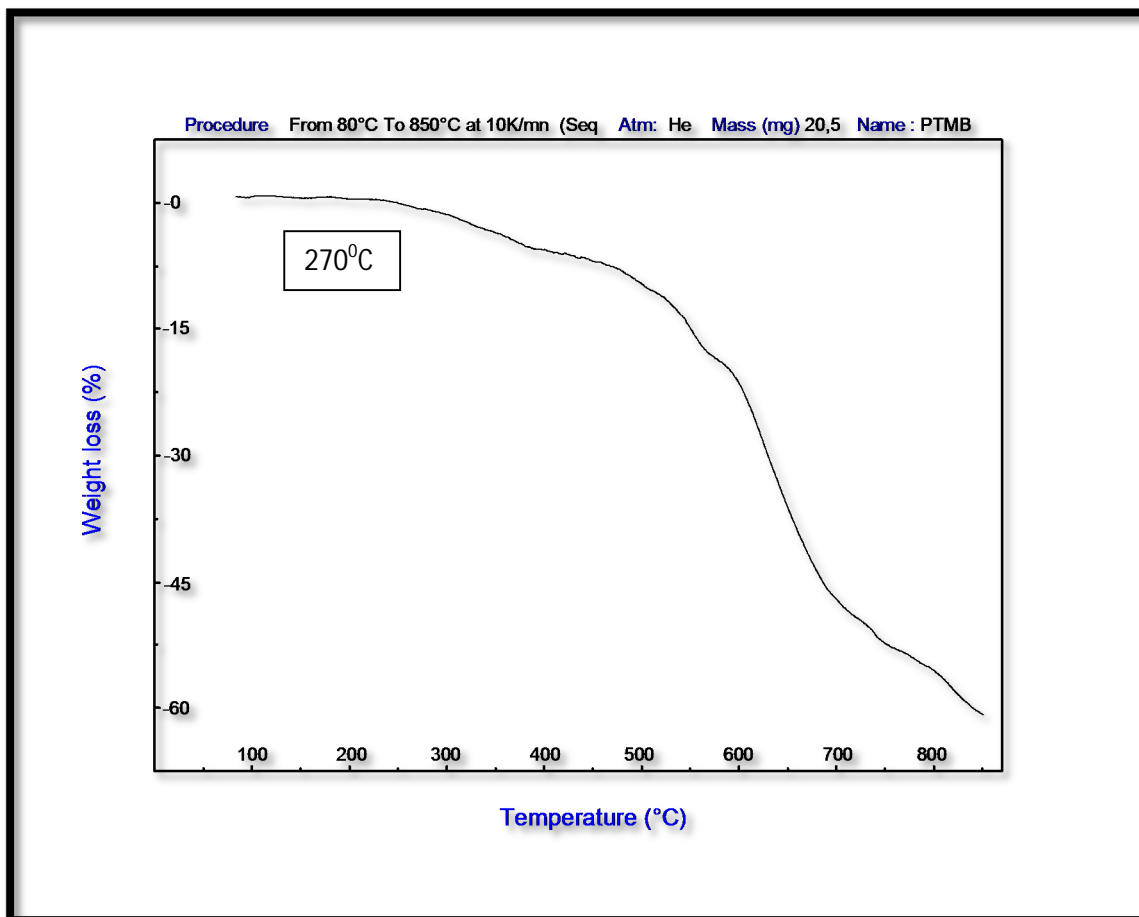
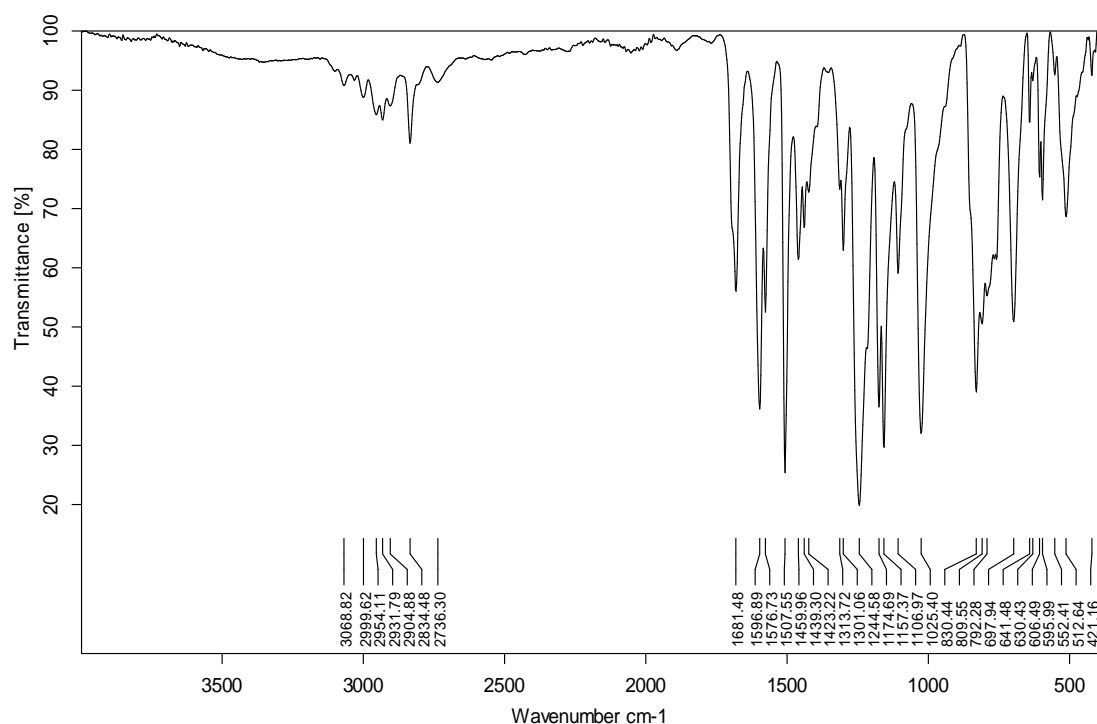


Figure 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de PTMB.

## III.2. Caractérisation du composite PTMB/ZnO

### III.2.a. caractérisation par spectroscopie infrarouge

On a enregistré sur ce spectre en plus de la présence des bandes caractéristiques au copolymère cité au-dessus, la présence d'une bande de faible intensité à  $421\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison ZnO ce qui indique sa présence avec le polymère. La présence des pics localisés entre  $2000$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  peut être due au différent réactif utilisé pour synthétiser le ZnO.



C:\OPUS_7.2.139.1294\MEAS\1.312	PTMB/ZnO	FT-IR/LCF/Université d'Oran-1	20/06/2019
---------------------------------	----------	-------------------------------	------------

**Figure 5: Spectre IR de PTMB/ZnO (15%)**

### III.2.b. Mesure de la conduction électrique

Pour mesurer la conductivité électrique du polymère et de nanocomposite PTMB/ZnO, nous avons réalisé un dépôt sur couche mince selon la méthode du « spincoating ». Cette méthode consiste à dissoudre le matériau dans le dichlorométhane puis déposer la solution sur des substrats nettoyés au préalable dans un bain ultrasonique avec un mélange de solvants. Le film obtenu est séché à température ambiante puis chauffé à 70°C pour éliminer les éventuelles traces d'eau et de solvant.

La mesure de la conductivité est ensuite réalisée avec la technique des quatre pointes. La valeur obtenue est de l'ordre de  $\sigma = 0.01325 \Omega \text{ cm}^{-1}$  pour le PTMB et de  $\sigma = 0.1578 \Omega \text{ cm}^{-1}$  pour le nanocomposite PTMB/ZnO (15%).

Paramètres	Résultats
Délai	0.100 S
N <sup>br</sup> de Mesures	1000 (Times)
Mobilité	1.215E+3 (Cm <sup>2</sup> /Vs)
Résistivité	5.364 E+6 ( $\Omega$ cm)
Conductivité	0.01325 ( $\Omega$ cm <sup>-1</sup> )

Tableau 2: Conductivité électrique du PTMB.

Paramètres	Résultats
Délai	0.100 S
N <sup>br</sup> de Mesures	1000 (Times)
Mobilité	1.365 E+3 (Cm <sup>2</sup> /Vs)
Résistivité	4.254 E-8 ( $\Omega$ cm)
Conductivité	0.1578 ( $\Omega$ cm <sup>-1</sup> )

Tableau 3: Conductivité électrique de nanocomposite PTMB/ZnO (15%)

A decorative border of black, swirling floral and vine motifs frames the page. The design is symmetrical and intricate, with small leaves and circular flourishes. The background features a faint, light gray diamond-shaped grid pattern.

*CONCLUSION*

*GÉNÉRALE*



## Conclusion générale

- La stratégie de synthèse mise en place a permis l'obtention de polymère désiré.
- L'insertion du para-methoxobenzaldehyde dans la formation du copolymère a permis de:
  - Améliorer la solubilité de matériau.
  - Préserver la conjugaison au long de squelette de PTMB.
- Les Resultats de la RMN<sup>1</sup>H, IR et UV-visible ont confirmée l'obtention du copolymère.
- Les propriétés thermiques du copolymère ont été mises en examen via une analyse thermogravimétrique « température de dégradation 270 °C ».
- L'insertion du ZnO au sein du copolymère a été confirmée par les résultats d'IR.
- L'insertion de ZnO dans la matrice PTMB a permis d'améliorer la conductivité électrique de nanocomposite.

A decorative border of black, swirling floral and vine motifs surrounds the central text. The border is composed of elegant, flowing lines that form loops and curls, with small, dark, teardrop-shaped leaves interspersed throughout. The overall style is reminiscent of classic Art Nouveau or Victorian-era decorative arts.

*Partie*

*Expérimentale*

### **I. Techniques d'analyses**

Pour la caractérisation des produits obtenus, nous avons utilisé les techniques de caractérisations usuelles telles que la RMN<sup>1</sup>H, FTIR, UV-visible et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

#### **I.1 Résonance magnétique nucléaire**

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER (1H 300 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages J sont exprimées en Hz.

#### **I.2 Spectroscopie Infrarouge (IR-FT)**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la région 400-4000 cm<sup>-1</sup> avec un spectromètre à transformée de Fourier IFS 66.

#### **I.3 Spectroscopie UV-visible**

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés sur un spectromètre UV OPTIZEN 2120UV. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

#### **I.4 Analyses thermiques**

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec un appareil LabsysEvoSetaram sous atmosphère d'Argon avec chauffage de 10°C/min entre 50 et 820°C.

#### **I.5 Conduction électrique**

La conductivité électrique des copolymères a été réalisée par un la méthode de quatre points en utilisant un ECOPIA HALL EFFECT, HMS-3000 VER 3.51.5

##### **I.5.1 Principe**

La méthode 4 pointes (à bien distinguer de la méthode de Van der Pauw) est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner.

Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3.

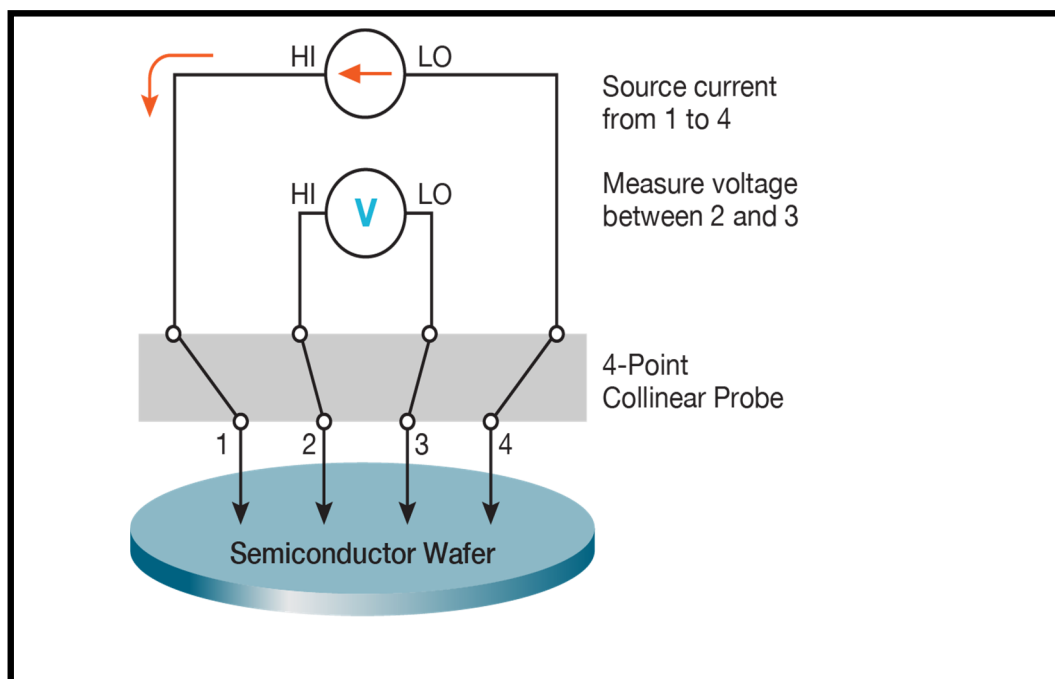


Schéma 1: principe de mesure de résistivité électrique par la méthode des 4 points

## II. Purification des produits utilisés

### II.1 Thiophène

Il s'agit de purifier le thiophène disponible dans le commerce par une simple distillation, le produit de départ est de couleur brune et il nécessite une double protection, il doit être conservé à froid (environ 4°C) et à l'abri de la lumière. La distillation s'opère de façon progressive : il convient d'augmenter lentement la température de façon à ne vaporiser que le pyrrole et à ne pas sécher complètement le contenu du ballon.

### II.2 MethoxyBenzaldehyde

Le 4-methoxybenzaldehyde est utilisé sans d'avantage de purification. Les solvants sont purifiés selon les méthodes classiques.

## III. Synthèse de PTMB

La synthèse du poly{(2,5-diyl thiophène) [4-methoxybenzilidène]} se fait en solution selon les étapes suivante :

Dans un ballon en mélange Une quantité équimolaire des deux monomères (thiophène, 4 methoxybenzaldehyde), une quantité de  $H_2SO_4$  est ajoutée au mélange, le tout est laissés sous agitation pendant 4 heures.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

---

A la fin de la réaction, la solution est additionnée goutte à goutte de du méthanol pour faire précipiter le polymère.

### **IV. Les produits utilisés**

1. Le thiophène distillé utilisé au cours de cette expérience est fournis par Fluka AG, CH-9470 Buchs selon les caractéristiques suivantes

Formule brute	$C_4H_4S$
Masse moléculaire	84,14 g/mol
Pureté	98%
Densité	1,062 g/cm
Température de distillation	60°C

Tableau 1:Caractéristiques physico-chimiques du Thiophène utilisé.

2. Le méthoxybenzaldéhyde utilisé au cours de cette expérience est fournis par Schuchardt selon les caractéristiques suivantes

Formule brute	$C_8H_8O_2$
Masse moléculaire	136,15 g/mol
Pureté	99%
Densité	1,122- 1,123 g/cm

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimique du méthoxybenzaldéhyde utilisé.

3. Le dichloro méthane utilisé dans cette expérience est fournis par Honeywell selon les caractéristiques suivantes:

Formule brute	$CH_2Cl_2$
Masse moléculaire	84,93 g/mol
Pureté	99,9%
Densité	1,32- 1,33 g/cm
Point d'ébullition	39-41 °C
Point de fusion	-97 °C

Tableau 3: Caractéristique physico-chimique de dichlorométhane utilisé.

## **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

---

4. Le méthanol utilisé dans cette expérience est fournis par SIGMA\_ALDRICH selon les caractéristiques suivantes

Formule brute	CH <sub>4</sub> O
Masse moléculaire	32,04 g /mol
Pureté	99,7%
Densité	0,791 g/cm <sup>3</sup> à 25°C 0,791-0,793 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Point d'ébullition	64,7 °C
Point de fusion	-98 °C

Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques du méthanol utilisé.

5. L'acide sulfurique utilisé dans cette expérience est fournis par ORGANICS selon les caractéristiques suivantes

Formule brute	H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S
Masse moléculaire	98,07 g/mol
Pureté	96-98%
Densité	1,84 g/cm <sup>3</sup>

Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques de l'acide sulfurique.

6. L'oxyde de zinc utilisé dans cette expérience est fourni par SEPTODONT.

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى الحصول على مادة مركبة أساسها مصفوفة بوليمير شبه ناقلة للإلكترونات، و تحديد خصائصها. و قد تم إعداد هذه المصفوفة بواسطة محفز حمضي من نوع حمض برونشتند. حيث تمت بلمرة الثيوفين مع شبه البنزالدهيد عن طريق التكاثر للحصول على المادة المرغوبة.

من خلال هذه الدراسة ، قمنا بتكييف استراتيجيات سهلة لتوليف المواد المركبة مع مصفوفة بوليمر مترافق مع خواص كهربائية ملحوظة باستخدام أكسيد معدني كمنشط ، مما أتاح لنا الجمع بين خصائص البوليمر وخواص الأكسيد المعدني. و قد مكنت طرق تحديد الخصائص البنيوية ( الرنين المغناطيسي النووي، الأشعة تحت الحمراء)، البصرية ( الأشعة المرئية فوق البنفسجية)، الناقلة للكهرباء (طريقة أربع نقاط) و الحرارية (التحليل الكمي الحراري) من تحديد المنتجات التي تم الحصول عليها والتركيز على خصائصها المختلفة (الحرارية و الناقلة للكهرباء). سمحت لنا الإستراتيجية الموضوعة خلال هذا العمل بتوليف المادة المرغوبة بخصائص كهربائية واعدة. وأظهرت هذه النتائج المتحصل عليها مزايا المنشطات لتحسين خصائص البوليمرات.

## بحث

بوليمرات شبه ناقلة ، فجوة منخفضة ، بوليمرات مترافقة ، تكاثف ، بوليمرات موصلة ، بوليمرات مخدرة، مواد عضوية موصلة.

## Résumé

Le présent travail est consacré à la synthèse et caractérisation d'un matériau composite à base d'une matrice polymère semi-conducteur, ce dernier a été élaboré par l'emploi d'un catalyseur acide de Bronsted, la polycondensation du thiophène avec le para-methoxybenzaldehyde a permis d'obtenir le matériau souhaité.

A travers cette étude nous avons adapté une stratégie facile à la synthèse de matériau composite avec une matrice polymère conjugué avec des propriétés conductrices remarquables en utilisant un oxyde métallique comme dopant, ce qui nous a permis de combiner entre les propriétés du polymère et celle de l'oxyde métallique.

Des méthodes de caractérisations structurales (RMN<sup>1</sup>H et IR), optiques (UV-visible), thermiques (ATG) et conductrices (Méthode 4 pointes) ont permis d'identifier les produit obtenus et de maitre le point sur leurs différents propriétés (conductrices et thermiques).

La stratégie mis en place au cours de ce travail nous a permis de synthétisé le matériau souhaité avec d des propriétés optique promettant. Ces résultats obtenus ont montré les avantages de dopage pour l'amélioration des propriétés des polymères.

## Mots clés

Polymères semi-conducteurs, Faible gap, Polymères conjugués, Polycondensation, Polymères conducteurs, Polymères dopés, Matériaux organiques conducteurs, Polymères pour photovoltaïques.

## Abstract

The present work is devoted to the synthesis and characterization of a composite material based on a semiconducting polymer matrix, the latter was elaborated by the use of a Bronsted acid catalyst, the polycondensation of thiophene with the para-methoxybenzaldehyde provided the desired material.

Through this study we adapted an easy strategy to the synthesis of composite material with a conjugated polymer matrix with remarkable conductive properties using a metaloxide as a dopant, which allowed us to combine between the properties of the polymer and that of the metaloxide.

The strategy put in place during this work allowed us to synthesize the desired material with promising conductive properties. These results obtained showed the advantages of doping for the improvement of polymer properties.

## Keywords

Semiconductor Polymers, Low Gap, Conjugated Polymers, Polycondensation, Conductive Polymers, Doped Polymers, Conductive Organic Materials, Polymers for photovoltaic.