



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

## UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

ANNEXE SOUGUEUR

### MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

Mr. GHRIB BOUALEM  
Mlle. BENNOTHMANE FATIMA  
Mlle. TAHRI AICHA RANIA

### THÈME

Influence de la nature de l'anion dopant d'un liquide ionique sur les  
Propriétés électriques et diélectriques du polystyrène

*Soutenue publiquement le :*

*21 / 10 /2021 devant le Jury composé de:*

Nom et prénoms	Grade	Qualité
KADARI Ahmed	Professeur	Président
CHOUGUI Abdelkader	M.C.A	Examinateur 1
BADAOUI Mohamed	M.C.A	Examinateur 2
BENABDELLAH Abdelkader	M.C.A	Promoteur

PROMOTION 2020 /2021

# *Remerciements*

*Tous d'abord, nous remercions dieu tout puissant de nous  
avoir*

*donné la santé, le courage et la volonté pour achever notre  
travail*

*Nous soucions particulièrement a remercié notre encadreur*

*DR*

*.BEN ABDEL LAH d'avoir accepté de diriger ce  
travail*

*, qui nous a suivi pendant cette période*

*Tous nos remerciements aussi a*

*qui ont lieu voulu accepté de participer à l'évaluation de notre  
travail*

*Nous exprimons également notre gratitude à notre directeur*

*MS. JAKSDAN*

*Nous adressons nos remerciements également à tous les  
membres et toutes l'équipes de le laboratoire de synthèse et  
catalyse (université de Tiaret)*

*Nous remercions, toutes les enseignants de département de  
chimie de l'annexe Sougueur et tous les personnes qui nous a  
encouragés et soutenu de près ou de loin durant la réalisation  
de*

*ce travail*

*MERCI À TOUS*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A ma mère et mon père que Dieu les protégés*

*A Mes chers frères Bouharket , Ben Aissa ,  
Allal , Belgundouz , mekki*

*A mes chères sœur Rima , Souda , Maroua ,  
Asmaa*

*A tous ceux qui sont proche de mon cœur et dont je n'ai pas cité  
le nom*

*Et bien sûr à mes chères collègues*

*GHRIB Boualem*



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A la mémoire de ma mère que Dieu l'accueille dans son  
vaste paradis*

*A mon cher père qui a travaillé si dur pour moi que dieu le  
bénisse*

*A Mes chers frères Djeloul, yacine*

*A mes chères sœur Khaira Souhila,  
Mesaouda, Sihame Asmaa, Amina,  
Soulef*

*A ma deuxième mère que Dieu la protégé*

*A tous ceux qui sont proche de mon cœur et dont je n'ai pas cité  
le nom*

*Et bien sûr à mes chère collègues.*

*Fatima*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à*

*La source inépuisable de tendresse à celui qui m'a élevé et  
illuminé mon chemin, plus précieux qui existe ma chère **mère**  
que Dieu sauve -la*

*A mon cher **père** qui a travaillé si dur pour moi que dieu le  
bénisse*

*A ma chère **grande mère** qui ma soutenu par ses prières  
tout au long de mon parcours universitaire*

*A ceux qui portent dans leurs yeux les souvenir de mon enfance  
mes chères sœur **sara , hajer , imen , meriem***

*A mes chers frères **yassine, abd el ilah***

*A les petits **yasser , amani , réda***

*A mon chère , l'homme de ma vie , qui ma toujours soutenu dans  
les moment de découragement*

*A mes chers collègues*

**RANIA**

# SOMMAIRE

Remerciement

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction général ..... 1

## CHAPITRE I : Généralité sur le polystyrène.

I.1 Introduction..... 4

I.2 Généralité sur le polystyrène ..... 4

I.2.1 Historique ..... 5

I.2.2 Structure chimique du monomère ..... 5

I.3 Polymérisation de styrène ..... 6

I.3.1 Polymérisation radicalaire ..... 6

I.3.1.a Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène ..... 8

I.3.2 Polymérisation hétérogène du styrène..... 9

I.3.3 Copolymérisation du styrène ..... 10

I.4 Les différents types de polystyrènes ..... 11

I.5 Les propriétés de polystyrène ..... 13

I.5.1 Les propriétés physico-chimiques ..... 13

I.5.2 Les propriétés thermiques ..... 14

I.5.3 Les propriétés mécaniques ..... 14

I.5.4 Les propriétés viscoélastiques linéaires ..... 14

I.6 Méthodes de synthèse du polystyrène..... 14

I.6.1 Synthèse par voie chimique..... 14

I.6.2 Synthèse par voie électrochimique..... 15

I.7 Domaines d'applications de polystyrène ..... 16

I.8 Références bibliographiques ..... 17

## CHAPITRE II: Influence des dopants sur le polystyrène.

II.1 Introduction ..... 20

II.2 Conduction dans les polymères semi-conducteurs ..... 20

II.2.1 Dopage de type N..... 20

II.2.2 Dopage de type P ..... 21

II.3 Technologie du dopage dans la micro-électronique .....	22
II.3.1 Dopage par diffusion.....	22
II.3.2 Dopage par implantation ionique.....	22
II.3.3 Dopage par transmutation .....	22
II.3.4 Dopage par technique laser .....	23
II.4 Dopage par une nouvelle classe des sels organiques (ioniques liquides).....	23
II.4.1 Historiques des liquides ioniques.....	23
II.4.2 Structure des liquides ioniques .....	24
II.4.3 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	24
II.4.4 Polymérisation du polystyrène en milieu liquide ionique.....	26
II.4.4.1 Polymérisation radicalaire .....	26
II.4.4.2 Polymérisation ionique.....	27
II.4.4.3 Polymérisation à ouverture de cycle.....	27
II.4.4.4 Polymérisation électrochimique .....	28
II.4.4.5 Polymérisation catalysée par les métaux de transitions .....	29
II.4.5 Applications des liquides ioniques dans le système polystyrènes .....	30
II.5 Conclusion .....	32
II.6 Références bibliographiques.....	33

### CHAPITRE III: **Partie expérimentale & Résultats et discussions.**

III.1 Introduction .....	39
III.2 Produits et matériels utilisés.....	39
III.2.1 Produits et réactifs .....	39
III.2.2 Liquide ionique synthétisé.....	40
III.2.3 Matériels utilisés en synthèse et dopage du polystyrène .....	40
III.2.4 Matériels utilisé dans la caractérisation du Polystyrène .....	40
III.3 Mode opératoire .....	41
III.3.1 Purification du styrène .....	41
III.3.2 Polymérisation de polystyrène.....	41
III.3.3 Dopage du Polystyrène par le liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ .....	42
III.4 Résultats et discussions .....	42
III.4.1 Etude des propriétés diélectriques du polystyrène pur (non dopé).....	43

III.4.1.1 L'évolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences.....	43
III.4.1.2 L'évolution de la Permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences .....	44
III.4.1.3 L'évolution de la Perte diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences .....	45
III.5 Etude des propriétés diélectriques du polystyrène dopé par liquide ionique méthylène bis-méthyl imidazolium $[M(CH_2) IM^{2+}][2I]$ .....	46
III.5.1 L'évolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences .....	46
III.5.2 L'évolution de la Permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences .....	47
III.5.3 L'évolution de la Perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences .....	49
III.6 Conclusion.....	51
III.7 Références bibliographiques .....	52
Conclusion général.....	53

## Liste des figures

---

### Liste des figures

<b>Fig I.1.</b> La formule générale du polystyrène .....	04
<b>Fig I.2.</b> Polystyrène syndiotactique.....	05
<b>Fig I.3.</b> Polystyrène atactique .....	05
<b>Fig I.4.</b> la structure chimique du styrène .....	06
<b>Fig I.5.</b> Les différentes voies de polymérisation du styrène .....	06
<b>Fig I.6.</b> Polymérisation de styrène.....	07
<b>Fig I.7.</b> Schéma général d'une polymérisation radicalaire.....	07
<b>Fig I.8.</b> la réaction d'initiation.....	08
<b>Fig I.9.</b> la réaction de propagation.....	08
<b>Fig I.10.</b> Les deux types de réaction de Terminaison.....	09
<b>Fig I.11.</b> Structure des copolymères du PS.....	10
<b>Fig I.12.</b> Poly [styrène-Co-(p-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl) styrène.....	11
<b>Fig I.13.</b> Hips (Polystyrène résistant aux chocs) granulés.....	12
<b>Fig I.14.</b> Polystyrène expansé blanc destinées un matériau utilisé à la fois dans le bâtiment, l'agroalimentaire et la logistique.....	13
<b>Fig I.15 :</b> Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	16
<b>Fig II.1.</b> Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs .....	20
<b>Fig II.2.</b> Dopage de type n.....	21
<b>Fig II.3.</b> Dopage de type p.....	21
<b>Fig II.4.</b> Structure des cations des liquides ioniques les plus courants .....	24
<b>Fig.II.5.</b> copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd.....	29
<b>Fig.II.6.</b> Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie .....	31
<b>Fig.III.1.</b> Mécanisme réactionnel de polymérisation de polystyrène .....	42
<b>Fig.III.1.a :</b> Variation de la conductivité électrique ( $Log\sigma$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur .....	43

## *Liste des figures*

---

<b>Fig.III.2.a</b> : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur .....	44
<b>Fig.III.3.a</b> : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur .....	45
<b>Fig.III.1.b</b> : Variation de la conductivité électrique ( ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ .....	46
<b>Fig.III.2.b</b> : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ .....	48
<b>Fig.III.3.b</b> : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ .....	49

## *Liste des tableaux*

---

### *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Les tacticités de polystyrène.....	11
<b>Tableau I.2.</b> Propriétés physico-chimiques du polystyrène .....	13
<b>Tableau III.1.</b> Produits et réactifs .....	39

# Liste des symboles et des abréviations

---

## *Liste des abréviations et des symboles*

<b>ABS</b>	L'acrylobutadiène styrène
<b>AIBN</b>	Azobisisobutyronitrile
<b>ASA</b>	L'acrylonitrile styrène acrylate
<b>ATRP</b>	Polymérisation Radicalaire par Transfert d'atome
<b>BDMIM</b>	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
<b>BF<sub>4</sub></b>	Tetrafluoroborate
<b>BMIM</b>	1-Butyl-3-methylimidazolium
<b>BMP</b>	1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium
<b>C6Pyr</b>	1-hexylpyridinium
<b>COV</b>	Composés organiques volatils
<b>DSC</b>	calorimétrie différentielle à balayage
<b>DT</b>	Transfert dégénératif
<b>RAFT</b>	Transfert de chaîne par fragmentation par addition réversible
<b>NMP</b>	Polymérisation à médiation par le nitroxyde
<b>E<sub>f</sub></b>	L'énergie de fermi
<b>EMIM<sup>+</sup></b>	1-éthyl-3-méthylimidazolium
<b>LIs</b>	Liquides ioniques
<b>MAO</b>	méthylaluminoxane
<b>mSMA</b>	La polystyrène-anhydride maléique modifié
<b>NTf<sub>2</sub></b>	trifluorométhanesulfonyl
<b>PCR</b>	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
<b>PEDOT</b>	Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)
<b>PF<sub>6</sub></b>	Hexafluorophosphate
<b>PFPT</b>	Poly (3- (4-fluorophényl) thiophène)
<b>PILs</b>	Protic Ionic liquids
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle

## Liste des symboles et des abréviations

---

<b>PPA</b>	Poly (phényl-acétylène)
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PS -s</b>	Syndiotactique
<b>PS-a</b>	Atactique
<b>PSE</b>	Polystyrène expansé
<b>ROP</b>	Polymérisation par ouverture de cycle
<b>RTIL</b>	Room température ionique liquide
<b>SB</b>	Le polystyrène choc
<b>SFRP</b>	stable polymérisation radicalaire
<b>St</b>	Styrène
<b>TF2N</b>	trifluorométhylimide
<b>TFSA</b>	Trifluorométhanesulfonylamide
$\eta$	viscosité
$\rho$	Densité
$\epsilon'$	La partie réelle de la constante diélectrique
$\epsilon''$	La partie imaginaire correspond la perte diélectrique
$\epsilon^*$	Permittivité complexe
$\epsilon_2$	Permittivité relative imaginaire
$\epsilon_1$	Permittivité relative réelle
<b><i>T<sub>f</sub></i></b>	Températures du fusion

# ***Introduction générale***

## Introduction générale

---

Les matériaux polymères synthétiques, appelés plus communément « plastiques », sont largement présents dans de très nombreux domaines d'applications, en raison de leur compétitivité sur les plans fonctionnels (large gamme de propriétés) et économique [1-4]. L'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique a augmenté intensivement ces dernières années à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi [5-8]. La grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination.

Le polystyrène est un polymère amorphe largement utilisé dans l'industrie des condensateurs avec une température de transition vitreuse ( $T_g=100^\circ\text{C}$ ) [9]. De nombreuses utilisations du polystyrène ont été explorées, mais le principal débouché reste l'emballage, l'isolation thermique, les récipients pour boissons et les appareils électroniques [10-11].

Quelques dérivés de polystyrène [sulfonate de polystyrène (PSS)/poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (PDDA)] sont cassants et ne se dissolvent que difficilement dans l'eau et d'autres solvants en raison de la forte densité de liaisons ioniques [12]. Seule la plastification par des sels inorganiques a été rapportée.

La plastification analogue par des sels organiques, en particulier des liquides ioniques (RTLIs) a été étudié. Les (RTLIs), composés d'un gros cation organique et d'un plus petit anion inorganique, sont des sels qui fondent près ou en dessous de la température ambiante. Les (RTLIs) soignés offrent une bonne stabilité chimique et thermique, une fenêtre électrochimique large de [13], une haute ionisation conductivité [14], ininflammabilité [15], pression de vapeur négligeable [16], et qualité du solvant facilement ajustable [17].

Les liquides ioniques dicationiques (LIsD) ont été largement utilisés pour l'estérification et la préparation de carbonate cyclique en raison de leur activité catalytique élevée [18,19]. La bonne stabilité thermique des (LIsD) et propriétés électriques par rapport aux liquides ioniques monocationiques conventionnels le rend plus adapté à la polycondensation en fusion à haute température et utilisé comme dopants dans les polymères synthétiques [20]. En outre, il existe de multiples sites électrophiles sur la chaîne alkyle du cation, ce qui peut faciliter l'activation efficace des matériaux organique surtout les plastique a cause de leurs grande résistivité électrique.

Dans ce mémoire, un liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\Gamma^-]$  sera utilisé comme agent dopant dans le polystyrène pour amélioré leurs performances dans les propriétés électriques et diélectriques par spectroscopie d'impédance en fonction de la température à différentes fréquences.

## Introduction générale

---

Pour cela le travail du mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre comporte des généralités et des rappels sur les notions fondamentales du polystyrène et ses propriétés diélectriques, dans le deuxième chapitre, une étude de l'influence des liquides ioniques sur les systèmes polymères ont été exposées. Le troisième chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée à la technique de la purification du monomère styrène et leurs polymérisations et dopage en présence d'un liquide ionique dicationique (méthylène bis-méthyle imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ ). La deuxième est attribuée à la discussion des différents résultats des mesures diélectriques obtenus. On résumera l'ensemble des résultats importants obtenus dans cette étude avec une conclusion générale.

### Références Bibliographiques

- [1]. V.Gaikwad, A.Ghose, S.Cholake, A. Rawal, M. Iwato, and V.Sahajwalla, « Transformation of E-Waste Plastics into Sustainable Filaments for 3D Printing», *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11 (2018) 14432–14440.
- [2]. Yi Jiang, Albert J. J. Woortman, Gert O. R. Alberda van Ekenstein, Dejan M. Petrović and Katja Loos, « Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters Using 2,5-Bis(hydroxymethyl) furan as the Building Block », *Biomacromolecules* 15(2014) 2482–2493.
- [3]. Y.Huayi, M.Xuhui, T.Diyong, X. Wei, X. Luru, Z.Hua, W.Dihua and D.R. Sadoway, « Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis», *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013)1538-1545.
- [4]. L.Feng, W.Zhu, Ch.Li, G.Guan, D.Zhang, Y.Xiao and L.Zheng, «A high-molecular-weight and high-Tg poly(ester carbonate) partially based on isosorbide: synthesis and structure–property relationships», *Polym. Chem.*, 6 (2015) 633-642.
- [5]. Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag, 1<sup>ère</sup> édition., (2005) 723.
- [6]. James E. Mark, *Physical Properties of Polymer Handbook*, Springer, , 2<sup>ème</sup> édition, (2007) 294-1076.
- [7]. Leslie Howard Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Hoboken, New Jersey, Wiley,75 (2006) 845
- [8]. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 90<sup>ème</sup> édition, (2009) 2804.
- [9]. LINA S. ABDALLAH AND A. M. ZIHLIF, « Effect of Grain Size on the AC Electrical Properties of Kaolinite/Polystyrene Composites », *Journal of THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS*, 23( 2010) 779-793.
- [10]. Benhui Fan, Yu Liu, Delong He \* and Jinbo Bai, « Influences of Thermal Treatment on the Dielectric Performances of Polystyrene Composites Reinforced by Graphene Nanoplatelets », *materials*, 10 (2017) 838-847.
- [11]. S. Abd El Mongy, « Preparation and Spectroscopic Studies of Rhodamine 6G Doped Polystyrene », *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(2009) 1954-1963.
- [12]. Nom et abréviation selon la norme EN ISO 1043-1, *Plastiques - Symboles et termes abrégés - Partie 1 : polymères de base et leurs caractéristiques spéciales*.
- [13]. M. Zhang, W. Lai, L. Su, Y. Lin and G. Wu, *Polymer Chemistry*, 2019, 10, 3380-3389.

## Introduction générale

---

- [14]. Y. S. Eo, H.-W. Rhee and S. Shin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 37, 42-46.
- [15]. W. Zhu, X. Huang, C. Li, Y. Xiao, D. Zhang and G. Guan, *Polymer International*, 2011, 60, 1060-1067
- [16]. W. Qian, X. Ma, L. Liu, L. Deng, Q. Su, R. Bai, Z. Zhang, H. Gou, L. Dong, W. Cheng and F. Xu, *Green Chemistry*, 2020, 22, 5357-5368
- [17]. J. Sun, W. Cheng, Z. Yang, J. Wang, T. Xu, J. Xin and S. Zhang, *Green Chemistry*, 2014, 16
- [18]. G.-W. Yang, Y.-Y. Zhang, R. Xie and G.-P. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142, 12245-12255
- [19]. D. Zhao, M. Liu, J. Zhang, J. Li and P. Ren, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221, 99-104
- [20]. M. Liu, L. Liang, T. Liang, X. Lin, L. Shi, F. Wang and J. Sun, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 408, 242-249.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur le polystyrène**

# Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

## I.1 Introduction :

Le PS est un composé aromatique thermoplastique et amorphe à squelette aliphatique. Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbonés, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone [1]. Son monomère est le styrène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ). Qui est le monomère principal des polymères styréniques [2,3] préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène, lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène [4,5]. Le PS est se présente sous deux formes selon le positionnement des groupes phényles : la forme syndiotactique, dans laquelle les groupes phényles se situent alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne et la forme atactique, dans laquelle les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne [6]. Dans ce chapitre on va étudier en générale le polystyrène (PS).

## I.2 Généralité sur le polystyrène :

Dans la structure générale de polystyrène, on a une successivité d'un cycle aromatique liée avec une chaîne carbonique ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-$ ) comme montré dans la figure I.1.

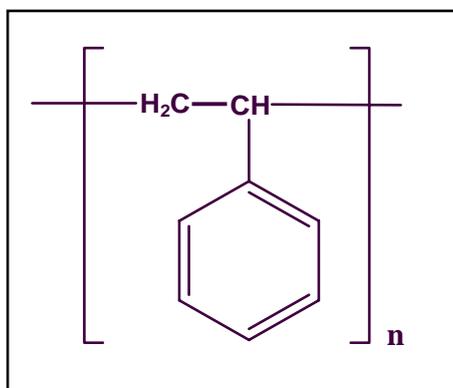


Figure I. 1: La formule générale du polystyrène [6]

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

Les deux formes du polystyrène ont été représentées dans les figures (I.2 et I.3)

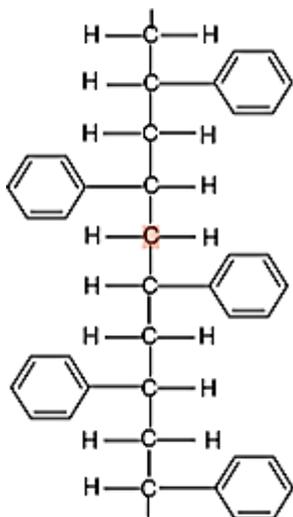


Figure I. 2: Polystyrène syndiotactique [6]

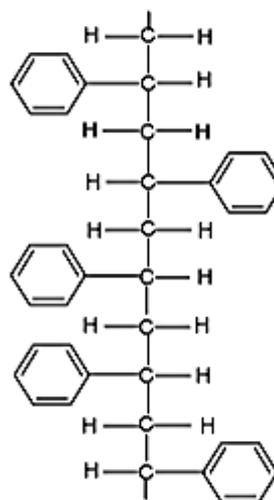


Figure I. 3: Polystyrène atactique [6]

### I.2.1 Historique

La découverte du polystyrène remonte à 1839, en effet, un pharmacien Allemand, Eduard Simon [7, 8], constata que le styrène se solidifiait au stockage ou par chauffage. On a tout d'abord cru que le produit solide était un produit d'oxydation et la notion de polymérisation fut reconnue pour la première fois par Marcellin Berthelot en 1866 [9, 8]. HERMANN Staudinger dans les années 1920 fut le premier à proposer la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, Il écrit dans sa thèse que le chauffage du styrène entraîne une réaction en chaîne qui se traduit par l'apparition de macromolécules de polystyrène [10, 8].

Le développement de la production industrielle du PS a débuté vers 1925. Les premiers succès ont été obtenus en Europe en 1930, plus spécifiquement en Allemagne, par les usines de IG-Farbenindustrie. Aux États-Unis, la première production à l'échelle industrielle a été réalisée en 1938 par Dow Chemical Company [11, 12].

### I.2.2 Structure chimique du monomère :

Le styrène (vinylbenzène, styrol) est un liquide incolore et visqueux avec une odeur piquante et une tendance à polymériser. Sa structure chimique est  $C_6H_5.CH=CH_2$  et sa masse moléculaire 104,15g/mol. Le styrène est légèrement soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et très soluble dans le benzène et l'éther de pétrole [13]. La figure (I.4) représente la formule chimique du styrène :

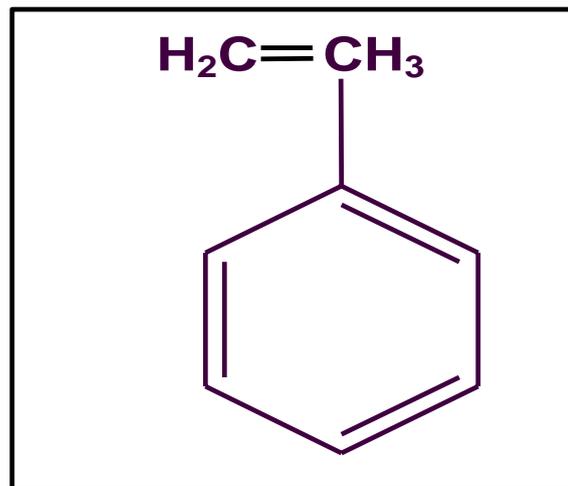


Figure I.4: la structure chimique du styrène [14].

### I.3 Polymérisation de styrène

Le styrène est l'un des monomères le plus étudié et le plus utilisé, que ce soit dans l'industrie ou dans les études académiques (théoriques), car sa polymérisation est très utilisée comme modèle pour la polymérisation en chaîne en général [8,15, 16].

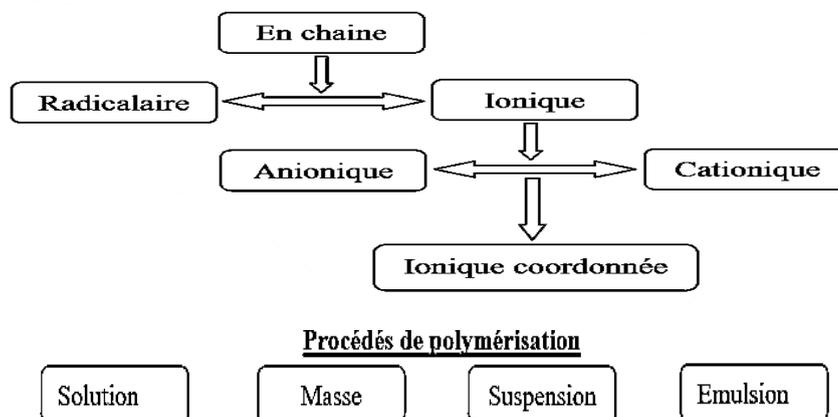


Figure I.4: Les différentes voies de polymérisation du styrène [8, 15, 16]

#### I.3.1 Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est un processus de polymérisation en chaîne faisant intervenir un radical comme centre actif propageant, aussi est une méthode de polymérisation la plus utilisée industriellement. Sa facilité de mise en œuvre par rapport, aux polymérisations procédant par voie ionique.

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

En polymérisation radicalaire, les espèces propagatrices ne sont pas sensibles vis-à-vis de l'eau ou des solvants portiques organiques. Ainsi, les réactions peuvent être conduites en masse, en solution, en suspension et en émulsion à des températures modérées, généralement comprises entre 40° et 150°C. En revanche, il est nécessaire d'effectuer les réactions de polymérisations radicalaires en absence d'oxygène moléculaire, connu pour provoquer des réactions de transfert, voire une inhibition de la polymérisation (voire figure I.6).

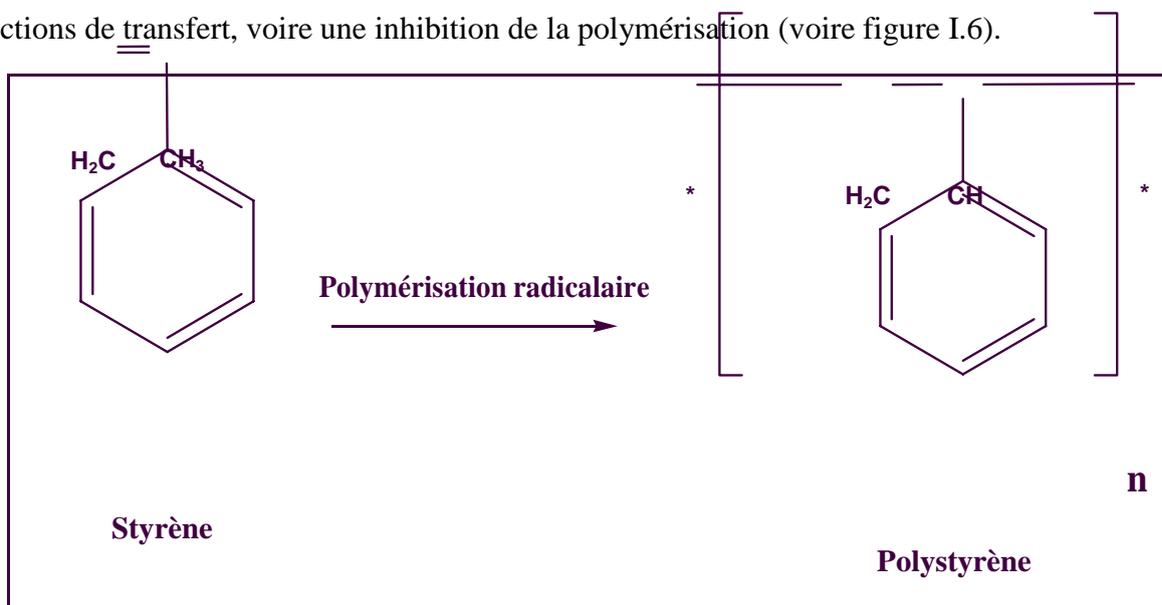


Figure I.6: Polymérisation de styrène [17].

Elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément à savoir l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison qui sont illustrées dans la figure (I.7) [8,15, 16].

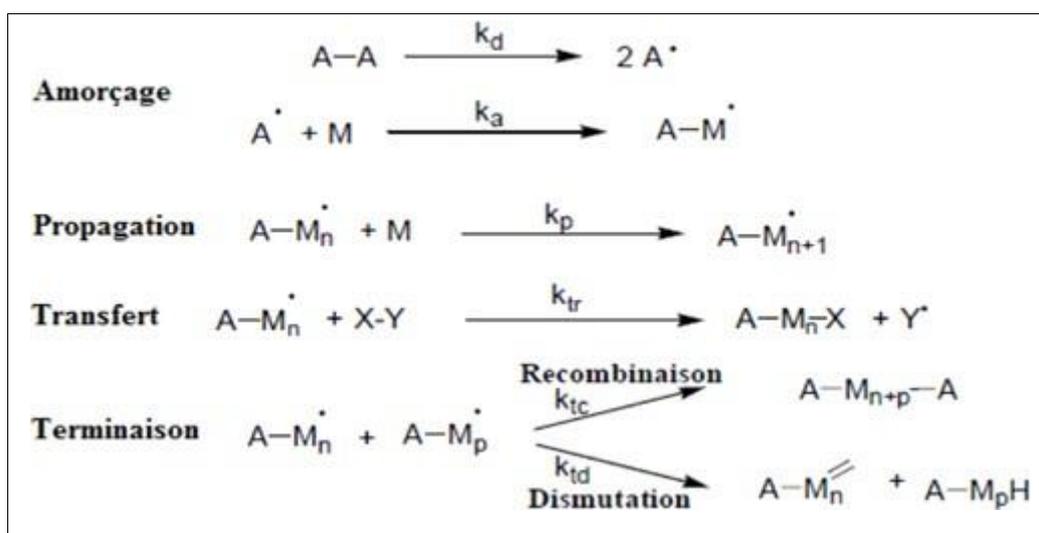


Figure I.7: Schéma général d'une polymérisation radicalaire [15, 16].

# Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

## I.3.1.a Le mécanisme de la polymérisation radicalaire du styrène :

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire repose sur trois étapes élémentaires successives : Initiation, propagation et terminaison.

### 1. Initiation :

Il s'agit de former une espèce radicalaire, souvent par l'application de chaleur pour briser une liaison N- N dans notre amorceur azoïque. Ce radical va ensuite réagir avec le monomère de styrène pour donner un radical de styrène [18, 19].

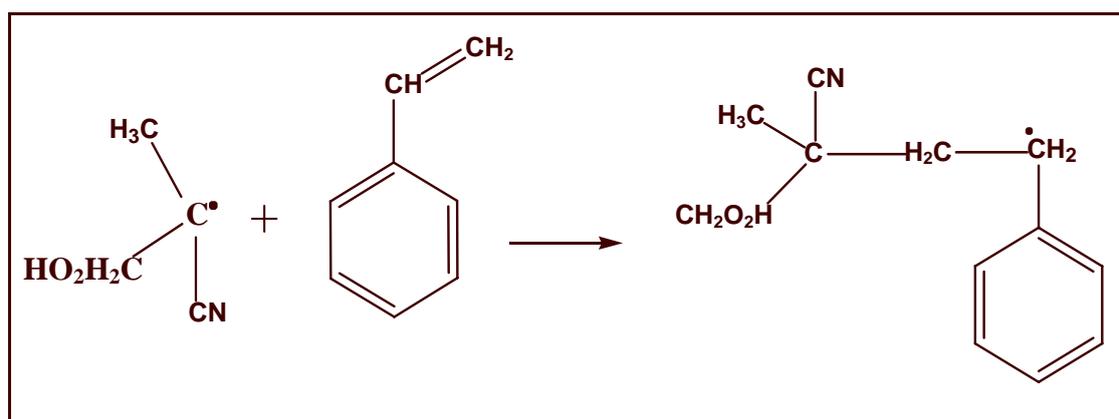


Figure I.8: la réaction d'initiation [18, 19].

### 2. Propagation

Le radical de styrène va s'ajouter à un autre monomère de styrène pour donner un dimère puis un trimère donc il s'agit de la continuation de la réaction de chaîne [20, 21].

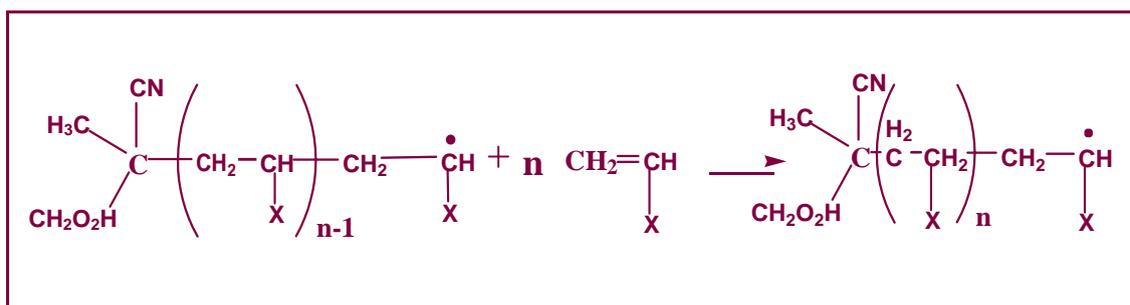
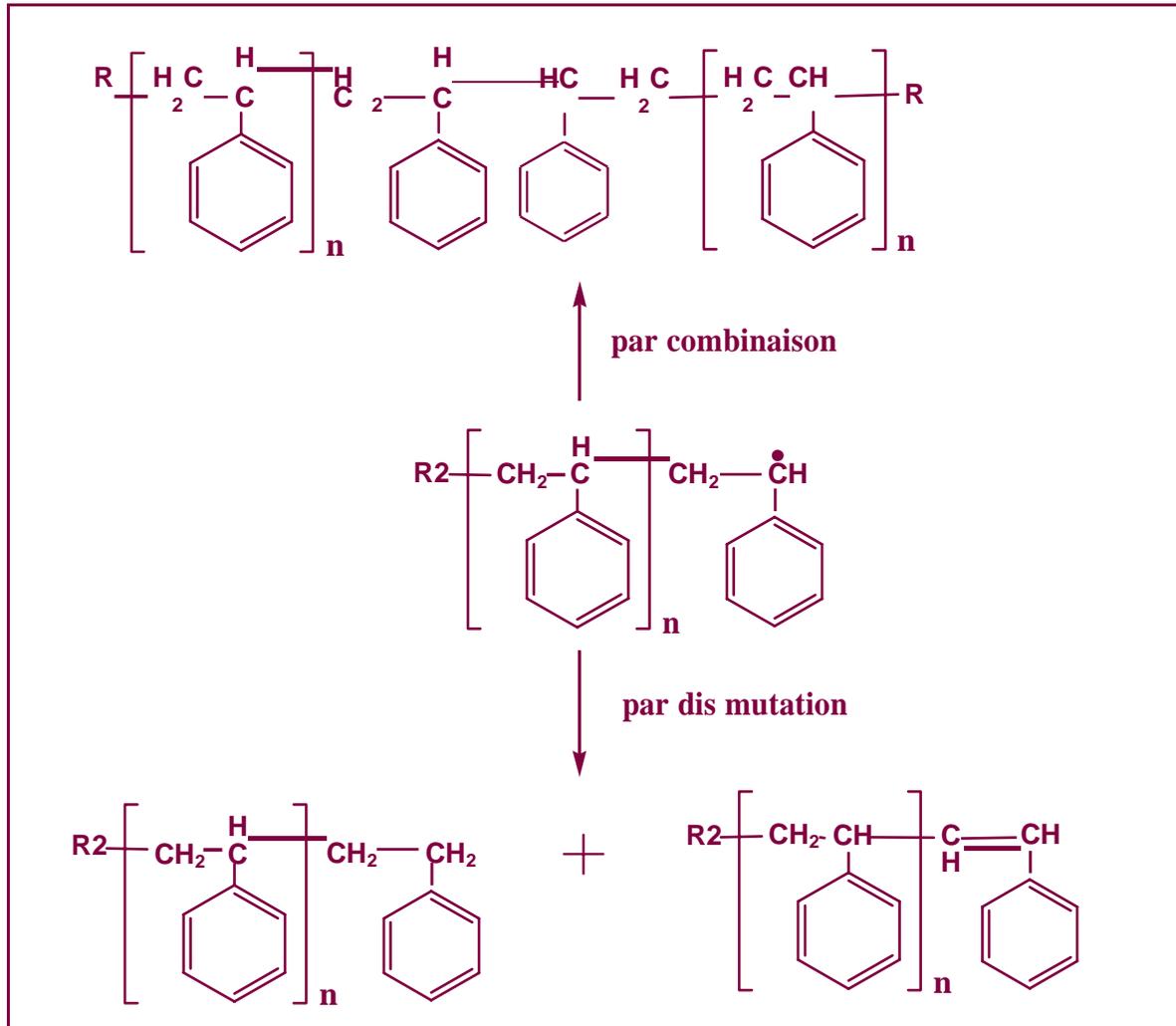


Figure I.9: la réaction de propagation [18, 19].

### 3. Terminaison :

Les modes de terminaison les plus courants sont bimoléculaires et font intervenir deux types de réaction [18, 19] :

- **Combinaison** : La réaction se termine soit avec la réaction de deux radicaux pour former une seule molécule.
- **Dis mutation** : Soit par réaction de deux radicaux pour former deux molécules.



**Figure I.10: les deux types de réaction de Terminaison [20].**

### I.3.2 Polymérisation hétérogène du styrène

Le styrène est légèrement plus polaire que l'éthylène et les  $\alpha$ -oléfines. L'absence de tout groupe fonctionnel fortement polaire permet au styrène de se polymériser de manière fortement iso spécifique « polystyrène syndiotactique » (>95-98%) sous l'action de nombreux catalyseurs hétérogènes solubles tels que le tétrabenzyletane, le tétrabenzilzirconium et le tétraéthoxytitan ou encore le trichlorure de cyclopentadiényltitan en présence de méthylaluminoxane « MAO ». Le « MAO » a un rôle triple [21, 22, 23, 24] :

- Il sert d'agent alkylant du catalyseur.
- Il détruit les impuretés présentes dans le monomère et le solvant.
- Il réagit avec le catalyseur pour donner une espèce active capable d'inverser les molécules de monomère.

### I.3.3 Copolymérisation du styrène : [25,26]

La polymérisation de styrène avec un élastomère donne un copolymère :

#### I.3.3.a Le polystyrène choc (SB) :

On connaît depuis longtemps les combinaisons styrène-butadiène sous forme de mélange physique des deux homopolymères ou de copolymères statistiques ou séquencés.

La copolymérisation d'acrylonitrile avec un monomère styrène permet d'améliorer les propriétés mécaniques (module) et chimique (bonne résistance aux hydrocarbures) la mise en œuvre est plus délicate que pour le PS.

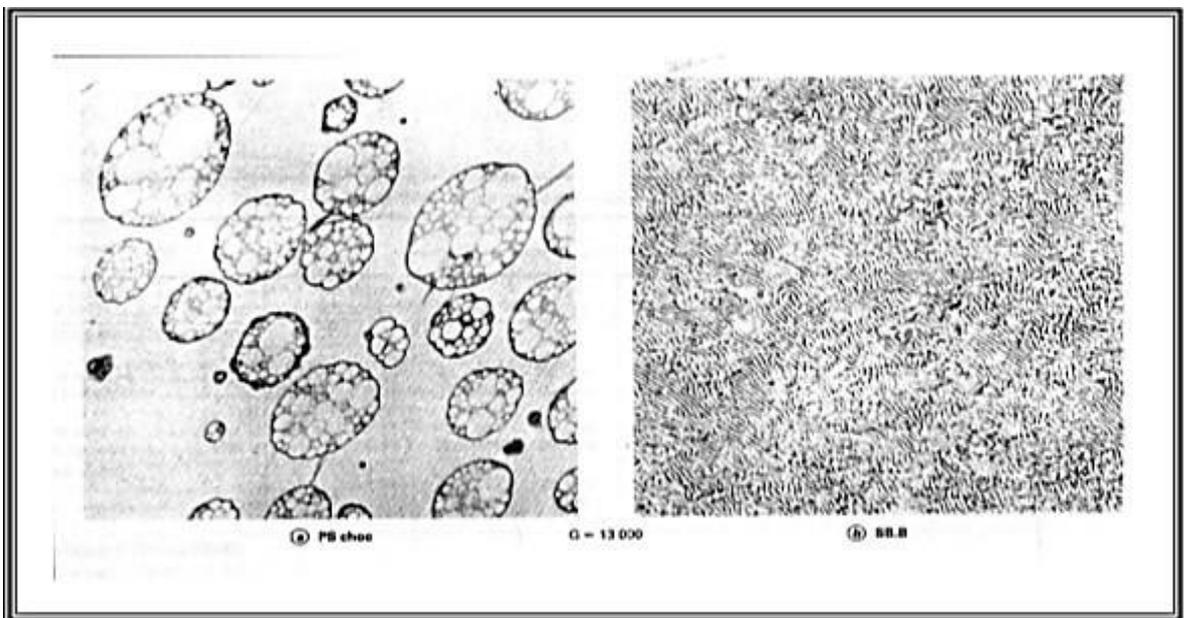


Figure I. 41: Structures des copolymères du PS [25].

#### I.3.3.b L'acrylobutadiène styrène (ABS) :

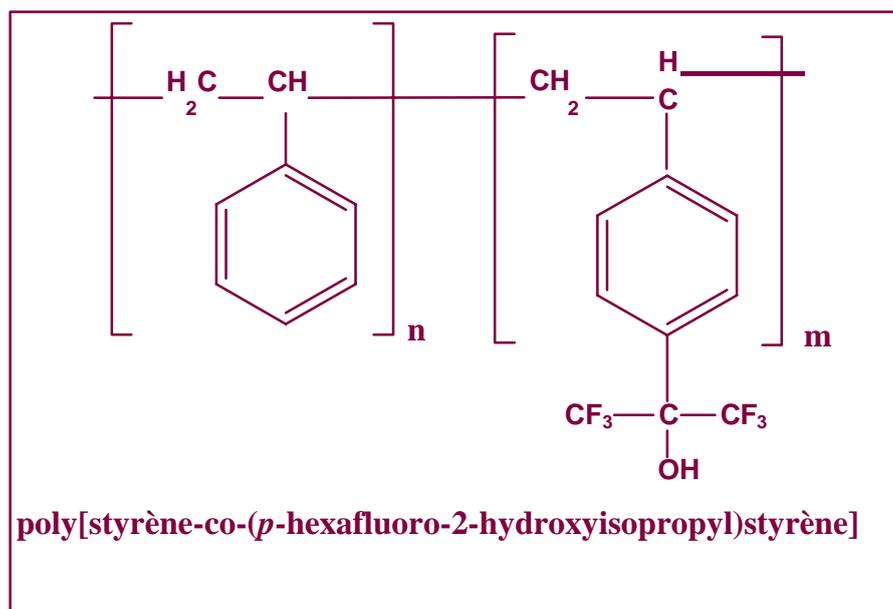
L'ABS est obtenu par en dispersant une phase élastomérique greffée butadiène dans une phase styréniques (SAN), la résistance au choc est très nettement améliorée (entre 40 et 80°C).

#### I.3.3.c L'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) :

L'ASA est obtenu par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN) avec adjonction d'un élastomère acrylique greffé. On l'utilise pour la réalisation de planches à voile, d'éléments de carrosserie, etc.

#### I.3.3.d La polystyrène-anhydride maléique modifié élastomère (mSMA) :

Ce copolymère qui présente une température de transition vitreuse de 130°C supérieure à ce du PS, offre une bonne résistance thermique :



**Figure I. 52: Poly [styrene-Co-(p-hexafluoro-2-hydroxyisopropyl) styrene [27].**

### I.4 Les différents types de polystyrènes

#### I.4.1 Le polystyrène cristal ou dense :

Ainsi appelé en raison de son aspect transparent. Le polystyrène « cristal » n'a pas une structure cristalline mais porte ce nom en raison de son aspect transparent. Il polymérise sans forme de perles à haute température en présence d'un adjuvant plastifiant. C'est un plastique dur et cassant utilisé pour de nombreux types de boîtes [28, 29, 30].

Le tableau suivant représente les tacticités de polystyrène :

	<b>Atactique</b>	<b>syndiotactique</b>	<b>isotactique</b>
<b>Cristallinité</b>	Amorphe	cristallinité moyenne	cristallinité élevée
<b>Point de fusion</b>	pas de point de fusion	270°C	240°C
<b>Produit commercial</b>	Oui	peu	Non
<b>Première fabrication</b>	/	1985 :N.Ishihara (idemits Kosan Co. LTD )	1955: Giulio Natta
<b>Méthode de fabrication</b>	/	polymérisation coordinative Par catalyse avec un Métallocène	polymérisation Ziegler Natta

**Tableau I. 1: les tacticités de polystyrène [14]**

### I.4.2 Le polystyrène choc ou haut impact :

Produit opaque qui contient de 3 à 10% de butadiène et utilisé pour l'ameublement, contre-porte de réfrigérateur ou de congélateur [31]. C'est le plus commun de la famille des plastiques styréniques car il est résistant, capable de supporter des impacts plus forts que le polystyrène normal ; très bonne résistance aux chocs mais non transparent [32].



**Figure I. 63: Hips (Polystyrène résistant aux chocs) granulés [33].**

### I.4.3 le polystyrène expansé ou PSE :

Celui-ci peut être également appelé la styromousse. Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expanseur lors de sa fabrication. Le polystyrène expansé est surtout connu du grand public sous sa forme expansée (parfois appelée « frigolite »), qui sert à emballer les appareils électroménagers ou hifi sensibles aux chocs. Cependant, il peut aussi se présenter sous la forme d'un plastique transparent et dur utilisé pour les boîtes et boîtiers : le PS « cristal » [31].

Le PSE obtenu par procédé chimique (agent pyrogène libère un gaz inerte dans la matière : bicarbonate de sodium) ou procédé physique (utilisation de l'azote à haute pression) celui-ci sera utilisé pour "emballage sur mesure", boîte à œufs, emballage d'objets fragiles, panneau isolant pour bâtiment [32].

Le PSE, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre les chocs. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air. Le PSE est très utilisé à la cafétéria de l'école Polytechnique [34, 35].



**Figure I. 74: Polystyrène expansé blanc destinées un matériau utilisé à la fois dans le bâtiment, l'agroalimentaire et la logistique.**

### **I.5 Les propriétés de polystyrène :**

Le polystyrène est devenu omniprésent dans notre vie quotidienne. Sa grande facilité de mise en œuvre et son faible cout en font l'un des polymères les plus appréciés par les industriels dans les secteurs de l'emballage alimentaire, de l'électronique grand public, de l'électroménager et de bâtiment [36].

Comme l'ensemble des matières plastiques, le polystyrène possède de propriétés exceptionnelles :

#### **I.5.1 Les propriétés physico-chimiques :**

Les propriétés de polystyrène		
Masse volumique	(g/cm <sup>3</sup> )	1.04 à 1.05
Indice de réfraction		1.55 à 1.59
Indice de fluidité (charge = 5 kg T° = 200 °C)	(g/10 min)	1.5 à 30
Coefficient de dilatation linéaire	(mm/°C)	7 x 10 <sup>-5</sup>
Conductivité thermique	(W/m.K)	0,17
Capacité thermique massique à 23 °C	(J/kg. °C)	1200
Température de transition vitreuse	(°C)	90 à 100
Température de fusion (syndiotactique)	(°C)	270
Contrainte à la rupture en traction	(MPa)	40 à 60
Contrainte de rupture en flexion	(MPa)	70 à 95
Allongement à la rupture en traction	(%)	1 à 4
Module d'élasticité	(GPa)	3 à 3.4

**Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques du polystyrène [4, 5, 37].**

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

### I.5.2 Les propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques du PS sont rassemblées dans les points suivants :

- Bonne tenue au froid jusqu'à - 40°C.
- Température d'utilisations en continu : 70°C.
- Température de transition vitreuse : 90°C à 100°C.
- Température de fusion : de l'ordre de 145 °C.
- Température de décomposition : de l'ordre de 320°C.

### I.5.3 Les propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du PS se résument en :

- Bonne résistance aux chocs aux basses températures jusqu'à - 40°C.
- La présence de butadiène dans le PS choc limite la propagation des fissures [38].

### I.5.4 Les propriétés viscoélastiques linéaires :

C'est-à-dire que leur déformation combine des processus élastique et visqueux. Leur comportement mécanique se traduit donc par une réponse dépendant du temps suivant la sollicitation. Ces propriétés viscoélastiques sont la traduction des mouvements moléculaires des chaînes au sein du matériau. Leur étude le cadre du régime linéaire des petites déformations permet donc de caractériser les phénomènes de relaxation et les transitions qui y sont associées [26, 39].

## I.6 Méthodes de synthèse du polystyrène

### I.6.1 Synthèse par voie chimique :

Le polystyrène est synthétisé chimiquement via la polymérisation du styrène (un monomère d'hydrocarbure liquide à base de pétrole). Le styrène est formé via la bromation radicalaire de l'éthylbenzène et la réaction d'élimination du (1-bromoéthyl) benzène, est ensuite polymérisé pour synthétiser le produit final de polystyrène.

Dans l'étape de la polymérisation du polystyrène, le peroxyde de benzoyl a été utilisé dans la préparation du (1-bromoéthyl) benzène. Lors de la polymérisation du styrène, la réaction se déroule, des bulles commençant à apparaître. Plus on utilisait d'initiateur, plus tôt la réaction est rapide. Lorsque la réaction est terminée, une diminution du volume total de chaque solution a été observée. Après avoir commencé à bouillonner, la viscosité de chaque solution

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

a augmenté de manière significative pendant qu'elles étaient agitées. La viscosité a continué à augmenter jusqu'à ce que chaque solution se soit complètement solidifiée. Le polymère avec le moins d'initiateur semblait être le plus visqueux lors du transfert de la solution dans la boîte.

### I.6.2 Synthèse par voie électrochimique :

De nombreux travaux ont été menés au sujet de la synthèse de polymères par voie électrochimique. En effet cette dernière a été très largement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs, et ce d'une manière satisfaisante. Cette technique consiste à déposer un film de polymère par oxydation (polymérisation anodique) à la surface d'une électrode de métal noble (or, platine) ou d'autres matériaux conducteurs (carbone vitreux, ITO) [39-40]. Les films obtenus par polymérisation électrochimique sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. La polymérisation électrochimique présente des avantages tels qu'une relative facilité de mise en œuvre, l'obtention de films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles, l'adhérence et l'homogénéité des films, la possibilité d'étudier la croissance et la caractérisation des films in situ par des techniques spectroscopiques et électrochimiques comme par exemple la microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM).

La synthèse de PS a été réalisée en utilisant un système conventionnel à trois électrodes avec une référence (Ag/AgCl), une contre-électrode en fil de platine et une électrode de travail à disque GC. Les solutions de voltamètre cyclique sont H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 1 M HCl (50/50 v/v). Tout d'abord enduit une quantité appropriée de poly(S-Co-PAAMS) sur l'électrode à disque de verre en carbone (GC) en utilisant la méthode de coulée. Le polymère a été développé sur une électrode à disque GC sous un potentiel de balayage dans la plage de 0,3 à 1,4 mV et une vitesse de balayage de 50 mV/s. L'épaisseur du film était d'env. 23-30 μm tel que déterminé par microscopie électronique à balayage.

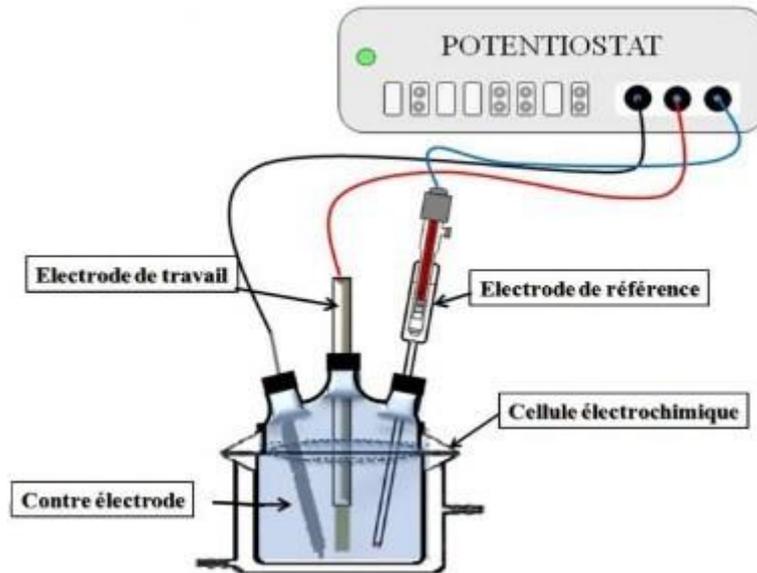


Figure I.15 :Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques [39]

### **I.7 Domaines d'applications de polystyrène :**

Qu'il soit "Cristal "ou "Choc "le polystyrène répond à nombreuses applications [4] [8]:

#### **I.7.1 Emballage (45% du marché du polystyrène) :**

Conditionnement des produits laitiers et produit "frais "(barquettes pour plats cuisinés, fruits, légumes, viandes etc.) vaisselle à usage unique.

#### **I.7.2 Electronique grand public :**

Structures de téléviseurs, cassettes, boîtiers de cassettes et de disques compacts, de DVD, etc.

#### **I.7.3 Electroménager :**

Façades de machine à laver, cuves et contre-portes de réfrigérateurs, aspirateurs, sèche-cheveux, etc.

#### **I.7.4 Bâtiment :**

L'isolation thermique des bâtiments pour l'économie d'énergie, isolation de terrasse par support d'étanchéité, l'isolation des planchers en terreplein, (cette technique es bien adaptée à la construction de maison individuelle, lorsque le terrain est sain. Un film de polyéthylène sous l'isolant, évite les risques de remontée d'humidité)

#### **I.7.5 Articles de maison :**

Cintres, rasoirs, jouets, etc.

#### **I.7.6 Bureautique :**

Photocopieurs, télécopieurs, etc.

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

### **I.8 Références bibliographiques**

- [1] LAKHAL Née BENREGGA F, « Les matériaux composites échangeurs d'ions obtention et application industrielle », Thèse de Doctorat, 2018.
- [2] A. Demogeot, "Polystyrène" Techniques de l'ingénieur J 6 551.
- [3] M. MOUDOUD, "Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants". Thèse de doctorat. 2010.
- [4] R. BOULKROUNE, "Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS". Mémoire de Magister en Physique. 2008.
- [5] P. Heim, O. de Linarés, L. Hym, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM3 340.
- [6] A. SEYNI, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage, Thèse de doctorat, 2008.
- [7] Recherche-technologie.wallonie.be /servlet/Repository /fiche-n°1-10.pdf? IDR= 10340.
- [8] M C BAGHDADLI, « Polymérisation du styrène catalysée par la Maghnite et préparation de nanocomposites polymères styréniques/Maghnite », Thèse de doctorat, 2018.
- [9] Miles D, C; Briston J. H; « Technologie des polymères », Edition DUNOD. Paris, P. 186, 187, 188. 1968.
- [10] Moore E. R. E. D; "Styrene polymer", pp 1-246 in "Encyclopedia of polymer science and Menges" Eds Wiley. Interscience, New York, 1989.
- [11] Maul ET Autres, 2012.
- [12] S. Mahiout, « Mettre en valeur du bannir le polystyrène-Approches dans un cadre de développement durable », 2014.
- [13] COLLINS, D.E. & RICHEY, F.A., JR. Synthetic organic chemicals. In: Kent, J.A., ed., Riegel's handbook of industrial chemistry, 9th ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, pp. 800–862.
- [14] Chimie macromoléculaire. Macromolécules synthétiques. P. Sigwalt. Technip Paris 1967.B.U.P. n° 563 (mars 1974). P. Rempp, J. Brossas. J. Chem. Educ. 58, novembre 1981.

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

- [15] Chevalier C, polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : applicabilité et développements nouveaux, Thèse de Doctorat, universités Bordeaux, 2003.
- [16] Duréault A, Utilisation de dérivés thiophosphorés pour la polymérisation radicalaire, Thèse de Doctorat, universités Bordeaux, 2003.
- [17] C. C. Price ET D. H. Read. J. Polymer Sci. 1, 44 (1946).
- [18] Jean P. Mercier «Polymérisation des monomères vinyliques- procédés et matériaux », P4, 8, 63, (1983).
- [19] A. BELARBI, « Etude de L'activité catalytique de la sépiolite dans les réactions de polymérisation du styrène et du tétrahydrofurane », Mémoire Magister en Chimie, 2011/2012.
- [20] GUEMAZ Nora, « preparation et etude de la stabilite Thermique des polyurethanes »  
Mémoire de MAGISTER Présenté à L'UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF
- [21] N. OUIS, Synthèse et caractérisation du polystyrène et du polytetrahydrofurane catalysées par le kaolin de tamazert, Synthèses et étude des propriétés électriques des nanocomposites polyaniline-magnhite. Thèse de doctorat. 2009.
- [22] K. Sogo, T. Monio, « Macromolécules», 23, 1558. 1990.
- [23] K. Sogo, H. Nakatani, «Macromolécules», 23, 957. 1990.
- [24] H. H. Brintzings, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, Angew, Chin Int. Ed, 34, 1143. 1995.
- [25] Assia Bessi, «étude des propretés thermique et caractérisations des mélanges à base polystyrène-polyéthylène», Thèse de Magister Uni de Biskra, 2004.
- [26] S. E. Hachani, «Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polystyrène», Thèse de Doctorat, 2017.
- [27] Youcef Lakhdar, « Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène.» Thèse de Doctorat en sciences : Chimie, 2015.
- [28] R.Farhi, C. Morel, G Chéron « Matières plastiques & adjuvant hygiène et sécurité». INRS, ED638, octobre 2006.
- [29] C. Combeaud « Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène» Thèse de doctorat, l'Ecole des mines de Paris, Décembre 2004.
- [30] Commission Européenne Direction Générale CCR Centre Commun De Recherche. Institut de Prospective Technologique, « Fabrication des polymères», Oct 2009.

## Chapitre I : Généralité sur le polystyrène

---

- [31] J. Forest, F. Hudon, L. Villemure-Picotte, Guide environnemental sur L'industrie des matières plastiques Et ou caoutchouc, 1985.
- [32] Guide to Plastics, by the Editor of Modern Plastics Encyclopedia, McGram Hill, Inc. New York, (1970)
- [33] « <https://images.sstatic.com/hips-polystyrene-resistant-aux-chocs-granules-1993105z0-00000075.jpg> ».
- [34] L. Millette, E. Bélanger, « Etude sur les alternatives de valorisation des résidus de polystyrène à l'École Polytechnique de Montréal », Projet de fin d'études, 2008.
- [35] M. Carrega. Aide-mémoire Matières plastiques. 2ème Edition, 2009.
- [36] N. Mehdi, « Modification chimique du polystyrène par la pyridine moyennant voie homolytique », mémoire de Magister, 2005.
- [37] M. Biron, « Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites forme », AM3 306.
- [38] V. Boucher, S. Duquesne, S. Bourbigot, « Etude de la dégradation de nano composites à matrice polycarbonate lors d'un procédé d'extrusion », Laboratoire des procédés d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) \_ UMR-CNRS 8008/LSPES, Ecole Nationale supérieure de chimie de Lille (ENSCL) France.
- [39] Aliza Erner, « Etude expérimentale du thermoformage assiste par poinçon d'un mélange de polystyrène, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale supérieure des mines de paris, 2005.
- [40] Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications 1979, 635-636. (53) Debiemme-Chouvy, C. Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array. Electrochemistry Communications 2009, 11, 298-301.
- [41] Maiti, S.; Das, D.; Sen, K. Electrochemical Polymerization of Pyrrole: Key Process Control Parameters. Journal of the Electrochemical Society 2012, 159, E154-E158.

**Chapitre II :**  
**Influence des**  
**dopants**  
**sur le**  
**polystyrène**

### II.1. Introduction

L'électronique organique est un domaine dans lequel la chimie organique est mise en œuvre au service de l'électronique, elle est l'objet d'une intense activité de recherche afin d'élaborer de nouveaux semi-conducteurs organiques et de les mettre en œuvre au sein de transistors à effet de champs, de diodes électroluminescentes ou de cellules photovoltaïques.

Les polymères semi-conducteurs signifient des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges, ils sont d'origine isolant ou semi-conducteurs rendus conducteurs. Par dopage, ils se caractérisent par une alternance de simple et double liaison carbonée [1].

Dans ce chapitre on va traiter les différents dopants et leurs influences sur les différentes propriétés dans le polystyrène.

### II.2. Conduction dans les polymères semi-conducteurs :

Les polymères conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Les polymères sont isolant à l'état neutre et ont la faculté de conduire le courant après oxydation (ou réduction) de leur chaîne carbonée et insertion d'une espèce chimique anionique (ou cationique) dans la matrice polymérique.

La conduction dans les polymères est assurée par le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [2].

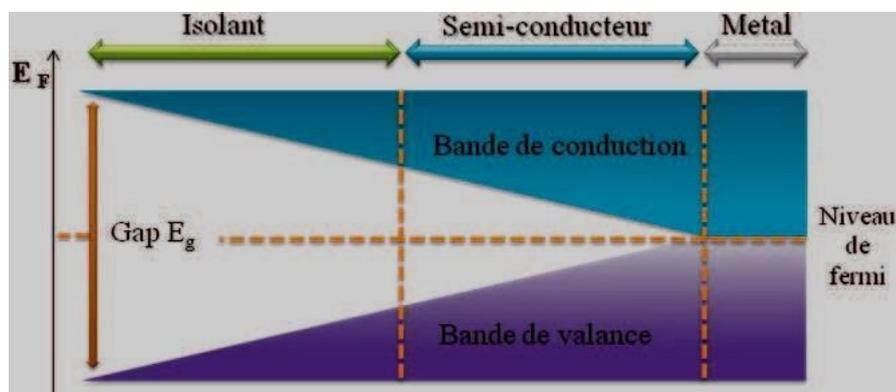


Figure II.1: Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs [2].

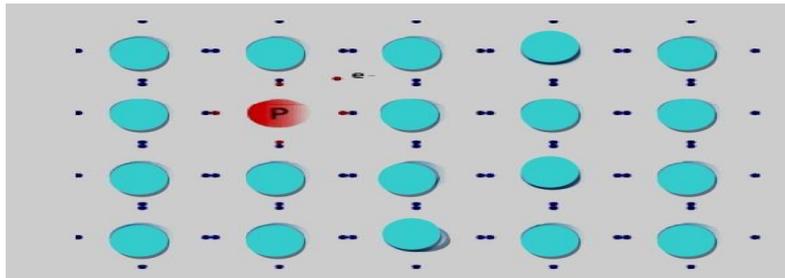
#### II.2.1. Dopage de type N

Le dopage N, correspondant à l'introduction d'un électron, c'est-à-dire en terme de chimie à la forme réduite de la molécule. Les principaux éléments dopants sont en conséquence les alcalins, Li, Na, K et Cs [3].

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène



Matériau dopé n est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. Ils ont introduit généralement du phosphore, de l'Arсениc ou encore de l'Antimoine. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ( $N_d - N_a$ ) ce qui correspond à la définition d'un semi-conducteur dopé n [4].



**Figure II.2 : Dopage de type n [5]**

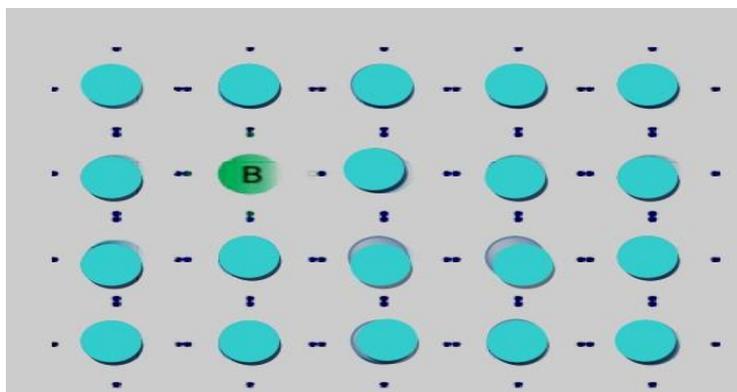
### II.2.2. Dopage de type P

Le dopage de type p d'un semi-conducteur organique, consiste à introduire des espèces accepteuses réalisé par les oxydants, par contre le dopage du type n, est une réaction partielle du polymère réalisé par des réducteurs [6]. Aussi, dans ce cas, les éléments dopants sont les halogènes, F, Cl, Br et I [3].



De la même façon que pour la semi-conducteur dopé n, la concentration en trous en Semi-conducteur sera [5]:

$$P = p_0 + N_a$$



**Figure II.3 : Dopage de type p [5].**

### **II.3. Technologie du dopage dans la micro-électronique**

Pour améliorer les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques de la matière solide il y a des techniques qu'on peut l'utiliser parmi elles le dopage.

#### **II.3.1. Dopage par diffusion**

Pour le dopage par diffusion, le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1 150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper) [5]. Le dopant peut être obtenu à partir :

- **Source solide:** L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.
- **Source liquide:** le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide.
- **Source gazeuse :** le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four.

#### **II.3.2. Dopage par implantation ionique**

L'implantation ionique est un processus technologique qui consiste à introduire des atomes chargés (les projectiles) dans un matériau (la cible). Ces projectiles peuvent pénétrer au-delà de la région superficielle de la cible. La tension d'accélération des ions peut être de quelques keV (implantation plasma) à quelques MeV (implantation haute énergie comprise entre  $10^{10}$  et  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) [7].

L'un des inconvénients du dopage par implantation ionique est le fort désordre cristallin engendré par les chocs entre les ions incidents et les atomes du matériau. Cela engendre des défauts qui augmentent les probabilités de collision, et diminuent la mobilité des porteurs de charge [8].

#### **II.3.3. Dopage par transmutation**

Le dopage par transmutation est réalisé dans un réacteur nucléaire expérimental. Le dopant est obtenu par réaction de capture de l'isotope <sup>30</sup>Si (présent à environ 3 % dans le silicium). L'isotope <sup>31</sup>Si ainsi créé décroît ensuite vers le <sup>31</sup>P par radioactivité β-. Les semi-conducteurs ainsi créés sont employés dans les applications d'électronique de puissance notamment les commandes de moteurs électriques de tramway, de TGV ou encore de voitures électriques/hybrides [8].

### II.3.4. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimer induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de  $10^{-8}$ s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques [5].

## II.4. Dopage par une nouvelle classe des sels organiques (ioniques liquides)

### II.4.1. Historiques des liquides ioniques

- L'éthanol-ammonium nitrate fut le « premier » liquide ionique découvert en 1888 par Gabriel [9], lequel possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C.
- Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par Walden et al. En 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [10]. A cette époque, les scientifiques ont porté peu d'intérêt à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les LIs fut déposé [11].
- En effet, Hurley et al. ont mis au point la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminate permettant l'électrodépôt à basse température de l'aluminium [12]. Les chloroaluminates constituent la première génération de LIs.
- Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent.
- En 1992, Wilkes et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [13].

Jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [14]. A ce jour, il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais Seddon et coll. On estime que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million [15].

### II.4. 2. Structure des liquides ioniques

Ces solvants sont formés par l'association d'un cation organique et d'un anion. Compte tenu des variations possibles de structure presque infinies aussi bien au niveau des anions que des cations, la multiplicité de ces associations laisse entrevoir la formation d'un très grand nombre de structures [16] ayant des propriétés physiques et chimiques très variées.

Généralement, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium [17], phosphonium [18], ammonium [19], pyrrolidinium [20], pyrazolinium [21], triazolium [22], oxazolium [23], thiazolium [24], pyridinium [25] et imidazolium [26] figure II..

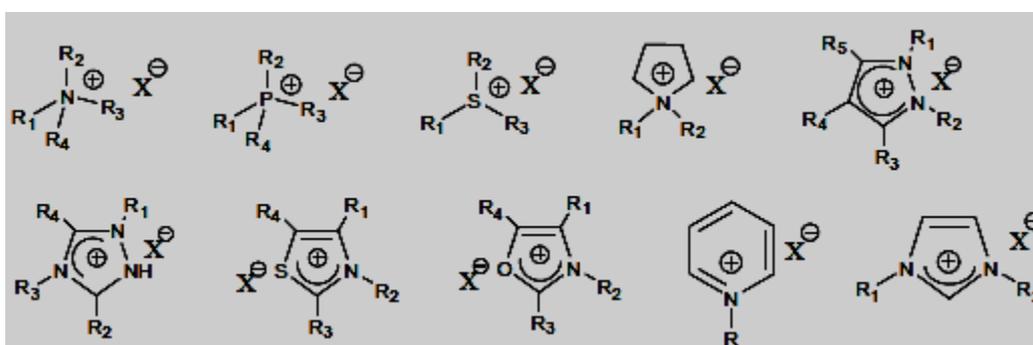


Figure. II.4 : Structure des cations des liquides ioniques les plus courants.

Les liquides ioniques à cations imidazolium (Im) et pyridinium (Pyr) sont les plus utilisées.

Les contre-ions les plus couramment utilisés sont soit des anions inorganiques tels que BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> etc... soit des anions organiques (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>—et CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> etc ...).

Il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers, ils sont appelés les liquides ioniques spécifique [27]. Ce concept a été premièrement décrit par Davis et Wierbicki en 2000 [28] et les définissant comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation.

### II.4.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques peuvent être comparées en fonction de la nature du cation, de la nature de l'anion, ou de la présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures [29]. La description de ces propriétés sera limitée à :

### **II.4.3.1. Point de fusion :**

La propriété clé des liquides ioniques est par définition leurs points de fusion, les LIs ont des points de fusion, inférieurs à la température d'ébullition de l'eau. Ce paramètre est mesuré généralement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Néanmoins, cette température varie en fonction de la structure et de la nature chimique des ions qui conditionnent les forces et les types des interactions (liaison hydrogène, interactions de Van der Waals, ...) [30,31]. Selon la nature du cation, la température de fusion des liquides ioniques est très variable. La même logique s'applique aux anions, ainsi plus l'anion est volumineux, plus la température de fusion est basse [32].

### **II.4.3.2. Densité :**

La densité (notée  $\rho$ ) d'un liquide ionique est mesurée dans la majorité des cas par gravimétrie. La densité est la propriété physico-chimique la moins ambiguë à déterminer. Pour les liquides ioniques constitués de cations imidazolium, les densités à 25°C sont généralement comprises entre 0,9 et 1,6 kg.m<sup>-3</sup> [33].

### **II.4.3.3. Viscosité :**

Généralement, les liquides ioniques sont plus visqueux que les solvants organiques communs (0.22-16.1 mPa.s) et leurs viscosités varient de 10 mPa.s à environ 500 mPa.s à température ambiante. Elle est déterminée par deux facteurs principaux les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène. Les forces électrostatiques peuvent également jouer un rôle important. Ainsi l'allongement de la chaîne alkyle sur le cation entraîne une augmentation de la viscosité.

Les viscosités (notée  $\eta$ ) de certains liquides ioniques stables à l'air et à l'eau à température ambiante sont 312 mPa.s pour [BMIM] [PF<sub>6</sub>] ; 154 mPa.s pour [BMIM] [BF<sub>4</sub>] ; 52 mPa.s pour [BMIM] [TF<sub>2</sub>N] ; 85 mPa.s pour [BMP] [TF<sub>2</sub>N] [34].

### **II.4.3.4. Conductivité :**

La conductivité ionique définit la capacité de transport électrique d'une espèce. Il s'agit là encore d'un paramètre essentiel pour juger des propriétés électrochimiques d'un LI. Elle est inversement proportionnelle à la viscosité. On retrouve dans le cas des LIs des valeurs de conductivité ionique globalement inférieures à celles des électrolytes aqueux conventionnelles [35].

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène

### II.4.3.5 Stabilité thermique :

Contrairement aux solvants organiques, la plupart des LIs permettent d'effectuer des réactions à des températures pouvant atteindre parfois 450°C sans dégradation apparente. Globalement, les LIs se décomposent à températures élevées. A titre exemple, le [Emim<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] présente une température de décomposition (T<sub>déc.</sub>) d'environ 300°C et le [Emim<sup>+</sup>] [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] quant à lui, se décompose à 400°C [36].

Des études ont montré que la nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des LIs. En effet, pour un cation donné, plus l'anion est hydrophile plus la température de décomposition thermique (T° déc.) est faible. Il apparaît donc, que la température de décomposition diminue suivant l'ordre suivant :



Par contre la taille du cation semble ne pas avoir d'influence [37,38].

### II.4.4. Polymérisation du polystyrène en milieu liquide ionique

#### II.4.4.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire implique des radicaux libres à longue chaîne en tant qu'espèces de propagation, généralement initiées par l'attaque de radicaux libres dérivés par décomposition thermique ou photochimique des initiateurs. La polymérisation se déroule par addition par réaction en chaîne d'extrémités de chaînes radicalaires à des doubles liaisons de molécules de monomères. Enfin, deux espèces de propagation (radicaux libres en croissance) se combinent ou sont disproportionnées pour terminer la croissance de la chaîne.

La polymérisation radicalaire a été largement utilisée dans l'industrie, en raison de sa polyvalence, de sa facilité de synthèse, de sa compatibilité avec une grande variété de groupes fonctionnels et de sa tolérance à l'eau et aux milieux portiques pour la synthèse de divers matériaux polymères.

Cependant, la polymérisation radicalaire typique présente un inconvénient important, en ce que ces polymérisations se déroulent avec des réactions de rupture de chaîne d'accompagnement en raison du caractère radicalaire des centres de propagation. La terminaison biomoléculaire et le transfert de chaîne sont toujours présents dans la polymérisation radicalaire en chaîne et limitent la durée de vie des radicaux se

propageant. Les polymères obtenus sont donc poly dispersés avec un contrôle très limité du poids et de l'architecture macromoléculaires [39].

### II.4.4.2. Polymérisation ionique

Les liquides ioniques soient supposés comme des solvants potentiels pour la polymérisation ionique en raison de leur nature hautement polaire, le premier rapport de polymérisation dans les nouveaux liquides ioniques non hydroscopiques était basé sur un processus de polymérisation radicalaire - polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).

Des taux de polymérisation plus rapides ont été observés par rapport à ceux des solvants courants tandis que les polydispersités étaient étroites: 1,30 ~ 1,43. Le produit final a été séparé de la solution (le PMMA) et le catalyseur sont miscibles avec [BMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] par extraction avec du toluène, tandis que le catalyseur au cuivre est resté dans la phase liquide ionique, ce qui a facilité la réutilisation du catalyseur en ajoutant du monomère frais et a également exclu le besoin. Pour la procédure de post-purification en passant la Carmichael et coll. ont attribué le comportement de polymérisation qu'ils ont observé à la polarité accrue des liquides ioniques parce qu'une augmentation similaire de la vitesse a été observée avec d'autres solvants polaires / de coordination, tandis que Hong et al [40].

### II.4.4.3. Polymérisation à ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) est importante avec les monomères cycliques tels que les éthers cycliques, les acétals, les amides (lactames), les esters (lactones) et les siloxanes. Les RTIL ont été appliqués dans le domaine de la ROP. En utilisant un précatalyseur d'allénylidène cationique: [(pcymène) RuCl (Pcy<sub>3</sub>) C = C = C = CPh<sub>2</sub>)] [OTf]. Csihony a réalisé une polymérisation par métathèse par ouverture de cycle du norbornène en milieu biphasique (1-butyl-2, Hexafluorophosphate de 3- diméthylimidazolium ([BDMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] / toluène), dans lequel le catalyseur est resté dans la phase liquide ionique tandis que la phase toluénique supérieure dissout le polymère formé [41].

Biedron et coll. Tentative de Polymérisation par ouverture de cycle cationique du 3-éthyl-3- hydroxyméthylxétane dans le liquide ionique hydrophile le plus courant: [BMIM] BF<sub>4</sub> en utilisant le système d'initiation BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O [42].

Dans le même liquide Ionique, Xiong a conduit une polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone (ε-CL) en utilisant  $\text{LnCl}_3$  / époxydes comme catalyseur [43]. Une conversion élevée (96,0%) a été observée dans des conditions de réaction modérée (60 ° C, 30 min). L'application de liquides ioniques peut également aider à réduire la température de réaction. Le polycarbonate fabriqué par polymérisation par ouverture de cycle du carbonate d'éthylène peut subir une décarboxylation lorsque la réaction est effectuée à 180-200 ° C [44]. Dans les liquides ioniques acides tels que [BMIM] Cl- $\text{AlCl}_3$  ou [BMIM] Cl- $\text{SnCl}_2$ , cependant, la réaction peut avoir lieu à une température inférieure à 100 ° C ou à 120 ° C selon le liquide ionique utilisé, conduisant à une diminution de la réaction secondaire de décarboxylation, bien qu'une faible teneur en polymère de carbonate d'éthylène se soit formée.

#### **II.4.4.4. Polymérisation électrochimique**

Au cours de la polymérisation électrochimique, le polymère se forme lorsque le courant passe à travers une solution entraînant une oxydation (perte d'électrons) à l'anode et une réduction (gain d'électrons) à la cathode. En raison de certains avantages par rapport à la synthèse chimique, notamment une réaction plus rapide, une procédure simple, la génération du polymère à l'état dopé et un contrôle facile de l'épaisseur du film, la polymérisation électrochimique est devenue la principale méthode de synthèse du polymère conducteur pour une application potentielle dans les dispositifs de stockage d'énergie, les dispositifs électrochromes et des diodes électroluminescentes.

Naudin et coll [45]. Ont rapporté la polymérisation électrochimique du poly (3- (4-fluorophényl) thiophène) (PFPT) dans des liquides ioniques. Le comportement électrochimique était similaire à celui de l'électrolyte non aqueux commun. Cependant, la spectroscopie de photoluminescence aux rayons X a révélé un résidu liquide ionique dans le film formé. D'autres types de polymères conjugués tels que le polypyrrole et la polyaniline ont également été synthétisés dans un liquide ionique [46]. Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a été synthétisé par polymérisation électrochimique de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) en utilisant des liquides ioniques TFSA [Trifluorométhanesulfonylamide] à base d'imidazolium et de pyrrolidinium comme milieu de croissance et comme électrolyte [47].

### II.4.4.5. Polymérisation catalysée par les métaux de transitions

Les polymérisations par insertion de monomères vinyliques sont typiquement catalysées par des complexes métalliques cationiques avec des anions faiblement coordonnés. Les RTIL polaires non coordonnés sont des solvants attractifs pour ces réactions, car ils peuvent stabiliser les paires d'ions séparées par un solvant qui sont nécessaires pour une activité élevée. Rogers et ses collègues [48] ont utilisé le 1-hexylpyridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide ([C6Pyr] [NTf2]) / méthanol comme paire de solvants pour la copolymérisation alternée catalysée au palladium du styrène et du monoxyde de carbone. Le catalyseur utilisé était le LPd (OAc)<sub>2</sub> (L = 2,2'-bipyridine et 1,10- phénanthroline). [C6Pyr] [NTf2] et le catalyseur peuvent être recyclés et les rendements et les poids moléculaires étaient plus élevés par rapport à la polymérisation effectuée dans le méthanol seul. En outre, la stabilité du catalyseur et la vitesse de propagation ont été améliorées en raison du transfert de chaîne inhibé et de la décomposition du catalyseur dans [C6Pyr] [NTf2]. Une copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd a également été réalisée dans des liquides ioniques:



**Figure. II.5 :** Copolymérisation alternée asymétrique catalysée au Pd

Wang [49] a synthétisé des polycétones régiorégulières à partir de propène et de monoxyde de carbone en utilisant des ligands chiraux dans [BMIM] PF<sub>6</sub> comme milieu réactionnel. Il a montré qu'avec (2S, 3S) -DIOP comme ligand chiral et [BMIM] PF<sub>6</sub> comme milieu, la copolymérisation catalysée par Pd du propène et du CO a donné des polycétones presque complètement régiorégulières, alors que la rotation optique molaire la plus élevée = +15,9 et la polydispersités = 1,2 ont été atteints lorsque (R) -P-Phos a été utilisé comme ligand et [BMIM] PF<sub>6</sub> comme solvant. Le copolymère présentait une régiorégularité de H-H / H-T / T-T (%) = 17:66:17. Le poly (phényl-acétylène) (PPA)

est un polymère conjugué avec des photoconductivités, photoluminescence, propriétés optiques non linéaires et propriétés de la membrane. Il peut être obtenu par différentes méthodes de polymérisation comprenant un catalyseur de métathèse radicalaire, cationique ou une polymérisation Ziegler-Natta. Le PPA de haut poids moléculaire peut également être obtenu par polymérisation de phénylacétylène catalysée par Rh (I) dans des liquides ioniques tels que le tétrafluoroborate de n-butylpyridium ([bupy] BF<sub>4</sub>) ou [BMIM] PF<sub>6</sub> [50]. Le catalyseur utilisé était le (diène) Rh (acac) ou le [(diène) RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, et le cocatalyseur utilisé était la triméthylamine. Le polymère a été séparé du liquide ionique en utilisant soit une extraction avec du toluène, soit une filtration en ajoutant du méthanol dans un liquide ionique pour former une suspension de PPA dans le mélange de solvants méthanol / RTIL. L'extraction facilite généralement le recyclage du catalyseur, mais ne peut pas permettre la récupération maximale du produit. Alors que plus de polymère peut être récupéré par la méthode de filtration, la solution complexe Rh (I) après filtration ne montre aucune activité catalytique. Les poids moléculaires étaient de 55 000 à 200 000.

### **II.4.5. Applications des liquides ioniques dans le système polystyrènes**

Au cours des dernières années, les liquides ioniques ont continué à attirer beaucoup d'attention en tant que supports «verts et design» pour les réactions chimiques.

- ✓ L'utilisation des IL pour la synthèse et l'utilisation de conducteurs polymères (CP) rassemble deux des plus passionnants et des domaines de recherche prometteurs de ces dernières années. CP sont des matériaux organiques qui peuvent afficher électronique, magnétique, et des propriétés optiques similaires aux métaux, mais qui ont également les propriétés mécaniques et la faible densité d'un polymère. Ils ont le potentiel de permettre la conception et la fabrication d'un grand nombre de dispositifs électrochimiques, y compris photovoltaïque, batteries, capteurs chimiques, supercondensateurs, textiles conducteurs, électrochromes et électromécaniques actionneurs [51, 52].
- ✓ Les recherches sur les PC ont été de plus en plus intenses pour les 3 dernières décennies, depuis MacDiarmid, Heeger et Shirakawa ont publié leurs travaux fondateurs sur le polyacétylène, qui démontré que la conductivité de ces matériaux peut être augmenté de plusieurs ordres de grandeur en se dopant anions [53, 54].

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène

L'importance de ces matériaux et les progrès réalisés dans ce domaine se traduisent par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 à ces fondateurs chercheurs dans ce domaine.

- ✓ Les ILS sont de nouveaux solvants pour les réactions de polymérisation. Les avantages potentiels de l'utilisation des IL comme électrolytes dans les PC dispositifs ont été étudiés par un certain nombre d'auteurs pour des applications telles que les actionneurs [55], les supercondensateurs [56] appareils électrochromes [57] et cellules solaires [58] avec des améliorations significatives de la durée de vie et de l'appareil performances signalées.
- ✓ L'utilisation de liquides ioniques dans la science des polymères ne se limite pas à leur application en tant que solvants. Les liquides ioniques sont également utilisés comme additifs, y compris les plastifiants, les composants d'électrolytes polymères et les agents porogènes) aux polymères. Plus récemment, les propriétés des polymères contenant un fragment liquide ionique lié chimiquement (liquides ioniques polymères) sont étudiées et les possibilités de leurs applications sont explorées. Les liquides ioniques sont également étudiés en tant que composants des matrices polymères (comme les gels polymères), des modèles pour les polymères poreux et de nouveaux électrolytes pour les polymérisations électrochimiques [59].

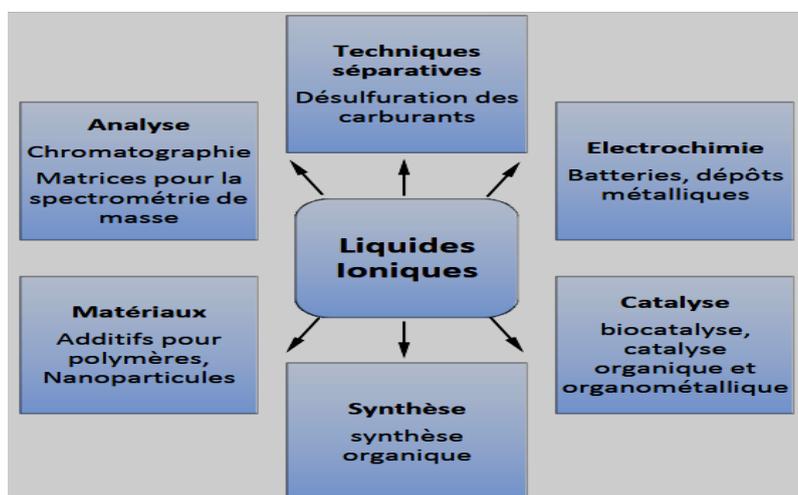


Figure II.6 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie [60].

### II.5. Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé de réaliser une étude bibliographique sur la conduction dans les polymères semi-conducteurs, les différentes techniques de dopage en microélectronique, et

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène

---

dopage du polystyrène par liquides classiques, Les Liquides ioniques (leur histoire, leur structure, et certains propriétés physique-chimique).

Aussi Ce chapitre montre que la polymérisation des polymères en milieux liquide ioniques et l'application des liquides ioniques dans les systèmes polymères. Ces données peuvent être utiles pour une compréhension approfondie de notre sujet.

### II.6 Références bibliographiques

- [1] BENGHERABI Fatiha OUAAD Hafida, « Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> par le polypyrrole chimique. Etude de la dégradation du phénol. ». Mémoire de master, Université A. M. OULHADJ de Bouira (2015).
- [2] Mounia GUERGOURI, « Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères ». Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine (2012).
- [3] SALEM Dalila, « L'effet d'interfaces électrodes couche active sur les performances de la cellule solaire organique à base de P3HT : PCBM », Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2013).
- [4] N. B. Benabdallâh, « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et Si Ge », thèse de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen Algérie (2006).
- [5] GADI Fatima Zahra, « Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra (2015).
- [6] BELHADAD MARWA, « Contribution à l'étude théorique des propriétés thermoélectrique des matériaux et polymères conducteurs et leurs applications », Mémoire de master, Université de Bordj Bou Arreridj, (2020).
- [7] S. Blanqué, « Optimisation de l'implantation ionique et du recuit thermique pour SiC », Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2004).
- [8] MADI Fatima, « Etude théorique, Caractérisation Physico-chimique et Photocatalytique des semi-conducteurs à base de ZnS », Mémoire de Master, UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA da Jijel (2020).
- [9] Gabriel, S. and Weiner, J., « Ueber Einige Abkommlinge des Propylamins », Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 21, 2669–2679, (1888).
- [10] Walden, P. « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », Bull Acad Imp Sci, Saint Petersburg, 1800, 405–422, (1914).
- [11] Anne-Laure REVELLI, « Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement », Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010).

- [12] Hurley, F.H. and Wier, T.P., « The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, 98, 207-212, (1951).
- [13] Wilkes, J.; Zaworotko, M., « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *Chem. Commun.*, vol. 13, 965–967, (1992).
- [14] A. Berthod, S. Carda-Broch, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », *l'actualité chimique*, p. 24, (2004).
- [15] K.R. Seddon, A. Stark, A-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, p. 2275, (2000).
- [16] T. Biedron et P. Kubisa, « Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids », *Polymer international*, vol. 52, p. 1584–1588, (2003).
- [17] S. C. Hubbard et P. B. Jones, « Ionic liquid soluble photosensitizers », *Tetrahedron*, vol. 61, p. 7425–7430, (2005).
- [18] M. A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, et A. Vioux, « Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks », *Chemistry of materials*, vol. 18, p. 3931–3936, (2006).
- [19]. M. J. Earle et K. R. Seddon, « Ionic liquids. Green solvents for the future », *Pure and applied chemistry*, vol. 72, p. 1391–1398, (2000).
- [20]. P. Wasserscheid et W. Keim, « Ionic liquids—new —solutions for transition metal catalysis », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, p. 3772–3789, (2000).
- [21]. R. Heck et J. Nolley Jr, « Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 37, p. 2320–2322, (1972).
- [22]. C. Amatore, A. Jutand, et M. A. M'Barki, « Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)<sub>2</sub> and triphenylphosphine », *Organometallics*, vol. 11, p. 3009–3013, (1992).
- [23]. M. T. Reetz, G. Lohmer, et R. Schwickardi, « A new catalyst system for the Heck reaction of unreactive aryl halides », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, p. 481–483, (1998).
- [24]. H. Dieck et R. Heck, « Organophosphinepalladium complexes as catalysts for vinylic hydrogen substitution reactions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, p. 1133–1136, (1974).

- [25]. Y. Sato, M. Sodeoka, et M. Shibasaki, « Catalytic asymmetric carbon-carbon bond formation: asymmetric synthesis of cis-decalin derivatives by palladium-catalyzed cyclization of prochiral alkenyl iodides », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, p. 4738–4739, (1989).
- [26]. G. Ebeling, M. R. Meneghetti, F. Rominger, et J. Dupont, « The trans-Chlorometalation of Hetero-Substituted Alkynes: A Facile Entry to Unsymmetrical Palladium YCY'(Y, Y'=NR<sub>2</sub>, PPh<sub>2</sub>, OPPh<sub>2</sub>, and SR)—Pincer Complexes », *Organometallics*, vol. 21, p. 3221–3227, (2002).
- [27]. T. Jeffery, « Palladium-catalysed vinylation of organic halides under solid–liquid phase transfer conditions », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1287–1289, (1984).
- [28]. R. C. Larock et S. Babu, « Synthesis of nitrogen heterocycles via palladium-catalyzed intramolecular cyclization », *Tetrahedron letters*, vol. 28, p. 5291–5294, (1987).
- [29] Guillaume le rouzo, christine lamouroux, gilles moutiers, «Contribution à la caractérisation des liquides ioniques à température ambiante sous l'effet des rayonnements ionisants », p. 24, (2010).
- [30] Safa hayouni, « Préparation et caractérisation de solvants biosourcés pour des applications synthétiques et environnementales», thèse de doctorat, université de reims champagne-ardenne (2016).
- [31] Helen L. Ngo, Karen LeCompte, Liesl Hargens, Alan B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids», *Thermochim. Acta*, 357, 97-102, (2000).
- [32] H. Taher and S. Al-Zuhair, «The use of alternative solvents in enzymatic biodiesel production », *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol.11, p. 168 194, (2017).
- [33] Wasserscheid, P. and T. Welton, «Ionic Liquids in Synthesis», 16ème édition, p. 364, (2003).
- [34] Asmaa BOUYAHYA, «Utilisations originales d'un liquide ionique : catalyseur et support pour la préparation de polymères biodégradables et composant d'une phase stationnaire séparative à base d'une β-cyclodextrine et d'un polymère ionique», THÈSE de DOCTORAT, Université de Rouen Normandie, (2016).
- [35] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, K.C. Lee, «Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy», *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 15320-15343, (2014).

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène

---

- [36] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, « Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts », *Inorg. Chem.*, 35, 1168-1178 (1996).
- [37] Helen L. Ngo, Karen LeCompte, Liesl Hargens, Alan B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochim. Acta.* 357, 97-102, (2000).
- [38] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J.B. Rosenholm, « Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited », *Thermochim. Acta.* 412, 47-53, (2004).
- [39] Matyjaszewski, K.X., J., « Atom Transfer Radical Polymerization », *Chem. Rev.* Vol.101, p. 2921, (2001).
- [40] Hong, K.Z., H.; Mays, J. W.; Visser, A. N.; Brazel, C. S.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D., *Chem. Commun.*, p. 1368, (2002).
- [41] Csihony, S.F., C.; Bruneau, C.; Horvath, I. T.; Dixneuf, P. H., « First ring-opening metathesis polymerization in an ionic liquid. Efficient recycling of a catalyst generated from a cationic ruthenium allenylidene complex », *New J. Chem.*, vol.26, p. 1667, (2002).
- [42] Biedron, T.K., P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43: p. 3454, (2005).
- [43] Xiong, Y.F., L.; Shen, Z., *Cuihua Xuebao*, vol.27, p. 75, (2006).
- [44] Kadokawa, J.I., Y.; Tagaya, H., « Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate Catalyzed with Ionic Liquids: Imidazolium Chloroaluminate and Chlorostannate Melts », *Macromol. Rapid Commun*, vol.23, p. 757, (2002).
- [45] Naudin, E.H., H. A.; Branchaud, S.; Breau, L.; Belanger, D., « Electrochemical Polymerization and Characterization of Poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) in Pure Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol.106, p. 10585, (2002).
- [46] Sekiguchi, K.A., M.; Fuchigami, T., « Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid », *J. Electroanal. Chem.*, vol.557, p 1, (2003).
- [47] Wagner, K.P., J. M.; Hall, S. B.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Officer, D. L., « investigation of the electropolymerisation of EDOT in ionic Liquids », *Synthetic Metals*, vol. 153, p. 257, (2005).
- [48] Klingshirn, M.A.B., G. A.; Holbrey, J. D.; Shaughnessy, K. H.; Rogers, R. D., « Synthesis, Characterization, and Application of Cross-Linked Poly(ethylene glycol) Networks Used for the Gelation of Ionic Liquids », *Chem. Commun.*, vol. 913 p. 1394, (2002).

## Chapitre II : Influence des dopants sur le polystyrène

---

- [49] Robinson, K.L.K., M. A.; Paz Panez, M. V.; Wang X. S.; Armes, « Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature», *S. P. Macromolecules*, vol.34, p. 3155, (2001).
- [50] Mastroilli, P.N., C. F.; Gallo, V.; Suranna, G. P.; Farinola, G., « Rhodium (I) catalyzed polymerization of phenylacetylene in ionic liquids », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 184, p. 73, (2002).
- [51] G. Sonmez, « Polymeric electrochromics », *Chemical Communications*, vol. 42, pp. 5251–5259, (2005).
- [52] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, and P. R. Teasdale, « Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems », 2<sup>ème</sup> édition, (2003).
- [53] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 16, pp. 578–580, (1977).
- [54] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau et al. « Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 100, vol. 3, pp. 1013–1015, (1978).
- [55] J. Ding, D. Zhou, G. Spinks et al., « Use of ionic liquids as electrolytes in electromechanical actuator systems based on inherently conducting polymers», *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 2392–2398, (2003).
- [56] J. D. Stenger-Smith, C. K. Webber, N. Anderson, A. P. Chafin, K. Zong, and J. R. Reynolds, “Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)-based supercapacitors using ionic liquids as supporting electrolytes,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A973–A977, - (2002).
- [57] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi et al., «Use of ionic liquids for  $\pi$ -conjugated polymer electrochemical devices, » *Science*, vol. 297, pp. 983–987, (2002).
- [58] C. Yang, Q. Sun, T. Qiao, and Y. Li, “Ionic liquid doped polymer light-emitting electrochemical cells,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 12981–12988, (2003).
- [59] P. Kubisa, « Ionic liquids as solvents for polymerization processes », *J. Progress in Polymer Science*, vol.34, p. 1333-1347 (2009).
- [60] Emmanuel BILLY « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte», Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006).

# **Chapitre III**

**Partie**

**expérimentale &**

**Résultats et**

**discussions**

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

### III.1. Introduction

L'étude de la conductivité électrique et de la réponse diélectrique de polymère conducteur en courant alternatif fait l'objet de ce chapitre. Les champs de fréquence  $\omega$  peuvent aider à améliorer notre compréhension des caractéristiques électriques de l'interface solide-solide dans les systèmes polymères. En effet, la forte dispersion diélectrique montrée par de tels systèmes au fonction de la fréquence est intimement liée à la polarisation d'un échantillon polymérique dopé par des liquides ionique.

Dans ce travail, nous avons fait la purification et dopage du polystyrène par un liquide ionique dicationnique méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$  en première partie. La caractérisation de l'échantillon obtenu par des données récentes de la conductivité électrique, la partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) et la partie imaginaire correspond la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) du polystyrène dans les l'état pur (non dopé) et l'état dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$  en fonction de la température pour différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 10 KHz et 100 KHz) ont été étudiés dans la deuxième partie.

### III.2. Produits et matériels utilisés

#### III.2.1. Produits et réactifs

Produit	Formule brut	Propriété
styrène	$C_6H_8$	Masse moléculaire:104.16g/mol.
		Densité : 0.906 g/cm3.
		Température d'ébullition:145°C.
		Stabilisé avec 0,001% de 4-tert-butylcatéchol.
1-méthyl-Imidazol	$C_4H_6N_2$	Masse volumique: 1.03 g/cm <sup>3</sup> Masse molaire : 82.1 g/mol Point d'ébullition : 198°C Point de fusion : -6°C
éthanol	$C_2H_6O$	<i>Masse molaire</i> 46,0684 ± 0,0023 g/mol C 52,14 %, H 13,13 %, O 34,73 %,
		<i>Moment dipolaire</i> 1,66 D
		<i>T° fusion</i> -114 C°
		<i>T° ébullition</i> 79C°
		<i>Masse volumique</i> 0,78d

Tableau III.1. Produits et réactifs.

### III.2.2. Liquide ionique synthétisé

Généralement, les liquides ioniques (à base d'imidazolium ou autres) exposent, malgré leur diversité, des propriétés communes. En effet la nature ionique et la structure organique des cations constituant ces liquide ioniques, leur confère une large gamme d'interactions, telles que les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les interactions  $\pi$ , ce qui se traduit par une conductivité ionique élevée, une haute solubilité etc. Les cations des liquides ioniques à base d'imidazolium engendrent, en plus de l'interaction coulombienne, d'autres interactions supplémentaires.

La stabilité thermique des liquides ioniques dicationique est bien meilleure que celle des monocationiques [1]. En plus, la présence de deux unités ioniques (deux cycles imidazolium), dans la structure du dicationique soit à l'état solide soit à l'état liquide, la nature de l'espaceur entre les deux cycles imidazolium va déterminer l'organisation cristalline du dicationique.

Malgré le fait que Les liquides ioniques soient disponibles commercialement, ils ont été proposés et synthétisés dans le laboratoire synthèse et catalyse (université de Tiaret) [12], puisque cela comportait des coûts moins élevés que l'achat du produit. Le liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  synthétisé a été utilisé comme agent dopant dans la préparation du polystyrène.

### III.2.3. Matériels utilisés en synthèse et dopage du polystyrène

#### III.2.3.1. Matériels utilisés :

Ballon, éprouvette de 100 ml, verre de montre , bécher, agitateur magnétique chauffant , évapour relatif , spatule , barreaux magnétique , broyeur , balance électrique .

### III.2.4. Matériels utilisé dans la caractérisation du Polystyrène

#### III.2.4.1. Spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Ce qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau. La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumissent à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques).

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

---

Les mesures diélectriques dans notre travail ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayer une large gamme de fréquences (100 Hz à 10 MHz) et de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de  $\varepsilon_1$  (permittivité relative réelle), de  $\varepsilon_2$  (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe  $\varepsilon^*$ . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

### **III.3. Mode opératoire :**

#### **III.3.1. Purification du styrène :**

Le styrène est un composé qui peut se polymériser et s'oxyder facilement pendant le stockage. Pour pallier cette tendance à la polymérisation, le styrène est stabilisé par addition d'un inhibiteur, le plus souvent le catéchol.

Dans le but d'éliminer l'inhibiteur, le styrène est lavé à la soude (NaOH). Le catéchol est déprotoné en milieu basique et les protons  $H^+$  passent en phase aqueuse par le protocole suivant :

1. 40g de styrène sont lavés avec 80ml d'une solution aqueuse de NaOH à 1,25M, après agitation.
2. On sépare les deux phases dans une ampoule à décanter, on ajoute un excès de  $MgSO_4$  anhydre, pour éliminer toute trace d'eau.
3. Après filtration, le styrène purifié a été récupéré, on le stocke à l'abri de la lumière à basse température.

#### **III.3.2. Polymérisation de polystyrène**

La réaction de polymérisation est menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide. Le montage utilisé lors de cette polymérisation est constitué par le dispositif réactionnel suivant :

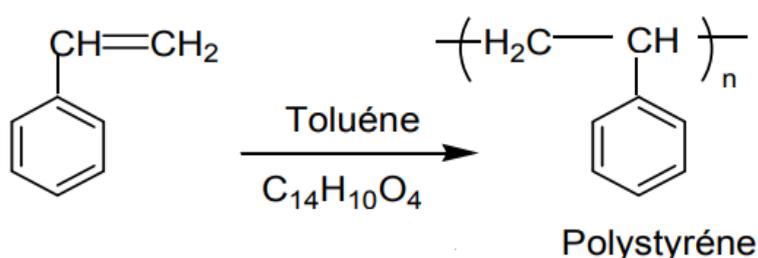
- Ballon monocol de 500 ml.
- Ampoule à brome.
- Bain marie thermostat.
- Agitateur.
- Un réfrigérant munit d'un tube rempli de  $CaCl_2$  anhydre pour éviter tout contact avec l'air humide.

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

- Le polystyrène a été obtenu par une polymérisation radicalaire, à une température constante de 60°C.

On utilise le peroxyde de benzoyle comme agent oxydant et le toluène comme solvant.

La polymérisation du styrène répond à la formule suivant :



**Fig.III.1.** Mécanisme réactionnel de *polymérisation de polystyrène*

Le protocole de polymérisation de styrène pour former un polystyrène est fait comme suit :

- 3g de styrène purifiés est dissout dans le toluène (le rapport monomère/solvant étant de 1/3) étant placés dans un ballon tri-cols à fond rond est plongé dans un bain thermostaté à 80°C.
- 3g de peroxyde de benzoyle comme agent oxydant est dissout dans 10 ml de toluène en solution est ajouté goutte à goutte à la solution du monomère à l'aide de l'ampoule à brome.
- La réaction est réalisée sous pression atmosphérique, à l'abri de la lumière sous agitation magnétique pendant 24 heures.
- Après refroidissement, le précipité de la phase solide été récupérée par filtration sous vide et ensuite lavé avec le méthanol plusieurs fois.

### III.3.3. Dopage du Polystyrène par le liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$

Le dopage typique du polystyrène avec un liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  par la méthode suivante :

Une quantité de polystyrène de masse  $m=1g$  à été dissout dans un volume  $V=10ml$  de chloroforme avec un chauffage à 70 °C sous agitation (100 rpm) pendant 1h. Puis on ajoute une masse de liquide ionique  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$   $m=0.5g$  sur le polystyrène soluble dans le chloroforme à température  $T=70^\circ C$  sous agitation pendant 2h. Enfin,

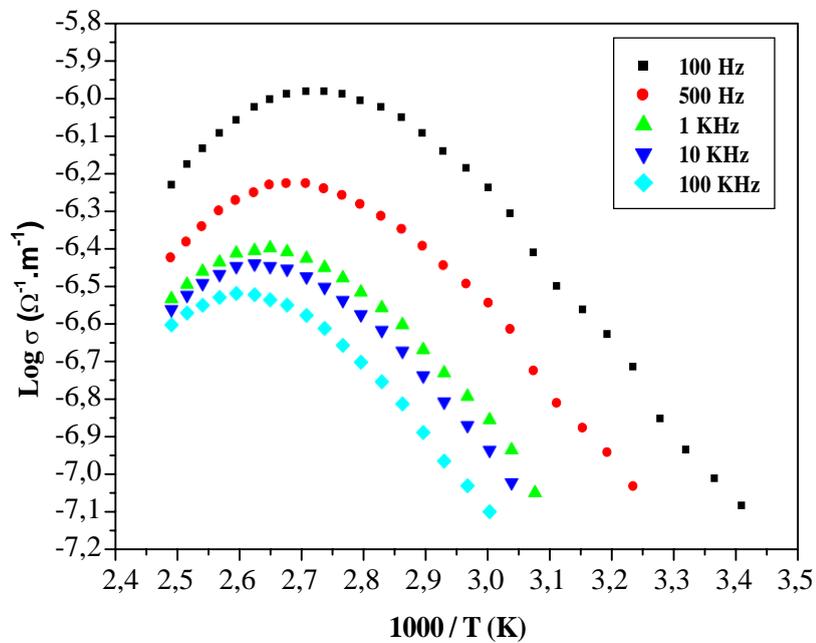
le produit obtenu (polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ ) a été lavés plusieurs fois par l'éthanol et séchés en rota- vapeur à 80°C pendant 30min.

**III.4. Résultats et discussions**

**III.4.1. Etude des propriétés diélectriques du polystyrène pur (non dopé)**

**III.7.1.1. L'évolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences**

La figure III.1.a montré la variation de la conductivité ( $Log\sigma$ ) du polystyrène à l'état pure (non dopé) en fonction de la température absolue réciproque ( $1000/T$ ) pour des différentes fréquences (100 Hz, 500Hz, 1KHz, 10 KHz et 100 KHz).



**Fig.III.1.a :** Variation de la conductivité électrique ( $Log\sigma$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur

La dépendance de cette variation de la conductivité électrique ( $Log\sigma$ ) du polystyrène à l'état pur peut être décrite selon le modèle d'Arrhenius donné par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \dots\dots\dots (III.3)$$

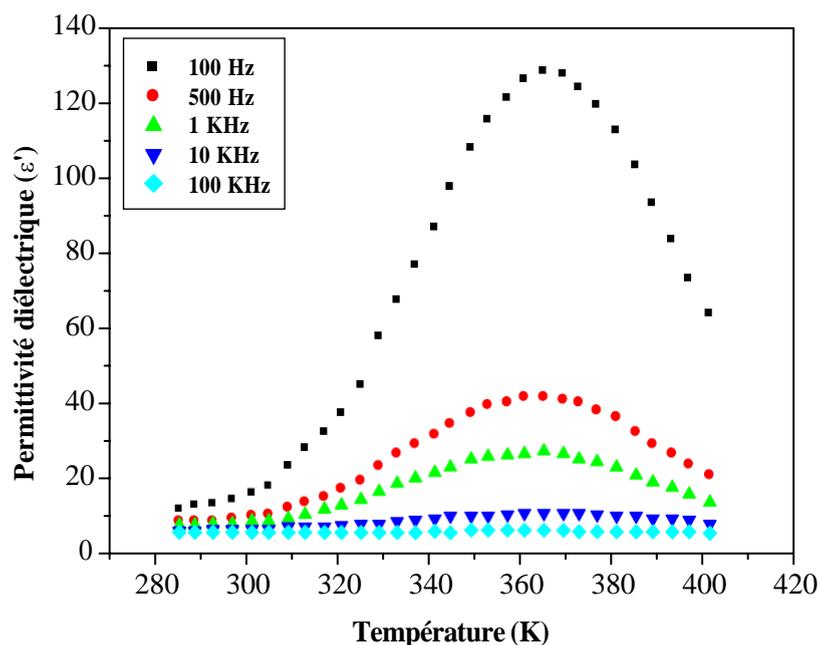
- Ou :  $\sigma$  : est la conductivité électrique.
- $\sigma_0$  : représente la valeur de  $\sigma$  à  $(1/T) = 0$ .
- $T$  : est la température absolue.
- $k$  : la constante de Boltzman.
- $\Delta E$  : est l'énergie d'activation électrique.

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

Dans la figure III.1.a, la variation de la conductivité du polystyrène à l'état pur montre que sa meilleure conductivité est obtenue dans les basses fréquences à faible température, par contre la conductivité diminue en fonction de l'augmentation de la température et de la valeur de la fréquence choisie. Cela indique que la conductivité  $\sigma$  présente une forte corrélation avec la fréquence, ce qui implique qu'il est principalement déterminé par l'effet de polarisation et le mouvement des électrons en raison de l'absence de chemin conducteur [2]. En général, l'augmentation de la conductivité basée sur des concepts de physique thermique, ont été présentés dans un modèle statistique [3,4]. Il est évident qu'à basse température, la conductivité du polystyrène (à l'état solide) est faible, de l'ordre de quelques millisiemens ( $4.05 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ). En revanche, en augmentant la température, les conductivités augmentent jusqu'à  $9.40 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour le polymère.

### III.7.2. L'évolution de la Permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences

La variation de la permittivité diélectrique (partie réelle de la constante diélectrique) ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences du polystyrène pur (état non dopé) est montré dans la figure III.2.a.



**Fig.III.2.a :** Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

---

Les valeurs du constant diélectrique  $\epsilon'$  sont calculées à partir de l'équation (III.2) :

Dans les basses fréquences, la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) du polystyrène à l'état pur a une valeur élevée, cela implique que les phénomènes de relaxation sont observés : puisqu'ils sont liés au temps fini nécessaire aux processus de transport de charges qui polarisent l'échantillon (polystyrène non dopé). Il est raisonnable que, lorsque la fréquence augmente, la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) tend vers la constante diélectrique d'échantillon.

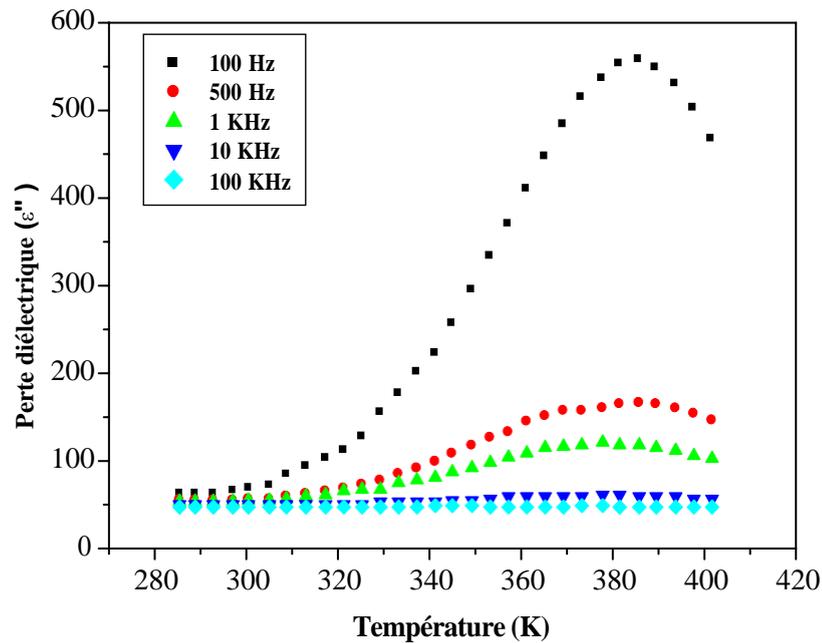
Dans les hautes fréquences, la faible valeur de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) indique que les dipôles induits oscillants par le champ électrique sont incapables de suivre les variations rapides de ce dernier, et donc ne contribuent pas à la polarisabilité du système.

La permittivité du polystyrène augmente avec l'augmentation de la température, mais à s jusqu'à une fréquence plus élevée, elle tombe au minimum à  $(47,98 \times 10^5 \text{ Hz})$ . Cette caractéristique correspond à la température de fusion dynamique du polymère.

### **III.7.3. L'évolution de la Perte diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences**

Tous les diélectriques ont deux types de pertes. L'un est une perte de conduction, représentant le flux de charge réelle à travers le diélectrique. L'autre est une perte diélectrique due au mouvement ou à la rotation des atomes ou des molécules dans un champ électrique alternatif. Le facteur de dissipation ou perte diélectrique dans les polymères purs est dû à la perturbation du système de phonons par l'application d'un champ électrique, l'énergie transférée au phonon est dissipée sous forme de chaleur.

La variation de la perte diélectrique (la partie imaginaire de la constante diélectrique) ( $\epsilon''$ ) du polystyrène à l'état pur (état non dopé) en fonction de la température pour différentes fréquences est montré dans la figure III.3a.



**Fig.III.3.a** : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène pur

Dans notre figure III.3.a, on signale que la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) présente un maximum de perte aux basses fréquences, lors que les unités de la chaîne polymérique dans le polystyrène est volumique (état solide et amorphe du polymère) [5]. Ce pic de la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) correspond au pic de relaxation.

D'autre part, l'incertitude dans la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) est plus grande pour le côté de basse fréquence en raison des effets restants de la polarisation de l'électrode.

Cependant, le comportement observé de la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) (les maximum étant obtenus lorsque la période du champ appliqué est de l'ordre d'un certain temps de relaxation moyen des électrodes) est en accord avec celui trouvé pour [ $\epsilon''(\omega)$ ], au moins pour les hautes fréquences intermédiaires [6].

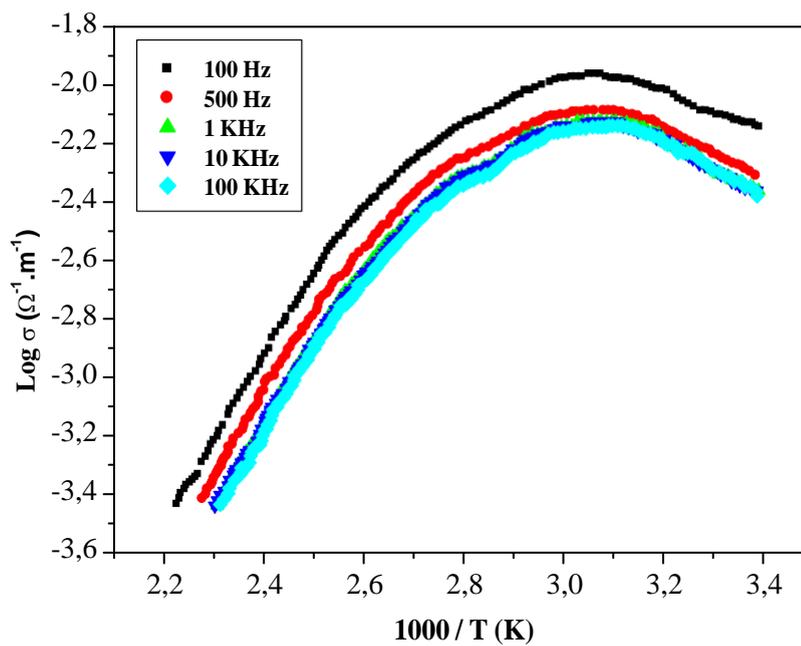
Étant donné que les informations contenues dans la dépendance en fréquence de la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) sont physiquement équivalentes.

### **III.8. Étude des propriétés diélectriques du polystyrène dopé par liquide ionique méthylène bis-méthyl imidazolium $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ .**

#### **III.7.1. L'évolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences**

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

La fig.III.1.b, montre la variation de la conductivité électrique ( $\text{Log}\sigma$ ) du polystyrène dopé par méthylène bis-méthyl imidazolium  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\Gamma]$  en fonction de  $(1000/T)$  (K) pour différentes fréquences. Où T est la température (K).



**Fig.III.1.b :** Variation de la conductivité électrique ( $\text{Log}\sigma$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\Gamma]$

La dépendance de cette variation de la conductivité électrique ( $\text{Log}\sigma$ ) du polystyrène à l'état dopé peut être décrite selon le modèle d'Arrhenius donné par la

relation (III.3). D'après la figure, il est clair que la conductivité électrique augmente avec la température, ce qui indique que ces matériaux sont de nature semi-conductrice. Cette augmentation peut être attribuée à deux facteurs, augmentation de la mobilité des porteurs de charge et augmentation du taux de génération des porteurs de charge [7,8]. Il est clair que le mécanisme de conduction dans l'échantillons étudiés (polystyrène dopé par LI) est le mécanisme de conduction ionique de liquide ionique utilisé comme dopant. Par conséquent, la conductivité est plus élevée que celle du polymère pur (polystyrène à l'état no dopé). Le comportement de cette échantillon du polymère dopé suit une tendance générale des matériaux semi-conducteurs. A partir de là, on peut expliquer ça, que à basse température, les chaînes de triméthylène du liquide ionique utilisé sont figées dans leur état amorphe et leur

### Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

mobilité moléculaire est faible. A cette gamme de température, les dipôles ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique, ils ne peuvent donc pas participer au processus de

Polarisation. Si la température augmente, les chaînes  $-(CH_2)_3-$  récupèrent leur mobilité. L'orientation des dipôles devienne possibles, ces chaînes relaxent et participent alors au processus de polarisation. Cette relaxation est associée aux mouvements de la chaîne de méthylène et est également connue sous le nom de « *la Transition vitreuse dynamique* ». L'évolution de la conductivité du polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  aux différentes fréquences, montre que la meilleur valeur de la conductivité est obtenue à basse fréquence en fonction de l'augmentation de la température. Autrement dit, dans la plage des fréquences de 100 Hz à 1KHz on peut observer une forte relaxation d'échantillon.

#### III.8.2. L'évolution de la Permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences

La variation de la partie réelle de la constante diélectrique (permittivité diélectrique  $\epsilon'$ ) du polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  en fonction de la température pour différentes fréquences est représentée sur la Fig. III.2.b.

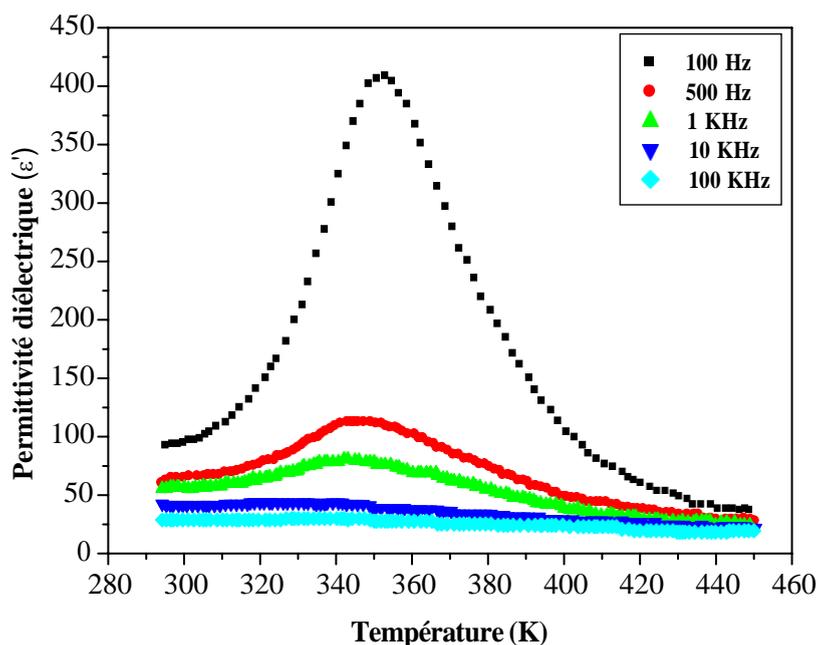


Fig.III.2.b : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

---

A partir de la figure III.2.b, on peut remarquer que la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) du polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  augmente avec la température jusqu'à  $T=362$  K et donne un pic maximum dans la permittivité  $\epsilon'=428$ , après elle diminuée à une température

donnée, cela peut être attribué principalement au nombre décroissant de dipôles qui contribuent à la polarisation. De plus, il est clair que cette l'augmentation de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) peut être attribuée à l'orientation des dipôles qui se sont formés à partir des porteurs de charge. Au-dessus de la température ( $T>360K$ ) c'est la température du fusion du liquide ionique. Dans ce cas la mobilité des charges dans le polymère sera difficile, ce qui implique qu'il n'y a pas le phénomène de relaxation dans la matrice polymérique. L'augmentation de la permittivité au-dessus de la température ambiante peut être due à une augmentation de la mobilité moléculaire et peut également être due en partie à l'expansion du réseau et en partie à l'excitation des porteurs de charge, qui sont susceptibles d'être présents à l'intérieur de l'échantillon au niveau de l'imperfection des sites. A plus basse température, les molécules sont immobiles et par conséquent, le nombre de dipôles, qui facilitent l'orientation avec le champ, sera plus faible.

Par comparaison la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) avec l'état pur du polystyrène (non dopé) sur la figure III.2.b, on constate que la transition de phase est apparue à une température de (380 K) par rapport le polystyrène dopé, ceci peut être dû au changement du mode vibrationnel du dopant.

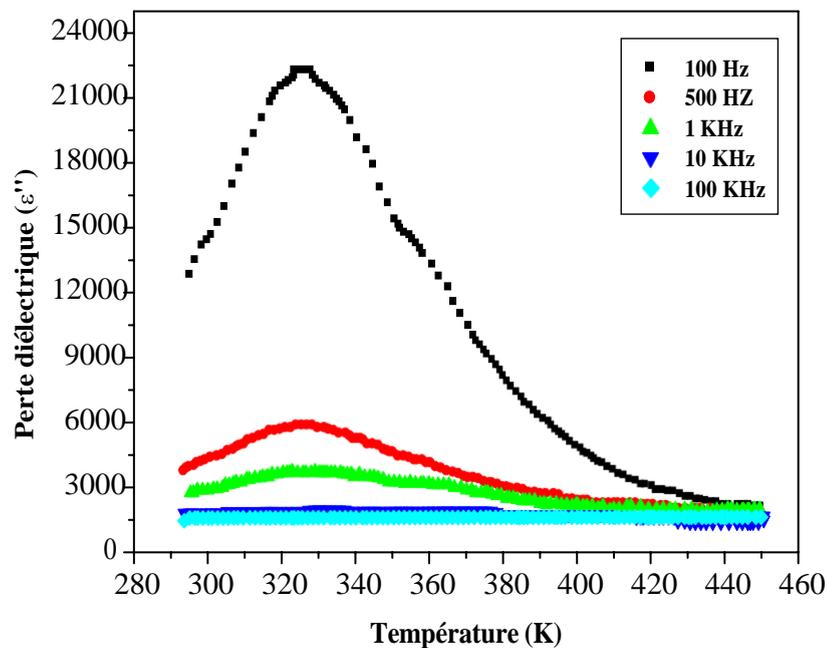
La dépendance en fonction de la fréquence, elle convient de noter que la diminution de la tendance à baisser les valeurs de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) à des fréquences plus élevées, ce qui peut être attribué à la polarisation de la charge d'espace et à la polarisation interfaciale en raison des défauts et de l'hétérogénéité présents dans le polymère. De plus, la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) diminue avec l'augmentation de la fréquence en raison de la dispersion diélectrique. En effet, les dipôles ne peuvent suivre l'alternance du champ sans un décalage mesurable en raison de forces de ralentissement ou de frottement internes.

### **III.8.3. L'évolution de la Perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences**

Comme nous avons dit précédemment, tous les diélectriques ont deux types de pertes, un est une perte de conduction représentant le flux de charge réelle à travers le diélectrique. L'autre est une perte diélectrique due au mouvement ou à la rotation des atomes ou des molécules dans un champ électrique alternatif.

### Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

La figure III.6 représente la variation dans les pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) du polystyrène dopé avec  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$  en fonction de la température pour différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 10 KHz et 100 KHz).



**Fig.III.3.b : Variation de la permittivité diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température avec différentes fréquences de polystyrène dopé par  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$**

A partir de la figure III.3.b, on remarque que la perte diélectrique augmente rapidement avec l'augmentation de la température pour toute la gamme des basses fréquences ( $f \leq 1 \text{ KHz}$ ) jusqu'à  $T=345\text{K}$  pour donner son maximum ( $\epsilon''= 23450$ ), puis elle descend après une température donnée ( $T > 350 \text{ K}$ ). La dispersion diélectrique apparaissant à haute température est généralement admise comme étant due au mouvement de diffusion rotatoire des molécules d'une position quasi stable à une autre autour de la liaison squelettique impliquant un réarrangement conformationnel à grande échelle de la chaîne principale et est généralement connue sous le nom relaxation. Le pic de perte désigné comme pic de relaxation à un niveau beaucoup plus élevé est dû aux mouvements moléculaires dans les plis à la surface de la cristallite du liquide ionique utilisé.

La dispersion diélectrique à basse température est attribuée à la réponse diélectrique des groupes latéraux, qui sont considérés comme plus mobiles ; ou le

## Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions

---

petit déplacement des dipôles près du gelé en position et est généralement connu sous le nom de  $\alpha'$  –relaxation [9].

La variation de la perte diélectrique suggère l'effet net d'un certain champ interne dans le polymère avec le champ alternatif externe. Les interactions dipôle-dipôle

entre les différents groupes ou de nombreuses interactions corporelles suggèrent des pertes plus faibles avec une gamme de fréquences plus élevée. Les pertes plus importantes à des fréquences plus basses, comme le montre la figure III.3.b, pourraient être associées à la polarisation des porteurs de charge piégés [10]. Avec l'augmentation de la fréquence, la polarisation diminue et devient extrêmement faible à des fréquences plus élevées. Les pertes plus faibles avec la fréquence semblent également montrer la diminution du nombre de charges et le retard de stabilisation des dipôles en raison de la disponibilité d'un temps très court dans un demi-cycle de tension alternative [11]. Ainsi, le pic de perte diélectrique est décalé vers les fréquences plus élevées par rapport au pic à haute fréquence indiquait qu'il y avait une large distribution du temps de relaxation.

Par comparaison avec le polystyrène à l'état pur, la perte diélectrique est dû à la perturbation du système de phonons par l'application d'un champ électrique, l'énergie transférée au phonon est dissipée sous forme de chaleur.

### III.9. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail indiquent la réponse diélectrique de dispersion de liquide ionique méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$  dans le polystyrène comme agent dopant est une technique puissante pour la caractérisation de la nature diélectrique de la surface de polystyrène très différents.

La dépendance de la température et en fonction de la fréquence des propriétés diélectriques du polystyrène dopé avec méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$  a montré un effet majeur du dopant.

La conductivité est la propriété la plus essentielle pour tout un matériau conducteur, la variation de la conductivité ( $Log\sigma$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences montre pour les fréquences basses que les phénomènes de relaxation attribués aux effets d'interface et à la polarisation d'orientation sont très présents pour le polystyrène dopé avec méthylène bis-méthyl imidazolium  $[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$ , cela implique que les molécules constituant notre échantillon a des structures asymétriques, donc ils possèdent des moments dipolaires permanents.

### **Chapitre III : Partie expérimentale & Résultats et discussions**

---

La constante diélectrique et la perte diélectrique du polystyrène dopé diminuaient fortement avec l'augmentation de la température aux hautes fréquences. Cela confirme

que le processus de relaxation de l'échantillon est activé thermiquement, ce qu'indique que le processus de relaxation est dominé par le mouvement à courte distance des porteurs de charge. Par conséquent, les courbes de constante et de perte diélectrique dans sur une large

gamme de fréquences et à différentes températures présentent une bonne ressemblance avec la forme et la position de température du pic en polystyrène expliqué par la polarisation de la charge d'espace. Ce fait est causé par l'imperfection des matériaux et la mobilité des ions de liquide ionique utilisé.

### **III.9. References bibliographies**

- [1] J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, et D. W. Armstrong, « Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no 2, p. 593–604, 2005.
- [2]. Abd El-Hadi, M., Saqan, S. and Zihlif, A. (2006). Thermoelectrical Behavior of Zeolite/Epoxy Composites, *Materials Technology*, 23: 152–157.
- [3]. Kittel, C. (1980). *Thermal Physics*, 2nd edn, Ch. 1, W. Freeman and Company, New York.
- [4]. Li, J.; Wang, L.; Li, S.; Zhang, M.; Wu, Q. Resistivity-Temperature Behavior of Acetylene Carbon Black Filled PE-HD/EVA/PE-LD Conductive Foamed Composites. *China Plast.* 2010, 9, 49–52.
- [5]. L.A. Rosen and D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, 140 (1990) 82.
- [6]. C.J.F. Bittcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [7]. S.I. Shih and R.D. Gould, « Frequency dependence of electronic conduction parameters in evaporated thin films of cobalt phthalocyanine », *Thin Solid Films*, 254 (1995) 187-193.
- [8]. Brij N. Singha Arvind K. Tiwari, « Optimal selection of wavelet basis function applied to ECG signal denoising », *Digital Signal Processing*, 16 (2006) 275-287.
- [9]. Avinash Kharea Bhabani Prasad Mandal, « A PT-invariant potential with complex QES eigenvalues », *Physics Letters A*, (2000) 53-56.
- [10]. Y.J. Kao R.L. Juliano, « Interactions of liposomes with the reticuloendothelial system effects of reticuloendothelial blockade on the clearance of large unilamellar vesicles », *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 677(1981) 453-461.
- [11]. David G. James, « Field Evaluation of Herbivore-Induced Plant Volatiles as Attractants for Beneficial Insects: Methyl Salicylate and the Green Lacewing, *Chrysopa nigricornis* », *Journal of Chemical Ecology*, 29 (2003) 1601–1609.
- [12] Walid HARIZI, « Synthèse et étude des propriétés électrique et diélectrique d'un liquide ionique à base d'imidazolium », UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN – TIARET, 2021.

# ***Conclusion générale***

## Conclusion générale

---

Le présent travail réalisé dans ce mémoire effectué en grande partie au laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) à l'université de Tiaret. L'objectif de ce mémoire, consiste à synthétiser des échantillons du polystyrène dopé par un liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium  $[M(CH_2) IM^{2+}][2I]$ , afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques, et de trouver les méthodes adéquates pour leurs utilisations dans des applications comme matériau semi-conducteur. La synthèse et la caractérisation de ce liquide ionique a été effectuée au laboratoire (LSCT) dans la thèse « Synthèse et étude des propriétés électrique et diélectrique d'un liquide ionique à base d'imidazolium » qui posséder des propriétés de conduction améliorées par rapport aux liquides ioniques monocationiques.

Il est indiscutable que pour atteindre ce but, il a fallu de purifiés tous les réactifs mentionnés dans les détails expérimentaux avant leurs utilisations en procédés de polymérisation et dopage de polystyrène à température allant jusqu' à 80°C. L'échantillons de polystyrène obtenu après le dopage par méthylène bis-méthyle imidazolium  $[M(CH_2) IM^{2+}][2I]$  a été suivi par une étude dynamique moléculaire par la spectroscopie d'impédance. Les mesures des différentes variations dans la conductivité électrique ( $Log\sigma$ ), la partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) ou bien permittivité diélectrique et la partie imaginaire de la constante diélectrique ( $\epsilon''$ ) ou bien perte diélectrique ont été étudiés en fonction de la température aux différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1KHz, 10 KHz et 100 KHz).

La variation dans la conductivité ( $Log\sigma$ ) de notre échantillon obtenu, montre que la diminution de la conductivité vers les basses fréquences mène à une polarisation d'électrode aux effets d'interface et à la polarisation d'orientation, ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation de ( $\epsilon'$ ) à haute température. La dépendance de la conductivité en fonction de la température se comporte, aux hautes températures comme un conducteur et comme un isolant pour les basses températures. Cela indique les propriétés d'un semi-conducteur.

Les variations dans la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) et dans la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) du polystyrène dopé diminuaient fortement avec l'augmentation de la température aux basses fréquences. Cela confirmé que le processus de relaxation de l'échantillon est activé thermiquement, ce qu'indique que le processus de relaxation est dominé par le mouvement à courte distance des porteurs de charge. Par conséquent, les courbes de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) et de la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) dans une large gamme de

## Conclusion générale

---

fréquences et à différentes températures présentent une bonne ressemblance avec la forme et la position de température du pic en polystyrène expliqué par la polarisation de la charge d'espace. Ce fait est causé par l'imperfection des matériaux et la mobilité des ions de liquide ionique utilisé, cela explique que notre liquide ionique (dopant) atteint à sa température de fusion.

## Résumé :

Le but de ce mémoire, est la polymérisation du polystyrène en premier étape et leur dopage en deuxième étape avec une nouvelle classe d'une solution ionique non conventionnelle dite « Liquides ioniques dicationique », le liquide ionique utilisé est le méthylène bis-méthyle imidazolium  $[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$ .

L'amélioration dans ses propriétés électriques et diélectriques a été étudiée par des mesures dans la conductivité électrique ( $Log \sigma$ ), la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$ ) et la perte diélectrique ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température aux différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1KHz, 10 KHz et 100 KHz). La dépendance de ces paramètres en fonction de la température se comporte, aux hautes températures comme un conducteur et comme un isolant pour les basses températures. L'activation thermique du processus de relaxation est causée par la mobilité des ions de liquide ionique dicationique utilisé.

## الملخص:

الهدف من هذه الأطروحة هو بلمرة البوليستيرين في الخطوة الأولى وتنشيطها في الخطوة الثانية مع فئة جديدة من المحلول الأيوني غير التقليدي يسمى "السوائل الأيونية ديكاتيون" ، السائل الأيوني المستخدم هو ميثيلين ثنائي ميثيل إيميدازوليوم



تمت دراسة التحسن في خواصه الكهربائية والعازلة من خلال قياسات الموصلية الكهربائية ( $Log \sigma$ ) ، السماحية العازلة ( $\epsilon'$ ) وفقدان العازل ( $\epsilon''$ ) بدلالة درجة الحرارة عند ترددات مختلفة (100 هرتز ، 500 هرتز ، 1 كيلو هرتز ، 10 كيلو هرتز و 100 كيلو هرتز) . اعتماد هذه المعلمات على درجة الحرارة يتصرف ، في درجات حرارة عالية كموصل وكعازل لدرجات الحرارة المنخفضة. التنشيط الحراري لعملية الاسترخاء ناتج عن حركة أيونات السائل الأيوني المستخدم.

## Abstract :

The goal of this thesis is the polymerization of polystyrene in the first step and their doping in the second step with a new class of an unconventional ionic solution called “dicationic ionic liquids”, the ionic liquid used is methylene bis-methyl imidazolium  $[ M (CH_2) IM_2^+ ][2I^-]$ .

The improvement in its electrical and dielectric properties was studied by measurements in electrical conductivity ( $Log \sigma$  ), dielectric permittivity ( $\epsilon'$  ) and dielectric loss ( $\epsilon''$  ) as a function of temperature at different frequencies (100 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 10 KHz and 100 KHz). The dependence of these parameters on the temperature behaves, at high temperatures as a conductor and as an insulator for low temperatures. The thermal activation of the relaxation process is caused by the mobility of ions of the dicationic ionic liquid used.