



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

## Mémoire

*Présenté par :*

**M<sup>elle</sup> : HACHEMI Chahrazed**

**M<sup>elle</sup> : LAZIZI Loubna**

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master II***

**Filière : Chimie**

**Spécialité: Chimie des Polymères**

**Sujet :**

*Influence des liquides ioniques sur la  
polymérisation de l'aniline*

Soutenu le : 20/06/2017

Devant le jury:

Mr. KADARI Ahmed	MCA	Président	UNIV .Tiaret
Mr. BOUHADJAR Larbi	MAA	Examineur	UNIV .Tiaret
Mr. DEBDAB Mansour	MCA	Encadreur	UNIV .Tiaret



# Remerciements

*Nos remerciements vont en premier lieu à **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions ainsi les personnes qui contribuent à son succès, grâce à leur soutien, leur conseil ou tout simplement leur bonne humeur.*

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) à l'Université " Ibn Khaldoun ", - Tiaret.*

*Nos remerciements vont à notre encadreur Monsieur **DEBDAB MANSOUR**, Maitre de conférence classe "A" et Monsieur **CHAKER YASSINE** doctorant et nombre dans laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) à l'Université " Ibn Khaldoun ", - Tiaret. Qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, ses patiences et ses soutiens et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions très vivement les membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nos sincères remerciements vont à Monsieur **Mr. KADARI AHMED** Maitre de conférence classe "A" à la faculté des sciences de la Matière de l'Université "Ibn Khaldoun", de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous adressons nos respectueux remerciements au, **Mr. BOUHADJAR LARBI** Maitre-assistant Classe "A" à l'Université " Ibn Khaldoun ".*

*En fin nous remercions les enseignants et toutes personnes Qu'ils nous soutenu dans les moments les plus difficiles.*



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chères mamans « Amina » et « Mima elhadja »*

*Mes très chers pères « Adda » et « benhlina »*

*Mon trésor « Yassine »*

*Ma sœur « Meriem » et mes frères « Amine » et « Mustafa »*

*Mon binôme « Chahrazed » et « Ses parents »*

*Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail  
merci infiniment.*

*Lazizi Loubna*



*Dédicace*



*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma très chère mère «Fadila »*

*Mon très cher père « Said»*

*Ma sœur « Nacéra » et mes frères« Rayane » et « Youcef »*

*Mon binôme « Loubna » et « Ses parents ».*

*Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail  
merci infiniment.*

*HACHEMI Chahrazed*

# Sommaire

<i>Liste des Tableaux</i> .....	<i>I</i>
<i>Liste des Figures</i> .....	<i>II</i>
<i>Liste des Symboles et des Abréviations</i> .....	<i>III</i>
<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>

## Chapitre I : Les polymères

<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Historique</b> .....	<b>5</b>
<b>I.3. Les polymères</b> .....	<b>6</b>
<b>I.4. Les monomères</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5. Différentes classes des polymères</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.1. Classification Selon leur nature chimique</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.2. Classification selon leur origine</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.3. Classification selon leur structure des chaînes (architecture)</b> .....	<b>8</b>
<b>I.5.4. Classification selon le comportement thermique</b> .....	<b>10</b>
<b>I.5.5. Classification selon la structure chimique</b> .....	<b>13</b>
<b>I.5.6. Classification selon leur cristallinité</b> .....	<b>16</b>
<b>I.5.7. Classification selon leur domaine d'application</b> .....	<b>18</b>
<b>I.6. Propriétés des polymères</b> .....	<b>19</b>
<b>I.6.a. Propriétés physiques des polymères</b> .....	<b>19</b>
<b>I.6.a.1. La masse volumique</b> .....	<b>19</b>
<b>I.6.a.2. La température</b> .....	<b>19</b>

<b>I.6.a.3. Solubilité</b> .....	20
<b>I.6.4.a. Morphologie</b> .....	20
<b>I.7. Applications des polymères</b> .....	20
<b>I.7.1. Les polymères les plus utilisés, ces propriétés et usage</b> .....	21
<b>I.8. Les différentes méthodes de synthèse des polymères</b> .....	22
<b>I.8.1. Réaction de polycondensation</b> .....	23
<b>I.8.2. La polymérisation en chaîne</b> .....	23
<b>I.8.2.1. Polymérisation radicalaire</b> .....	24
<b>I.8.2.2. La polymérisation ionique</b> .....	25
<b>I.8.2.2.a. Polymérisation anionique</b> .....	26
<b>I.8.2.2.b. Polymérisation cationique</b> .....	26
<b>I.9. Conclusion</b> .....	26
<b>Références bibliographiques</b> .....	27

## **Chapitre II : Les liquides ioniques**

<b>II.1. Introduction</b> .....	30
<b>II.2. Historique</b> .....	31
<b>II.3. Application en synthèse organique</b> .....	33
<b>II.4. Définition de liquide ionique</b> .....	34
<b>II.5. Structures des liquides ioniques</b> .....	36
<b>II.6. Classifications des LIs</b> .....	37
<b>II.7. Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LIs</b> .....	39
<b>II.7.1. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion</b> .....	39
<b>II.7.2. Viscosité</b> .....	40

II.7.3.Densité.....	40
II.7.4.Toxicité et dangerosité.....	40
II.7.5.Stabilité chimique et acidité.....	40
II.7.6.Température de dégradation.....	41
II.8.Contraintes des liquides ioniques.....	42
II.9.Synthèse des liquides ioniques.....	42
II.9.1 Réaction de quaternisation.....	43
II.9.2 Réaction d'échange de l'anion.....	44
II.9.3. Purification des LIs.....	45
II.10.Applications des liquides ioniques.....	45
II.10.1 Electrolytique.....	45
II.10.2 Synthèse organique.....	46
II.10.3 Pharmaceutique.....	46
II.10.4 Purification.....	46
II.10.5 Applications dans le domaine des procédés de séparation.....	47
II.11. Conclusion.....	47
Références bibliographiques.....	48

## Chapitre III : La Polyaniline

III.1.Introduction.....	54
III.2.Historique.....	54
III.3. Formule chimique du monomère et Structure du polymère.....	56
III.3.1.Formule chimique du monomère (aniline).....	56
III.3.2.Propriétés physico-chimiques.....	56
III.3.3. Structure du polymère (polyaniline).....	57



<b>III.4. Différentes formes de la polyaniline.....</b>	<b>58</b>
<b>III.4.1. Polyanilines isolantes, formes bases (non dopée) .....</b>	<b>58</b>
<b>III.4.2. Polyaniline conductrice (dopée).....</b>	<b>60</b>
<b>III.5. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline.....</b>	<b>62</b>
<b>III.5.1. Polymérisation oxydative de l'aniline.....</b>	<b>62</b>
<b>III.5.1. Synthèse par voie chimique.....</b>	<b>63</b>
<b>III.5.1.a. Facteurs influents sur la réaction de polymérisation.....</b>	<b>63</b>
<b>III.5.2. Synthèse par voie électrochimique.....</b>	<b>65</b>
<b>III.5.3. Polycondensation.....</b>	<b>65</b>
<b>III.6. Propriétés de la polyaniline.....</b>	<b>67</b>
<b>III.6.1. Les propriétés électriques.....</b>	<b>67</b>
<b>III.6.2. Les propriétés optoélectroniques.....</b>	<b>68</b>
<b>III.7. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....</b>	<b>68</b>
<b>III.8. Problématique.....</b>	<b>71</b>
<b>III.9. Les applications de la polyaniline.....</b>	<b>71</b>
<b>III.9.1. Batteries rechargeables organiques.....</b>	<b>72</b>
<b>III.9.2. Diodes électroluminescentes organiques (O.LED).....</b>	<b>74</b>
<b>III.9.3. Cellules photovoltaïques.....</b>	<b>75</b>
<b>III.9.3. Protection des métaux contre la corrosion.....</b>	<b>75</b>
<b>III.10. Conclusion.....</b>	<b>76</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>77</b>

---

## Chapitre IV: Partie Expérimentale

<b>IV.1.Introduction</b> .....	81
<b>IV.2.Produits et appareils utilisés</b> .....	81
<b>IV.2.a. Produits utilisés</b> .....	81
<b>IV.2.b. Appareils et instruments utilisés</b> .....	82
<b>IV.2.b.1.Spectroscopie infrarouge</b> .....	82
<b>IV.2.b.1.a.Principe de la spectroscopie infrarouge</b> .....	83
<b>IV.2.b.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)</b> .....	83
<b>IV.2.b.3. Spectroscopie UV-visible</b> .....	84
<b>IV.2.b.3.a.Principe de la spectroscopie UV-visible</b> .....	84
<b>IV.2.b.4. Diffraction des rayons X(DRX)</b> .....	85
<b>IV.2.b.5. Mesurediélectrique</b> .....	86
<b>IV.3. Synthèse de la polyaniline émeraldine sel (PANI-ES)</b> .....	87
<b>IV.3.a. Synthèse de la PANI-ES en absence de liquide ionique</b> .....	87
<b>IV.3.b. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique</b> .....	88
<b>IV.3.b.1.Synthèse de la phase liquide ionique</b> .....	88
<b>IV.3.b.2.Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique comme un réactif</b> .....	89
<b>IV.3.C. Synthèse de la PANI-ES en absence de liquide ionique</b> .....	90
<b>IV.3.d. Caractérisation de la PANI-ES en absence de liquide ionique</b> .....	93
<b>IV.3.d.1. Caractérisation optique de la PANI-ES en absence de LI</b> .....	93
<b>IV.3.d.1.a. Spectroscopie IR</b> .....	93

IV.3.d.1.b. Spectrophotométrie UV-Visible.....	94
IV.3.d.2.Caractérisation morphologique de la PANI-ES en absence de LI.....	97
IV.3.d.2.1.DRX.....	97
IV.3.d.3.Etude diélectrique de la PANI-ES en absence de liquide ionique.....	98
IV.3.E. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique.....	100
IV.3.E.1. Synthèse de la phase liquide ionique.....	100
IV.3.E.1.a)- Quaternisation de l'atome d'azote.....	100
IV.3.E.1.b)- Métathèse anionique.....	102
IV.3.E.2. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique en tant qu'équivalent synthétique.....	105
IV.3.F. Caractérisation de la PANI-ES en présence de LI.....	108
IV.3.F.1. Caractérisation optique.....	108
IV.3.F.1.a. Spectroscopie IR.....	108
IV.3.F.1.b. Spectrophotométrie UV-Visible .....	109
IV.3.F.3. Etude diélectrique de la PANI-ES en présence de liquide ionique....	110
IV.3.F.4.Comparaison de la conductivité des deux échantillons étudiés.....	112
IV.3.F.5.Tentative de la synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique en tant que solvant ayant un caractère acide .....	113
IV.3.F.5.a. Effet du liquide ionique en absence de l'acide sulfurique.....	113
IV.3.F.6. synthèse de la phase liquide ionique.....	114
IV.3.F.6.a)- Quaternisation de l'atome d'azote.....	114
IV.3.F.6.b)- Métathèse anionique .....	115

## Sommaire

---

<i>Conclusion générale</i> .....	<b>116</b>
----------------------------------	------------

## *Liste des Tableaux*

<b>Tableau.I.1.</b>	Propriétés des polymères les plus utilisés avec leurs applications.....	22
<b>Tableau.II.1.</b>	Les Anions des LIs.....	36
<b>Tableau.II.2.</b>	Propriétés physiques de quelques LIs à température ambiante.....	41
<b>Tableau III.1.</b>	Propriétés physiques et chimiques de l'aniline.....	56
<b>Tableau.III.2.</b>	Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.....	61
<b>Tableau.III.3.</b>	Quelques Performances des Batteries à base des polymères conducteurs...	73
<b>Tableau.IV.1.</b>	Récapitulatif des produits utilisés.....	81
<b>Tableau.IV.2.</b>	Attribution des différentes bandes de vibration de PANI-ES en absence de LI .....	94
<b>Tableau.IV.3.</b>	Attribution des différentes bandes de vibration de PANI-ES en présence de LI.....	108
<b>Tableau IV.4</b>	Comparaison entre PANI-ES en absence et en présence de LI.....	113

## *Liste des Figures*

<b>Figure.I.1.</b>	La constitution d'un polymère .....	06
<b>Figure.I.2.</b>	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire .....	08
<b>Figure.I.3.</b>	Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.....	09
<b>Figure.I.4.</b>	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	10
<b>Figure.I.5.</b>	Représentation schématique des polymères dendritiques .....	10
<b>Figure.I.6.</b>	Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.....	11
<b>Figure.I.7.</b>	Représentation schématique d'un polymère thermodurcissable.....	12
<b>Figure.I.8.</b>	Comparaison entre Les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables.....	12
<b>Figure.I.9.</b>	Représentation schématique d'un polymère élastomères.....	13
<b>Figure.I.10.</b>	Représentation schématique des différentes compositions moléculaires et architectures des copolymères.....	16
<b>Figure.I.11.</b>	Représentation schématique de la structure des polymères amorphes a différentes échelles [12], [a]- construction d'un segment de chaîne [b]- macromolécule [c]- enchevêtrement macromoléculaire [d]- structure macroscopique homogène et isotrope.....	17
<b>Figure.I.12.</b>	Structure d'un polymère semi- cristallin.....	18
<b>Figure.II.1.</b>	La formule de sel d'heptadichloroaluminate.....	31
<b>Figure.II.2.</b>	La dimérisation des butènes dans les LIs a base de chloroaluminates.....	33
<b>Figure.II.3.</b>	Les LIs, un sous-ensemble des sels fondus .....	34
<b>Figure II.4.</b>	Cations des LIs.....	35

<b>Figure II.5.</b>	Structure des liquides ioniques les plus utilisés.....	36
<b>Figure II.6.</b>	Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion $PF_6^-$ et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.....	37
<b>Figure II.7.</b>	Différentes classes de liquides ioniques.....	38
<b>Figure III.1.</b>	Formule de la polyaniline préparée par Letheby.....	54
<b>Figure III.2.</b>	Structure de l'indamine.....	55
<b>Figure III.3.</b>	Structures d'aniline.....	56
<b>Figure III.4.</b>	Structure générale de la polyaniline. Le terme y désigne le degré d'oxydation Du matériau.....	57
<b>Figure III.5.</b>	Échelle de conductivité électrique de polyaniline .....	58
<b>Figure III.6.</b>	Différentes formes de la polyaniline base.....	59
<b>Figure III.7.</b>	Structure chimique d'éméraldine-sel.....	60
<b>Figure III.8.</b>	Formule chimiques représentant la PANI dopée par un acide HA et la PANI dédopée.....	60
<b>Figure III.9.</b>	Synthèse de leucoéméraldine par polycondensation.....	66
<b>Figure III.10.</b>	Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle Voltamétrique.....	68
<b>Figure III.11.</b>	Formation du cation radical de l'aniline.....	68
<b>Figure III.12.</b>	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	69
<b>Figure III.13.</b>	Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux....	69
<b>Figure III.14.</b>	Propagation de la chaîne de la polyaniline.....	69

<b>Figure III.15.</b> Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	70
<b>Figure III.16.</b> Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi -oxydé ( $y = 0,5$ ).....	70
<b>Figure III.17.</b> Quelques applications de polyaniline.....	72
<b>Figure III.18.</b> Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	73
<b>Figure III.19.</b> Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	74
<b>Figure III.20.</b> Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.....	75
<b>Figure IV.1.</b> Le spectre électromagnétique.....	82
<b>Figure IV.2.</b> Le diagramme de Jablonski.....	83
<b>Figure IV.3 :</b> Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans le montage de Bragg- Brentano.....	86
<b>Figure IV.4.</b> Montage de la synthèse de produit sans LI.....	87
<b>Figure IV.5.</b> Représentation de l'aspect de produit obtenu sans LI.....	88
<b>Figure IV.6.</b> Montage de la synthèse de produit avec LI.....	89
<b>Figure IV.7.</b> Représentation de l'aspect de produit avec LI.....	90
<b>Figure IV.8.</b> La solubilisation de l'aniline dans un milieu acide.....	91
<b>Figure IV.9.</b> Montage de la synthèse de PANI sans LI.....	91
<b>Figure IV.10.</b> Synthèses de PANI.....	92
<b>Figure IV.11.</b> Filtration du PANI.....	92
<b>Figure IV.12.</b> Représentation de l'aspect de PANI sans LI.....	93



<b>Figure IV.13.</b> Spectre IR de la PANI-ES.....	94
<b>Figure IV.14.</b> PANI dissoute dans DMF.....	95
<b>Figure IV.15.</b> Spectre UV de l'aniline (Cours de chimie Organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de Lille).....	96
<b>Figure IV. 16.</b> Spectre UV de la PANI-ES.....	96
<b>Figure IV.17.</b> Diffractogramme RX de la PANI-ES.....	97
<b>Figure IV.18.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour Différentes fréquences. Polyaniline sans LI.....	99
<b>Figure IV.19.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes Fréquences. Polyaniline sans LI.....	99
<b>Figure IV.20.</b> La variation de logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences de la PANI-ES en absence de LI..	100
<b>Figures IV.21.</b> Montage de synthèse de LI.....	101
<b>Figures IV.22.</b> Filtration du solide beige obtenu .....	101
<b>Figures IV.23.</b> Montage de la réaction.....	103
<b>Figures IV.24.</b> Séparation des deux phases obtenues.....	103
<b>Figure IV.25.</b> Evaporateur rotatif.....	104
<b>Figure IV.26.</b> Liquide ionique obtenu.....	104
<b>Figure IV.27.</b> Montage de la synthèse du PANI en présence LI.....	106
<b>Figure IV.28.</b> PANI en présence LI.....	106
<b>Figure IV.29.</b> Filtration de PANI-ES.....	107
<b>Figure IV.30.</b> Représentation d'aspect de la PANI-ES en présence de LI .....	107
<b>Figure IV.31.</b> Spectre IR de la PANI-ES en présence LI.....	108

<b>Figure IV.32.</b> PANI dissoute dans DMF.....	109
<b>Figure IV.33.</b> Spectre UV de la PANI-ES en présence LI.....	109
<b>Figure IV.34.</b> Diffractogramme RX de la PANI-ES en présence LI.....	110
<b>Figure IV.35.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. Polyaniline en présence LI.....	111
<b>Figure IV.36.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. Polyaniline en présence LI.....	111
<b>Figure IV.37.</b> La variation de logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquence de PANI-ES en présence de LI .....	112
<b>Figure IV.38.</b> La variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour Hz de la PANI-ES en présence et en absence de LI.....	112
<b>Figures IV.39.</b> Liquide ionique préparé.....	114
<b>Figures IV.42.</b> Liquide ionique filtré .....	115
<b>Figures IV.41.</b> Pas de formation de la PANI-ES .....	116

## *Liste des abréviations*

**PEHD** : Polyéthylène haute densité

**PEBD** : Polyéthylène basse densité

**PE** : Polyéthylène

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**PVC** : Polychlorure de vinyle PVC

**PA** : Les polyamides PA

**SBS** :Styrène butadiène styrène

**SEBS** :Styrène éthylène butylène styrène

**EPDM** : Caoutchouc éthylène propylène ter polymère

**T<sub>g</sub>** :Température de transition vitreuse

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**T<sub>c</sub>** : Température de cristallisation.

**T<sub>ΔT</sub>** : Température de décomposition thermique.

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**PE** : Polyéthylène

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**PU** : Polyuréthane

**M** :Monomère

**R\*** :Radical libre

**I** : Molécule d'initiateur

**CN** :Cyanure

**COOR** :Ester

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**PANI** : Polyaniline

**LE** : Leucoemeraldine

**EB** : L'éméraldine base

**PG** : Pernigraniline

**PANI-ES** : Polyaniline Eméraldine sel.

**Y** : Degré d'oxydation du matériau

**X** : Le taux de dopage.

**SEC** : Chromatographie d'exclusion stérique

**M<sub>w</sub>** : la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau.

**PD** : Polydispersité

**LiCl** :Chlorure de lithium

**CaF<sub>2</sub>** : Fluorure de calcium

**THF** : Tétrahydrofurane

**NMP** : N-Méthyl-2-pyrrolidone

**O.LED** : Diodes électroluminescentes organiques

**SOV** : Solvants organiques volatils

**LI** : Liquides ioniques

**BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** : Tétrafluoroborate

**BF<sub>6</sub><sup>-</sup>** : Hexafluorophosphate

**Im** : Imidazolium

**Pyr** : Pyridinium

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**CILs** : Comprendre liquides ioniques chiraux

**UV** : Spectroscopie Ultra-violet

**IR** : Spectroscopie Infrarouge

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**Rdt** : Rendement

**DMF** : N, N-iméthylformamide

## *Liste des symboles*

**$I_0$**  : Intensité lumineuse

**A** : L'absorbance

**T** : La transmittance

**Å** : Unité de mesure de la longueur d'onde.

**$\lambda$**  : La longueur d'onde.

**E** : L'énergie.

**h** : La constante de Planck.

**V** : La fréquence d'une onde.

**$\sigma$**  : La conductivité

**S / cm** : Unité de mesure de la conductivité électrique

**h k l** : Les indices de Miller

**d** : La distance inter-réticulaire

**I** : L'intensité des courants

**V** : La tension mesurée

**d** : L'épaisseur de la pastille

**$\epsilon_1$**  : Variation de la permittivité

**T** : La température

# **Introduction**

**Générale :**





## *Introduction générale*

Depuis dizaines d'années, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche [1]. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues aux rhéologies des chaînes macromoléculaires très variées.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc. [2].

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

A travers son Histoire, l'homme a toujours utilisé les macromolécules, principalement sous leur forme naturelle, tels que le bois, les peaux et les fibres textiles. La rareté et le coût élevé de certains d'entre eux ont ouvert la porte au développement de nouveaux matériaux de remplacement. C'est ainsi que les 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles ont vu l'émergence de nouveaux polymères naturels et synthétiques. Ces derniers étaient connus pour être des matériaux isolants. Cette vision changea en 1977 avec les travaux d'Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Ideki Shirakawa et leurs collaborateurs. Ces derniers ont démontré que le polyacétylène devenait conducteur, affichant un saut de conductivité de  $10^{-9}$  à  $10^3$  S/cm, lors de l'oxydation ou de la réduction des liens insaturés du squelette du polymère [3,4]. Cette découverte majeure a été récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000 [5,6,7] et a marqué le début de l'ère des « métaux synthétiques ». Depuis, plusieurs polymères conjugués ont été développés et investigués. Dans certaines conditions, ces derniers présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux.

La polyaniline (PANI) est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés. Néanmoins, ce n'est pas un matériau très récent. En effet, son existence remonte à plus de 175 ans, au moment où elle a été «accidentellement» obtenue par Runge et décrite comme un dépôt noir indésirable formé sur l'anode pendant une électrolyse impliquant de l'aniline. Quelques années plus tard, en 1862, Letheby rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'éméraldine dans des conditions aqueuses acides [8]. En 1910, Green et Woodhead s'imposent comme les pionniers dans le domaine de la recherche concernant la polyaniline. On leur doit la première tentative réussie de synthèse chimique contrôlée et la différenciation des différents états redox et protonés ainsi que l'interconversion entre tous ces états [9]. Néanmoins, ce n'est qu'en 1986 que MacDiarmid a décrit la polyaniline comme un polymère conducteur électronique [10]. Sous l'effet d'un dopage, la polyaniline présente des transitions conducteur-isolant réversibles ainsi que des effets électrochromes pouvant être d'une grande utilité dans le développement de dispositifs d'affichage, de capteurs, de diodes et de transistors. Toutefois, la polyaniline est infusible et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, rendant sa mise en œuvre à grande échelle difficile.

Au début des années quatre-vingt-dix, pour la grande majorité des chimistes, le terme liquide ionique était obscur et peu connu. Depuis 2000, le nombre de publications et de brevets traitant dans ce domaine de recherche a augmenté de manière exponentielle.

Cependant, on peut se demander pourquoi les liquides ioniques suscitent un tel engouement au sein de la communauté scientifique. La réponse se trouve dans la structure même de ces sels organiques. En effet, leurs propriétés physico-chimiques sont très intéressantes et variées, et les multiples applications possibles dans la chimie organique font de ces entités des composés de choix comme solvants de substitution pour la catalyse et la synthèse supportée.

Les solvants usuels de la chimie organique sont parfois toxiques et peu compatibles avec l'environnement. En raison de leur faible tension de vapeur, les liquides ioniques se révèlent être une nouvelle alternative à leur utilisation. Les nouvelles normes en matière de protection de l'environnement incitent les industries chimiques et pharmaceutiques à mettre en œuvre des procédés permettant la minimisation ou l'élimination de tout rejet toxique. En conséquence les liquides ioniques commencent à intéresser activement ces industries [11]. La société Solvant Innovation [12], créée par le chercheur académique Peter Wasserscheid, la

compagnie Merck [13] et le groupe BASF [14] commercialisent depuis peu une grande variété de liquide ionique.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres principaux qui sont:

- Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les polymères consacré à leur définition, leur historique, leur synthèse, leur importante propriété physico-chimique et leurs applications.
- Nous réservons le deuxième chapitre à la présentation de quelques généralités sur liquides ioniques.
- Le troisième chapitre renferme un rappel bibliographique sur polyaniline, Nous entamerons ce chapitre par une description générale des polymères conducteurs qui sont des matériaux de nature organique appartenant à la famille des polymères spécifiques par leurs conduction électrique. Nous parlerons de quelques polymères conducteurs existants et une attention particulière sera apportée à la polyaniline. Nous présenterons également un état de l'art concernant leurs applications, leurs propriétés, leurs différents états d'oxydation, et méthodes de synthèse, leur mécanisme de polymérisation, et différentes classes et domaines d'applications.
- Enfin le quatrième chapitre est dédié à la synthèse et la caractérisation de polyaniline par voie chimique, Cette synthèse est réalisée en absence et en présence de liquide ionique comme solvant et en tant que solvant ayant un caractère acide, en citant les détails expérimentaux et tous les modes opératoires employés.

A la fin de ce travail, une conclusion générale représente les résultats les plus importants de ce mémoire est donnée.

### Références bibliographiques

- [1]: P.A. Miran; F.A. Bovey; L.W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901 (1999).
- [2]: P.G. De Gennes; Scaling Concept in Polymer Physics; Cornell University Press; Ithaca London (1979).
- [3]: Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, CK. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 16, 578.
- [4]: CK. Chiang, CR. Fincher, Y. M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau  
A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 1098.
- [5]: A.J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2591.
- [6]: A.G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2581.
- [7]: H. Shirakawa, Angew. Chem. Int. Ed., 2001,40, 2574.
- [8]: H. Letheby, J. Chem. Soc, 1862, 15, 161.
- [9]: A. G. Green, A. E. Woodhead, J. Chem. Soc Trans., 1910, 97, 2388.
- [10]: W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1,1986, 82, 2385.
- [11]: OLIVIER-Bourbigou, H.; Magna, L. J. Mol. Cat. A : Chemical (2002), 182, 419-137.  
Seddon, K.R. J. Chem. Biotechnol. (1997), 68, 351.
- [12]: <http://www.solvent-innovation.com>.
- [13]: [http://www.come2merck.com/servlet/PB/show/142150/IL\\_Brosch%FCre\\_Merck\\_08.2005pdf](http://www.come2merck.com/servlet/PB/show/142150/IL_Brosch%FCre_Merck_08.2005pdf).
- [14]: [http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic\\_liquids](http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic_liquids).

# **Chapitre I :**

## *Généralités sur les Matériaux Polymères*

## I.1. Introduction

Dans le passé, des matériaux de base durable, comme la pierre, le bronze et le fer, ont déterminé la culture humaine mais également des matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans notre société. Pour répondre à la demande croissante de certains de ces matériaux et améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie ont développé de nouveaux produits dont les matières plastiques qui présentent de nombreuses propriétés uniques, parfois inégalables [1].

Les polymères, appelés communément « matières plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, quelque fois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelque fois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers, et malléable. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elle adopte, qui est l'origine de cette diversité.

Les polymères sont des matériaux à molécules géantes résultant de l'assemblage de molécules élémentaires appelées monomères. Les chaînes obtenues par la répétition de ces monomères vont avoir des tailles et des masses molaires très importantes, typiquement supérieures à  $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , masse à partir de laquelle les polymères vont donner un matériau au sens mécanique du terme. Les polymères sont dans l'ensemble peu denses, compte tenu de leur origine organique et, par la suite, de la présence d'éléments constitutifs légers (Carbone, Oxygène, Hydrogène, Azote). La liaison covalente des carbones est la base de la notion de polymère. Par conséquent, les polymères possèdent une élasticité élevée dans le sens de la chaîne macromoléculaire [2].

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères.

## I.2. Historique

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels [3]. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par l'américain Charles Goodyear [4] et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot [5] lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène.

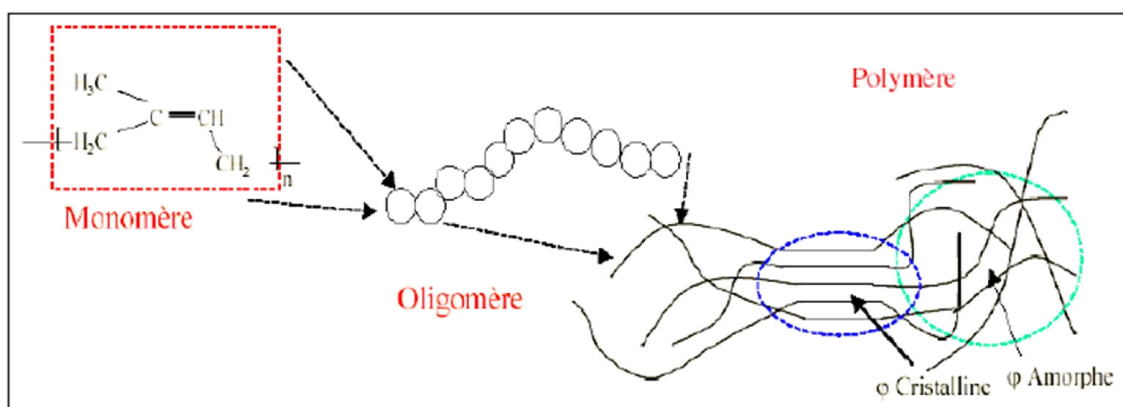
Une étape importante est franchie avec la production industrielle de polymères synthétiques, comme la bakélite en 1910 [6].

Hermann Staudinger [7]. Ce dernier est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux [7, 8].

### I.3. Les polymère

**Définition :** Qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, les polymères sont composés de longues chaînes d'atomes de carbone, sur les quelles sont fixés des éléments propres à la chimie organique (carbone, hydrogéné, azote), plus quelques autres éléments comme le chlore, le fluor et le soufre. Ces longues chaînes moléculaires sont appelées macromolécules.

Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs (ou unités) monomères (**figure I.1**). Suivant le schéma simpliste : -A-A-A-A- ou A représente une unité de monomère. la cohésion du système est due essentiellement à des liaisons secondaires et, dans certaines cas, a des liaisons covalents (polymères réticulés). Les propriétés des polymères dépendent fortement de la façon dont les chaînes sont disposées et assemblées [9].



**Figure I.1 :** la constitution d'un polymère

#### I.4. Les monomères

Les monomères sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées. En outre, les monomères possèdent une ou plusieurs fonctions chimiques potentiellement réactives.

#### I.5. Différentes classes des polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

##### I.5.1. Classification Selon leur nature chimique : On distingue :

###### ➤ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [10].

###### ➤ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques [10].

###### ➤ Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300°C ~ 350°C) comme les silicones [10].

##### I.5.2. Classification selon leur origine : On peut les classer en trois catégories :

###### ➤ Les polymères naturels

Ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

###### ➤ Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leur propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...), Ont toujours connu une certaine importance économique.



➤ **Les polymères synthétiques**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [11,12].

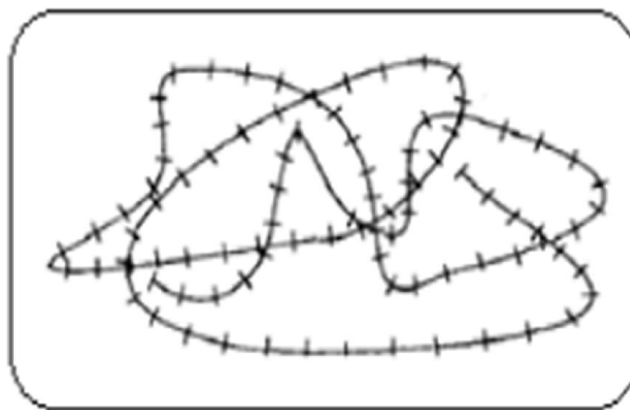
**I.5.3. Classification selon leur structure des chaînes (architecture) [13,14]**

Selon Tomalia [15], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

➤ **Polymères linéaires ou monodimensionnels**

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) Elevé mais fini d'unités monomères : de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représenté par un trait continu divisé en intervalle figurant chacun une unité monomère (**Figure I.2**) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molarité.

Ils sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne, depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation.

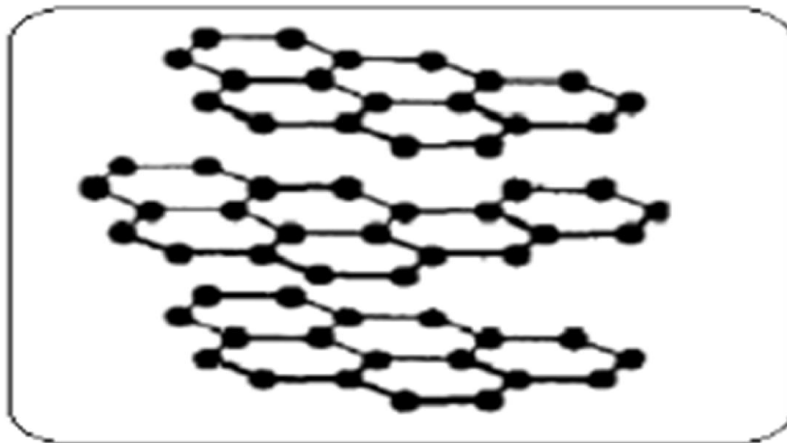


**Figure 1.2 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

➤ **Polymères bidimensionnels ou branchés**

Dont certaines peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques se sont encore des curiosités de laboratoire, ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simple (**Figure I.3**).

Ils découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

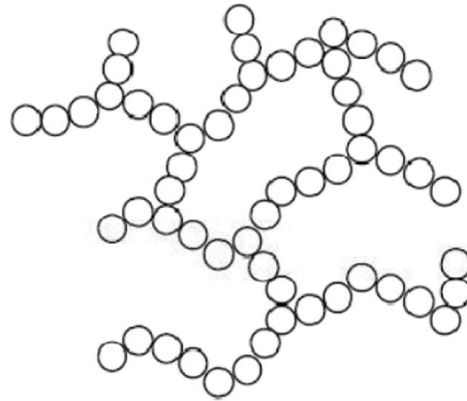


**Figure I.3** : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

➤ **Polymères tridimensionnels ou réticulés**

Ce sont des polymères produits par introduction de liaison covalente entre les chaînes polymériques linéaires ou ramifiées. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940 [16]. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

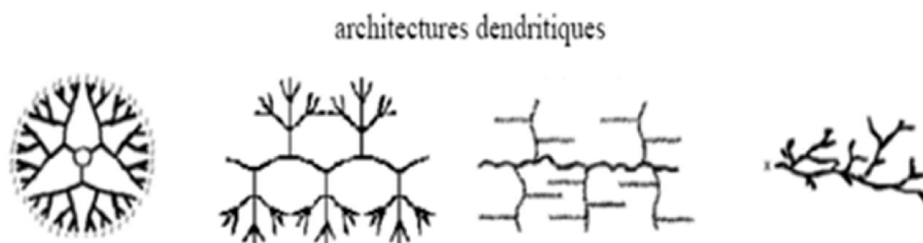
Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule (**Figure I.4**).



**Figure I.4** : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

➤ **Les systèmes dendritiques**

Constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [17]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [18] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [19] et Newkome [20], (**Figure I.5**).



**Figure I.5** : Représentation schématique des polymères dendritiques

#### I.5.4. Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

➤ **Les thermoplastiques**

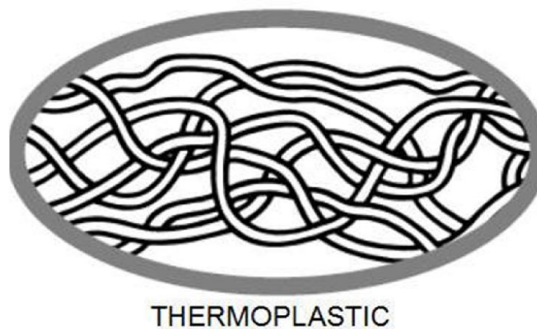
Un polymère thermoplastique possède une structure chimiquement linéaire. Il est composé de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion. Les chaînes peuvent être :

- Linéaires et denses : dans ce cas le polymère sera rigide, comme le PEHD (polyéthylène haute densité).
- Ramifiées : dans ce cas le polymère sera plus souple comme le PEBD (polyéthylène basse densité) [21].

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leur polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [22].

Ils sont capables soit de se dissoudre ou au moins d'être sensibles au gonflement sous l'action de nombreux solvants. Ils constituent la plus grande proportion de matières utilisées dans le monde.

Parmi les principaux thermoplastiques, on cite le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polystyrène PS, le polychlorure de vinyle PVC, les polyamides PA [21].



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

#### ➤ Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits (poudre à mouler solide ou résine liquide) dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides.

Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques

rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [23].

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible [24].

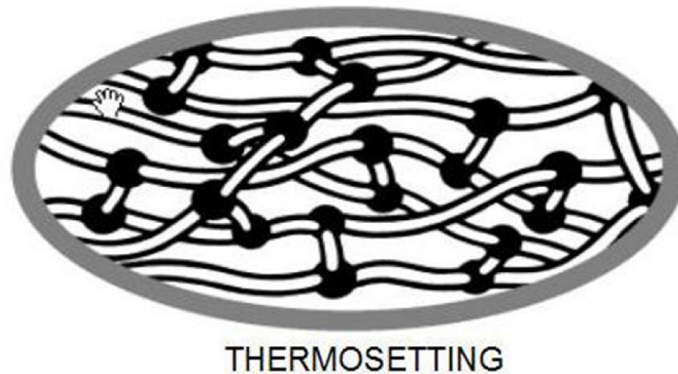


Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère thermodurcissable.

<p style="text-align: center;"><b>Ceux qui ramollissent sous l'effet de la chaleur, puis durcissent à nouveau une fois refroidis.</b></p> <p style="text-align: center;">On les appelle des <b>thermoplastiques</b>, car ils conservent leurs propriétés plastiques.</p> <p>Les molécules de ces polymères consistent en de longues chaînes, seulement reliées par des liaisons faibles.</p> <p>Ces liaisons sont si faibles qu'elles peuvent être rompues quand le plastique est chauffé.</p> <p>Les chaînes peuvent alors se modifier pour prendre une forme différente.</p> <p>Les liaisons faibles se reforment une fois la matière refroidie, et le thermoplastique garde sa nouvelle forme.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Ceux qui ne ramollissent jamais une fois moulés.</b></p> <p style="text-align: center;">On les appelle des <b>thermodurcissables</b>, car une fois leur forme acquise, elle ne peut plus être modifiée.</p> <p>Ces molécules de polymères se composent de longues chaînes, reliées par de nombreuses liaisons chimiques fortes.</p> <p>Les molécules de ces polymères consistent en de longues chaînes reliées par un grand nombre de liaisons fortes.</p> <p>Ces liaisons sont si solides qu'elles ne peuvent pas être rompues quand le plastique est chauffé.</p> <p>Ainsi la matière thermodurcissable garde toujours sa forme.</p>
---	--

Figure I.8 : Comparaison entre Les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables.

➤ **Les élastomères**

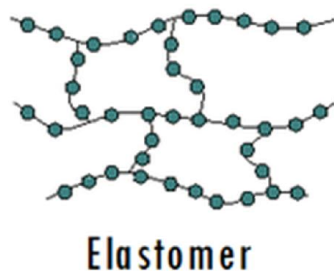
Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elle-même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [25].

Parmi les élastomères, on cite :

Styrène butadiène styrène (SBS)

Styrène éthylène butylène styrène (SEBS)

Caoutchouc éthylène propylène ter polymère (EPDM).



**Figure I.9 :** Représentation schématique d'un polymère élastomères.

### **1.5.5. Classification selon la structure chimique**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

➤ **Les homopolymères**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces dernières sont des longues chaînes formées par la répétition d'un seul type de monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [26].

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

➤ **Les copolymères**

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères chimiquement différents, appelés co-monomères. Il est donc formé d'au moins

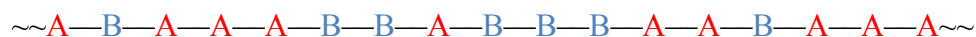
deux motifs de répétition, comme pour les homopolymères les copolymères peuvent se classer dans différents familles suivant la manière dont les motifs de répétition sont répartis dans les chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent être classés en deux familles :

### 1. Copolymères à structure homogène

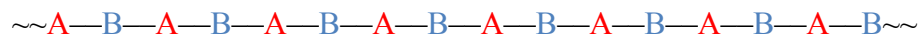
Ces copolymères comportent une seule phase amorphe et ne forment donc pas de microstructures. Ils présentent une seule "T<sub>g</sub>", qui est intermédiaire à celle relevée avec chacun des homopolymères correspondants. Ce type des copolymères a été principalement obtenu par voie radicalaire.

Ce type de copolymère peut être :

- **Aléatoire/Statistique** : disposition au hasard, pour lesquels, on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne. La structure de ces copolymères est déterminée par la composition initiale du mélange de monomères et par les valeurs de réactivité du couple de monomère considéré



- **Alterné** : alternance entre séquences A et B, équivaut à un enchaînement homopolymère  $-(AB)_n-$ .

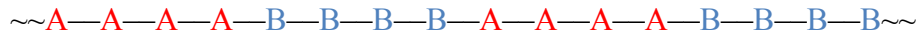


### 2. Copolymères à structure hétérogène

Ces copolymères sont issus du greffage sur un homopolymère ou du rayonnement d'un homopolymère, de chaînes d'au moins un autre homopolymère [27].

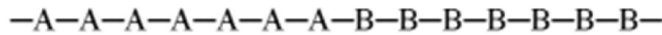
Ces copolymères comportent au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures [28]. Il est possible d'observer au moins deux points de transitions vitreuses "T<sub>g</sub>", identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondants. On distingue les copolymères :

- **A blocs /séquencé linéaire** : comporte des séquences plus ou moins longues de A et de B:

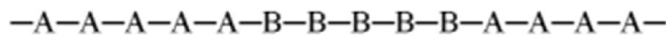


En fonction du nombre de blocs, on peut distinguer des diblocs, triblocs, tétrablocs...

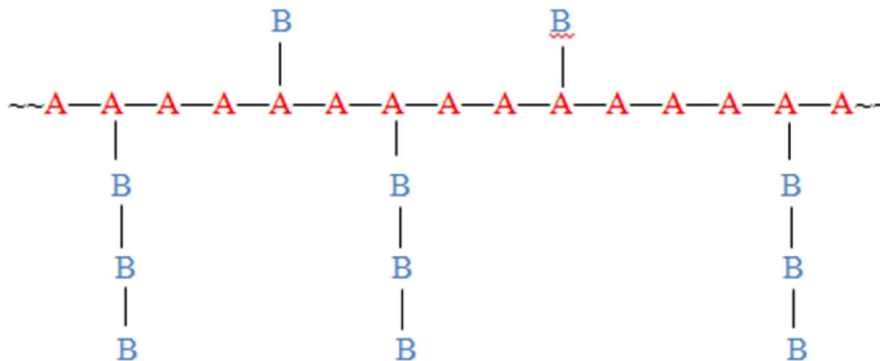
- Copolymère « dibloc » [AB]



- Copolymère « tribloc » [AB]



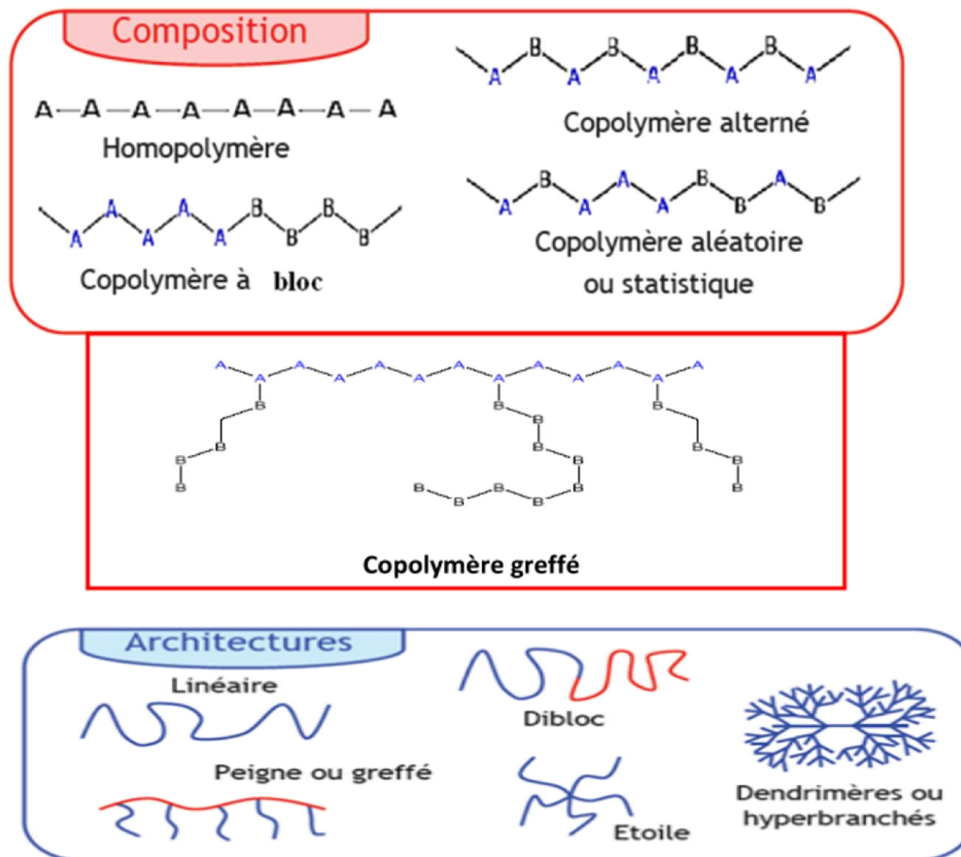
- **A greffons** : Le terme (greffé) désigne un copolymère constitué d'une chaîne polymère principale qui constitue le squelette (le tronc) sur laquelle sont connectées, par une liaison covalente, une ou plusieurs chaînes latérales de nature différente appelées les greffons.



- **Architecture des copolymères**

Dans le cas le plus simple, un homopolymère est une macromolécule linéaire constituée d'un seul type de monomères. Au niveau plus complexe, le polymère peut être composé de deux monomères, A et B de nature chimique différente, qui peut s'arranger de façon aléatoire, alterné, en bloc, réticulée, peigne ou en architectures dendritiques, il est appelé copolymère [29].





**Figure 1.10 :** Représentation schématique des différentes compositions moléculaires et architectures des copolymères.

Les compositions les plus simples de type homopolymère, statistique et alternée avec une architecture linéaire peuvent être obtenues facilement par des méthodes de polymérisation non contrôlée : par exemple la polycondensation (alternée) ou la polymérisation radicalaire en chaîne (statistique). Par contre, les architectures plus complexes nécessitent des méthodes de polymérisations dites « vivantes » ou contrôlées.

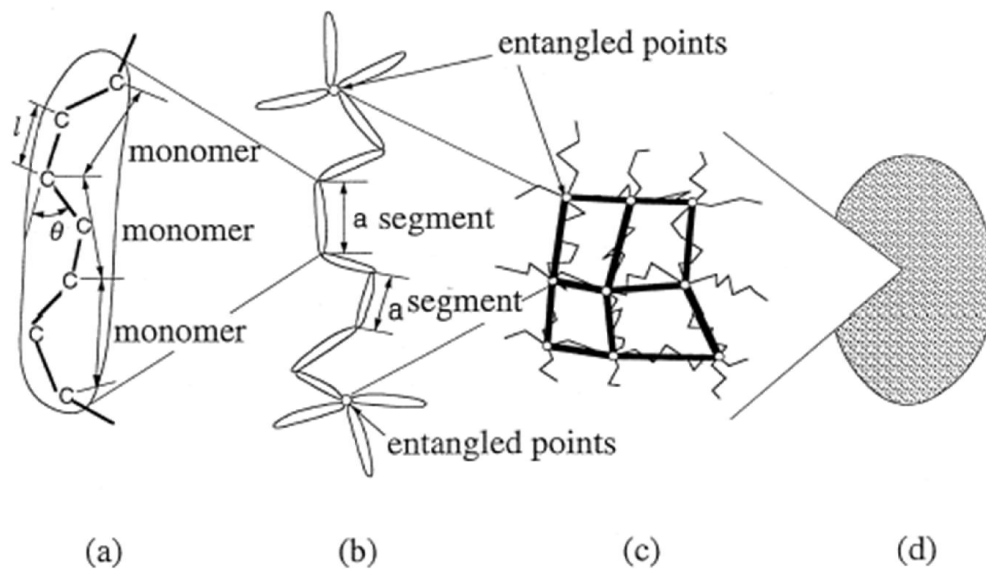
Pour la synthèse de nos copolymères nous avons choisi la polymérisation radicalaire non contrôlée pour faire des copolymères statistiques.

### I.5.6. Classification selon leur cristallinité

#### ➤ Polymère amorphe

Les dispositions configurationnelles (arrangement topologique des atomes au sein du monomère) et conformationnelles (agencement relatif des monomères d'une même molécule) ainsi que les spécificités de réalisation (cinétique de refroidissement) conduisent à un état partiellement ou totalement désordonné de la matière.

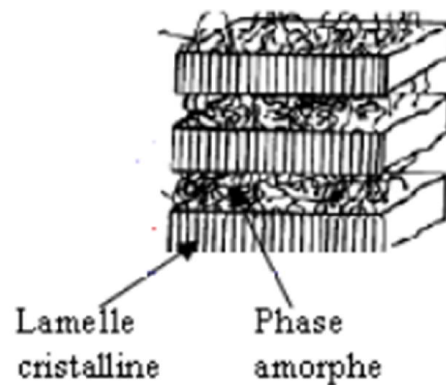
Les polymères est dit amorphe si le désordre moléculaire est complet. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les chaînes sont enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques (**Figure I.11**). Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.



**Figure I.11** : Représentation schématique de la structure des polymères amorphes a différentes échelles [12], [a]- construction d'un segment de chaîne [b]- macromolécule [c]- enchevêtrement macromoléculaire [d]- structure macroscopique homogène et isotrope.

### ➤ Polymère semi-cristallins

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, caractérisées par un ordre à grande distance, pourront apparaître au sien du polymère. C'est la structure cristalline. sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (**Figure I.12**). Les deux phases sont liées entre elle par des segments de chaîne macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [30,31].



**Figure I.12 :** Structure d'un polymère semi- cristallin.

### **I.5.7. Classification selon leur domaine d'application**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

#### ➤ **Les polymères de grande diffusion**

encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous, le polyéthylène, le polystyrène, le poly ( chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

#### ➤ **Les polymères techniques**

Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses applications : les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille.

#### ➤ **Les polymères spéciaux (polymères de fonction)**

Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

## I.6. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux, et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température,...) [33].

### I.6.a. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières polymériques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, les caractéristiques physiques générales des polymères sont :

**I.6.a.1. La masse volumique :** La masse volumique des matières polymériques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des polymères est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [33].

**I.6.a.2. La température :** La température de transition vitreuse " $T_g$ " et la température de fusion " $T_f$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude d' matériaux polymérique.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [34].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

$$T_g < T_c < T_f < T_{\Delta T} \text{ [7].}$$

$T_g$  : Température de transition vitreuse.

$T_c$  : Température de cristallisation.

$T_f$ : Température de fusion.

$T_{AT}$ : Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [34].

**I.6.a.3. Solubilité** : La coexistence du soluté et du solvant à l'échelle moléculaire.

**I.6.a.4. Morphologie** : La morphologie d'un polymère, c'est-à-dire d'une part, la manière dont sont réparties, aux différentes échelles d'observation, les phases qui le composent et d'autre part, la régularité de cette répartition.

La morphologie d'un polymère c'est l'état supérieur d'organisation de la matière.

## I.7. Applications des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans les quels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

Les applications des polymères selon European Plastics Demand by Resin (2009)

- Emballage 34%
- Bâtiment et construction 23%
- Electricité et Electronique 9%
- Automobile 8%
- Sport et loisirs 3%
- L'agriculture 2%
- Autres 21%

Ces six marchés représentent environ 80% des plastiques utilisés, les 20% restants sont dans de nombreux autres marchés, même si leur poids économique est faible ils sont des opportunités à forte valeur ajoutée potentielle comme le marché de la santé, comprenant notamment le boom de secteur biomédicale.

Les cinq familles les plus utilisées sont :

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides ;

- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) : pièces rigides, fibres ;
- Les polyesters saturés : cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères ; et les polyesters insaturés : films, fibres textiles, matériaux composites ;
- Les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certaines de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement « dessinés » pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

### I.7.1. Les polymères les plus utilisés, ces propriétés et usage :

polymère	Incompatibilité chimique	Résistance chimique	Quelques applications
Polyéthylène (PE) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad \left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$	Huiles essentielles (orange, menthe, romarin, eucalyptus), chloroforme, bromoforme, benzaldéhyde, acétone, diéthyléther	Acides et bases, Solvants organiques en dessous de 80 °C	Bouteilles, flacons, barquettes, bouchons vissés, fûts et conteneurs.
Polypropylène (PP) $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \quad \left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n$	Solvants aromatiques à chaud, acides forts concentrés et très oxydants à chaud	Très bonne résistance chimique	Barquettes, caisses et casiers réutilisables, films et sachets transparents, tubes, flacons, emballages réutilisables.
Polychlorure de vinyle (PVC) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \quad \left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$	Certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés)	Acides et bases en dessous de 60 °C, au chlore, huiles, graisses, alcool et hydrocarbures aliphatiques	Bouteilles, flacons, barquettes, boîtes alimentaires, films alimentaires, films pour le médical.
Polystyrène (PS) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \quad \left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\right)_n$	Acides oxydants, soluble dans les hydrocarbures aromatiques, solvants halogénés et oxygénés	Acides, bases et solutions aqueuses de sels	Pots pour produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques, bouchons, boîtiers cosmétiques, boîtes à œufs, barquettes associées à film étirable.

polymère	Incompatibilité chimique	Résistance chimique	Quelques applications
Polytetrafluoroéthylène (PTFE, Téflon) $F_2C=CF_2 \quad \left( CF_2-CF_2 \right)_n$			Anti-adhésif
Polyamides (PA) $\left[ \begin{array}{c} O \\    \\ C-(CH_2)_p-C(=O)-N-(CH_2)_m-N-H \end{array} \right]_n$	Acides minéraux concentrés, phénols, solvants chlorés	Solvants organiques (sauf chlorés), solutions alcalines, huiles et graisses	Films pour produits alimentaires, bouchages intérieurs.
Polyuréthane (PUR) $\left[ \begin{array}{c} H \\   \\ C-N-(CH_2)_p-N-C(=O)-O-(CH_2)_m-O \\    \\ O \end{array} \right]_n$	Acides et bases minéraux concentrés, phénols, amines et hydrocarbures aromatiques		Mousse isolante pour chambres frigorifiques, citernes et réservoirs.
Polyesters (PET, PBT) $\left[ \begin{array}{c} O \\    \\ C-(CH_2)_p-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O) \\    \\ O \end{array} \right]_n$	Ether éthylique, acides et bases forts, solvants à températures élevées (acétone, trichloréthylène, benzène), vapeur d'eau	En dessous de 70 °C, résistance à l'eau, alcools, huiles et graisses, hydrocarbures aliphatiques	Bouteilles pour boissons gazeuses, huile, eau, emballage de produits sensibles à l'oxygène.

**Tableau I.1 :** Propriétés des polymères les plus utilisés avec leurs applications.

## I.8. Les différentes méthodes de synthèse des polymères

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les polymères:

### I.8. Réactions de polymérisation

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique [35].

La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles. C'est le contraire de l'analyse qui cherche à isoler des substances pour voir ensuite de quoi elles sont faites [36].

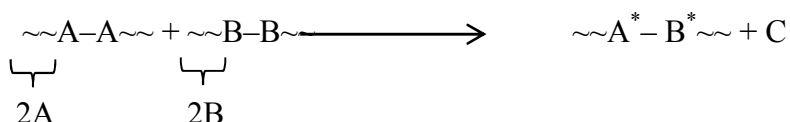
La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices

supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques [37].

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [38].

### I.8.1. Réaction de polycondensation

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents (A, B), cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [39].



#### Schéma général de la polycondensation.

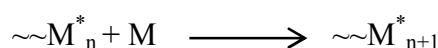
Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

Dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée.

### I.8.2. La polymérisation en chaîne [40]

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle  $M_n^*$  une chaîne comportant, n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation eut être schématisée par :





C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation (ou amorçage).
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active.

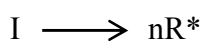
### **I.8.2.1. Polymérisation radicalaire**

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

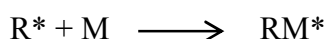
- **La première phase est la phase d'Amorçage**

Cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en deux temps :

1. Formation d'un radical libre R\* partir d'une molécule d'initiateur I.



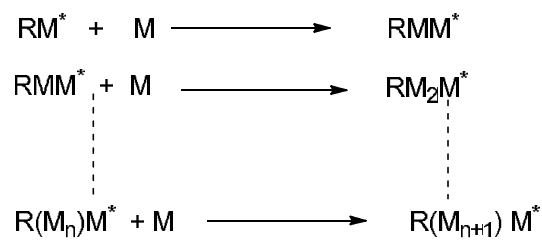
2. Addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif.



- **La deuxième phase est la phase de propagation**

Il s'agit de l'étape ou se répète un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M, sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est

très bref : il est de l'ordre de la milliseconde. Par suite plusieurs milliers d'additions peuvent s'effectuer en quelques secondes.

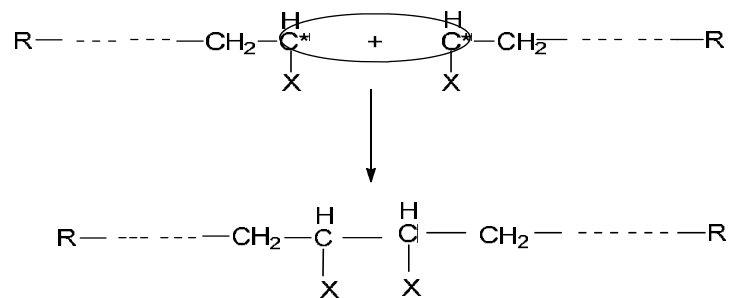


• **La troisième phase est la phase de terminaison**

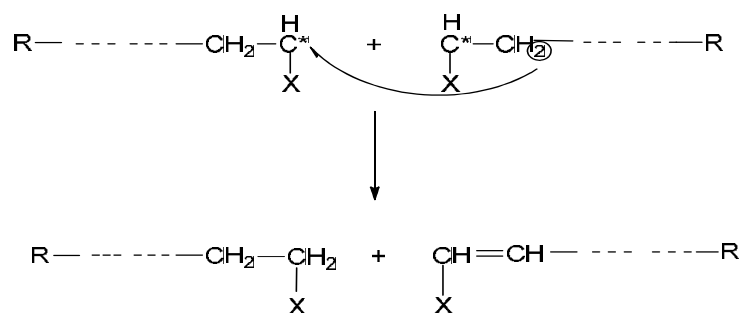
A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont bimoléculaires sur 2 molécules en croissance.

Le mécanisme est :

Soit une **combinaison** :



Soit une **dismutation** : transfert d'un atome H :



**I.8.2.2. La polymérisation ionique**

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe deux types de réactions de polymérisation ionique :

**I.8.2.2.a. Polymérisation anionique :** Le centre actif est un carbanion, le groupement R à tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN, COOR,...

**I.8.2.2.b. Polymérisation cationique :** Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R à tendance à être donneur d'électron.

Exemple: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O....

## **I.9. Conclusion**

Les polymères trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques importantes. De ce fait, connaître leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficace, Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les polymères, à travers leurs structures, leurs différentes classes, leurs morphologies, leurs principales propriétés, et leurs applications.

L'accent est mis ensuite sur les différentes méthode de synthèse des polymères.

**Références bibliographiques**

- [1] : Livre blanc du chlore – novembre 2006 P3.6-1.
- [2] : Thèse Présenté : par Cédric DUTRIEZ ; docteur de l'Ecole Centrale de Lyon et de l'Ecole doctorale des matériaux de Lyon, Spécialité :Génie des matériaux Corrélations Entre les propriétés diélectriques et mécaniques des diélectriques et mécaniques des Polymères ; influence de la température ; 06/04/2004.
- [3]: Coppens Thomas, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Service de Sciences des Polymères, (2010).
- [4]: Coppens Thomas, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Lavendomme Roy, Ozkan Alp, Van Overmeir Laureline, Verhaegen François Service de Sciences des Polymères « Printemps des Sciences (2010) -Bruxelles».
- [5]: «Marcellin Berthelot», sur Société chimique de France (consulté le 23 octobre (2014)).
- [6]: «Leo Hendrik Baekeland ET LA BAKELITE », Collection "les grandes dates de la science", éditeur vidéo INTER/AKTION GmbH, (2006) (WDR-SWR-SF & ARTE), rediffusé sur ARTE le 20/02/2015.
- [7]: «for his discoveries in the field of macromolecular chemistry » in Personnel de rédaction, «The Nobel Prize in Chemistry (1953) ».
- [8]: «The Nobel Prize in Chemistry (1953) ».
- [9]: oudet,C. (1993). Polymères – structure et Propriétés, Introduction. Masson, Paris.
- [10]: I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [11] : Patricia nicaud. Projet troisième rob'ok.
- [12]: "Polymère" Microsoft ® Encarta ® (2007). [CD].Microsoft Corporation.
- [13]: M.Fontanille, Y.Gnanou et J.M.Lehn ; « Chimie et physico-chimie des polymères » ; DUNOD ; Belgique ; 1<sup>re</sup> édition ; 2005.

- [14]: F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [15]: D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).
- [16]: Flory, P. J. Polymer Chemistry; Cornell University Press, (1953).
- [17]: P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [18]: Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., Synthesis (1978), 155.
- [19]: Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., Polym. J. (1985), 17, 117.
- [20]: G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. J. Org. Chem. (1985), 50, (2003).
- [21]: REACH for polymers, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles 2011, smithers Rapra.
- [22]: « Différents types de matières plastique »  
[http:// :capsciences.net/upload/differents\\_plastiques](http://capsciences.net/upload/differents_plastiques).
- [23]: « aucun titre de diapositive »  
[http// : www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes) cours/5.2polymères.pp6.
- [24]: [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes) cours/5.2polymères.pp6.
- [25]: M. Fontanille, P Vairon ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ; (A3 040).
- [26]: S. Jouenne, Thèse de doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères ; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [27]: R. Maurice, "Traité des nouvelles technologies, série matériaux, les plastiques", (1990), académie des science/Paris, Hermes, 21.
- [28]: A. F.Hamelec, J.F. Macgregor, A. Penlidis, "copolymerization », (1985), 17.
- [29]: I.Teraoka; Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Interscience; 1-10 (2002).
- [30]: TOMITA Y. constitutive modelling of deformation behavior of glacy polymers and

- applications international Journal of science,42, 1455-146, 2000.
- [31]: HAUDIN, J.M. « structure et morphologie des polymères semi – cristallins ». Dans introduction à la mécanique des polymères. Institut National polytechnique de Lorraine, nancy, France, 97\_115,1995.
- [32]: NITTA, K. H, TAKAYNAGI, M. Role of tie molecules in the Yielding deformation of Isotactic Polypropylene. Journal of polymer science, Part B ; Polymer Physics, Vol, 37,357-368,1999.
- [33]: Traité des matériaux, vol. 1, 3e éd., Introduction à la science des matériaux, PPUR (1999) (ISBN 978-2-88074-402-1) p. 1, 344, 345.
- [34]: James E. Mark, Physical properties of polymers handbook, (ISBN 0-387-31235-8 et 978-0-387-31235-4).
- [35]: M. Medkour, Polymères ; synthèse macromoléculaire ; offices des publications universitaires (année).
- [36]: E.Koller, «Synthèse», Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, (2008), pp 480,559.
- [37]: E. Marechal, «Synthèse des polymères», Techniques de l'ingénieur, Paris, (1988), vol J5830, 16.
- [38]: Gottfried, W.Ehrenstein, F.Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, (2000), pp 59-63.
- [39]: C. Decker, Progr. Polym. Sci., 21, 593, (1996).
- [40]: M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (1997).

# **Chapitre II :**

## *Généralités sur Les Liquides ioniques*

## II.1.Introduction

Depuis quelques années, les liquides ioniques sont utilisés pour le remplacement des solvants organiques volatils (SOV) dans le cadre du développement durable. Ils constituent donc une nouvelle classe de solvants aux propriétés physico-chimiques remarquables parmi les quelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique, leur non inflammabilité et leur haut pouvoir solvant. Ces caractéristiques sont modifiables à souhait en faisant varier la structure de l'anion et du cation. Ces solvants particuliers ont montré qu'ils sont capables d'induire la formation d'agrégats moléculaires tels que des micelles. Cette aptitude permet l'ouverture de tout un domaine de recherche sur l'utilisation de ces objets en réactivité, bio-réactivité et en conception de matériaux contrôlés.

Les liquides ioniques (LIs) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques. Les propriétés physico-chimiques des LIs telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur.[1]

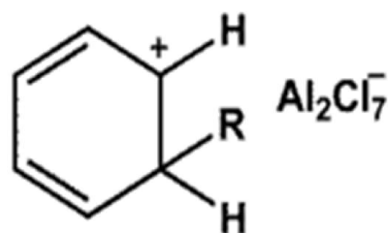
De plus, les propriétés physiques et chimiques des LIs sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LIs sont souvent considérés comme des solvants modifiables.[2.3] Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LIs en fonction des Besoins. [4]

Dans ce chapitre bibliographique nous étudierons les liquides ioniques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans plusieurs domaines et leur synthèse.



## II.2. Historique

La description du premier LI datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis,  $AlCl_3$ , une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate **1**.

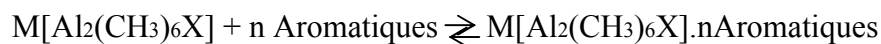


**Figure II.1.** La formule de sel d'heptadichloroaluminate.

Des sels liquides de nitrate d'alkyl ammoniums furent ensuite découverts au début du 20<sup>ème</sup> siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des LIs tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets. [5]

Dans les années soixante, le développement des LIs sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation :  $CuCl(s) + Et_3NHCl(s) \rightarrow Et_3NHCuCl_2$

De nombreux LIs de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira à d'applications particulières excepté en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux composés, appelés « clathrates liquides », seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :



Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium.

Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimiques de tels mélanges, en particulier NaCl/AlCl<sub>3</sub>, qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Les travaux sur le dépôt électrolytique d'aluminium à partir d'électrolytes constitués de mélanges d'halogénures d'1-éthylpyridinium avec AlCl<sub>3</sub> inspireront les équipes de l'US Air Force menées par le Dr Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges mais aucune application n'aboutira en raison d'une fenêtre électrochimique trop étroite. Puis de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium seront mis au point. Ces LIs à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants. [6] Une très grande gamme de LI de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike Zaworotko et le Dr Joan Fuller. [5]

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les LIs furent utilisés comme solvants. [7,8] Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux. Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des LIs ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement et signalons que de nombreux industriels : BASF (Allemagne), GlaxoSmithKline (RU), Merck (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Novartis (Allemagne), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et

l'IFP (France) développent actuellement des procédés exploitant cette technologie nouvelle. Actuellement seulement 3 procédés basés sur les LI sont exploités à notre connaissance.

### II.3. Application en synthèse organique :

Le procédé Difasol™ (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les LI permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase LI, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels.

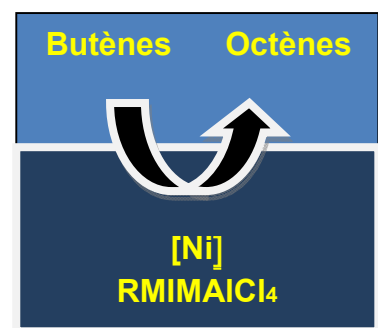
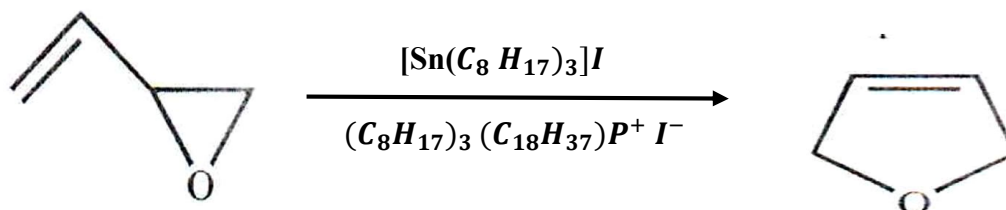
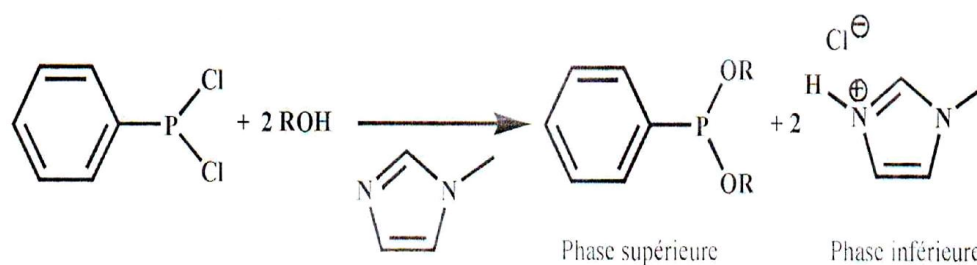


Figure II.2 : La dimérisation des butènes dans les LIs à base de chloroaluminates.

La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co) [10] Ce LI apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction. [11]



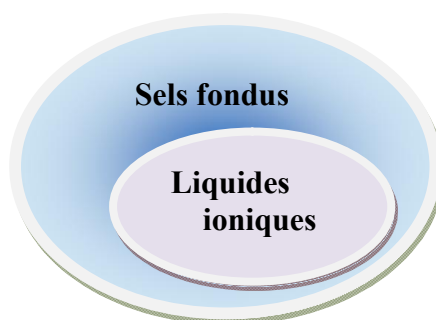
Le procédé BASIL™ (2003, BASF) : Le remplacement de la triéthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet une récupération plus aisée des produits de réaction. [12]



Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des LIs en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux LIs sont actuellement commerciaux. [13]

#### II.4.Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides organiques se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (Figure 3). Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>10<sup>6</sup>) et en constante évolution.[14]



**Figure II.3.** Les LIs, un sous-ensemble des sels fondus.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIs sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums.

Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. (Figure 4)

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développé notamment des cations portant des groupements amines[15], alcools ou éthers[16,17], acides carboxyliques ou esters[18], thiols[19], vinyle et allyle[20,23], alcynes[24,25] ou encore nitriles[26,27]. Des cations chiraux ont également été synthétisés. [28,30]

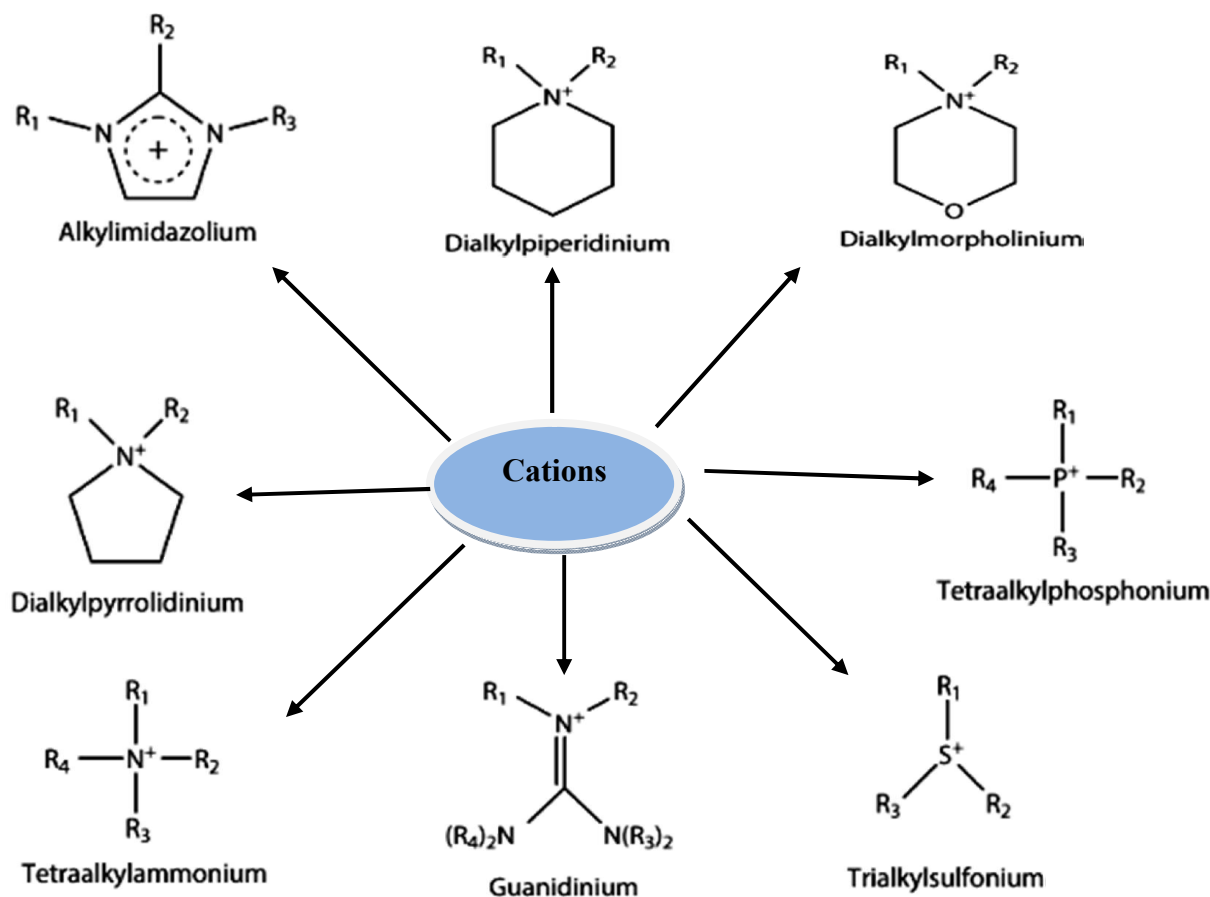


Figure II.4. Cations des LI.

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques. Les anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $\text{BF}_6^-$ ) très utilisés en chimie organiques ou organométalliques pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux de sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) sont très intéressants notamment en catalyse organométalliques. Les dérivés sulfoniques :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. récemment d'autres anions propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [31,32] ou des

anions fonctionnalisés par des nitriles[33],hydroxyborates [34] ou des bases de Lewis [35]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropoly anions ou des sels métalliques sont également étudiés. [36,38]

Anions inorganiques	Anions organiques
$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	$CH_3CO_2^-$ , $CH_3SO_4^-$ , $C_6H_5SO_3^-$
$BF_4^-$ , $PF_6^-$ , $SbF_6^-$ , $AsF_6^-$	$CF_3CO_2^-$ , $C(CF_3SO_2)_3^-$ , $CF_3SO_3^-$
$NO_3^-$ , $ClO_4^-$	$N(SO_3CF_3)_2^-$ , $BR_4^-$ , $R_3BOH^-$
$CuCl_2^-$ , $AuCl_4^-$ , $ZnCl_3^-$	
$SnCl_3^-$	

Tableau II.1 : Anion des LIs

## II.5.Structures des liquides ioniques

Les LIs 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 [39] ayant des propriétés physiques et chimiques très variées.

Généralement, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium [40], phosphonium [41], ammonium [42], pyrrolidinium [43], pyrazolinium [44], triazolium [45], oxazolium [46], thiazolium [47],pyridinium [48] et imidazolium [49] (figure II.6.)

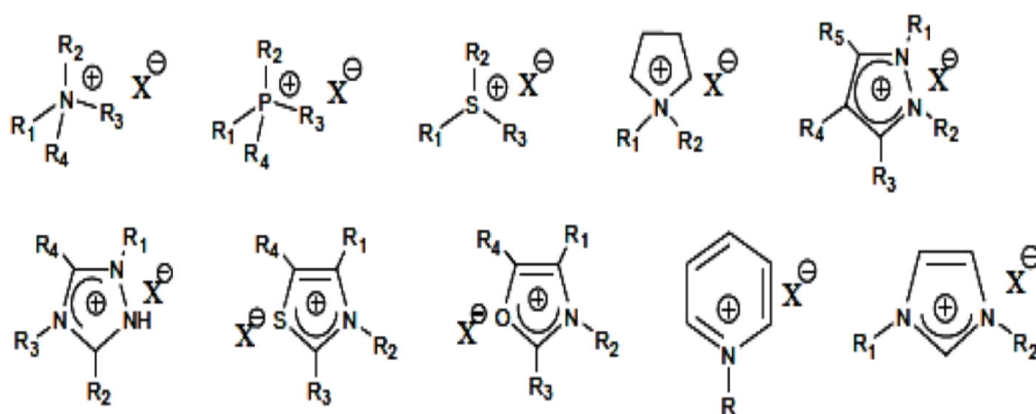
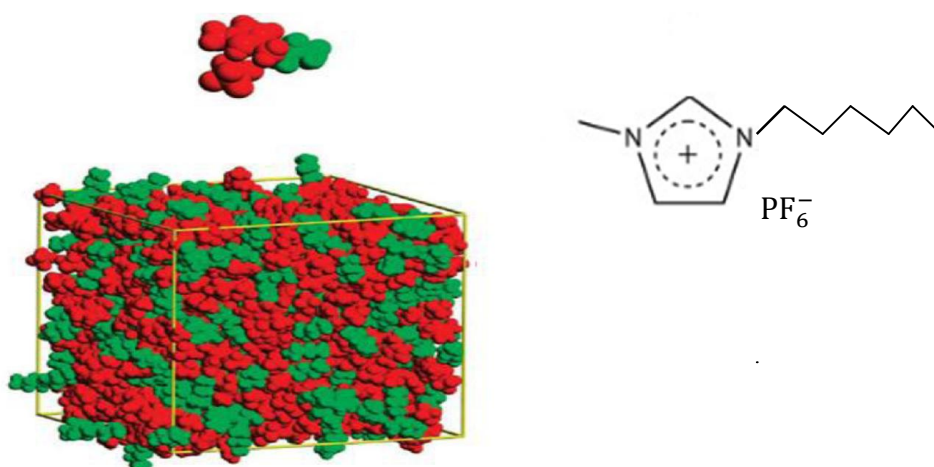


Figure II.5 : Structure des liquides ioniques les plus utilisés.

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  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  etc... soit des anions organiques ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  etc ...).

Il existe également des structures de liquides ioniques sur les quelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers, ils sont appelés les liquides ioniques spécifique [50,51]. Ce concept a été premièrement décrit par Davis et Wierbicki en 2000 [52] et les définissant comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation.



**Figure 6:** Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion  $\text{PF}_6^-$ ) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.

## II.6. Classifications des LIs

Les LIs sont regroupés en trois familles: les LIs de première génération, de deuxième génération et les LIs à tâche spécifique ou de troisième génération [Figure 6]. Dans la littérature, les liquides ioniques de première génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates [53,54]. En général, les liquides ioniques à anion halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération [55,56]. Quant aux liquides ioniques de deuxième génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques. L'appartenance à la famille des liquides ioniques de troisième génération correspond à une utilisation pour une tâche spécifique plus qu'à la nature des ions qui constituent ces liquides ioniques.

En effet, les liquides ioniques à tâche spécifique sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel.

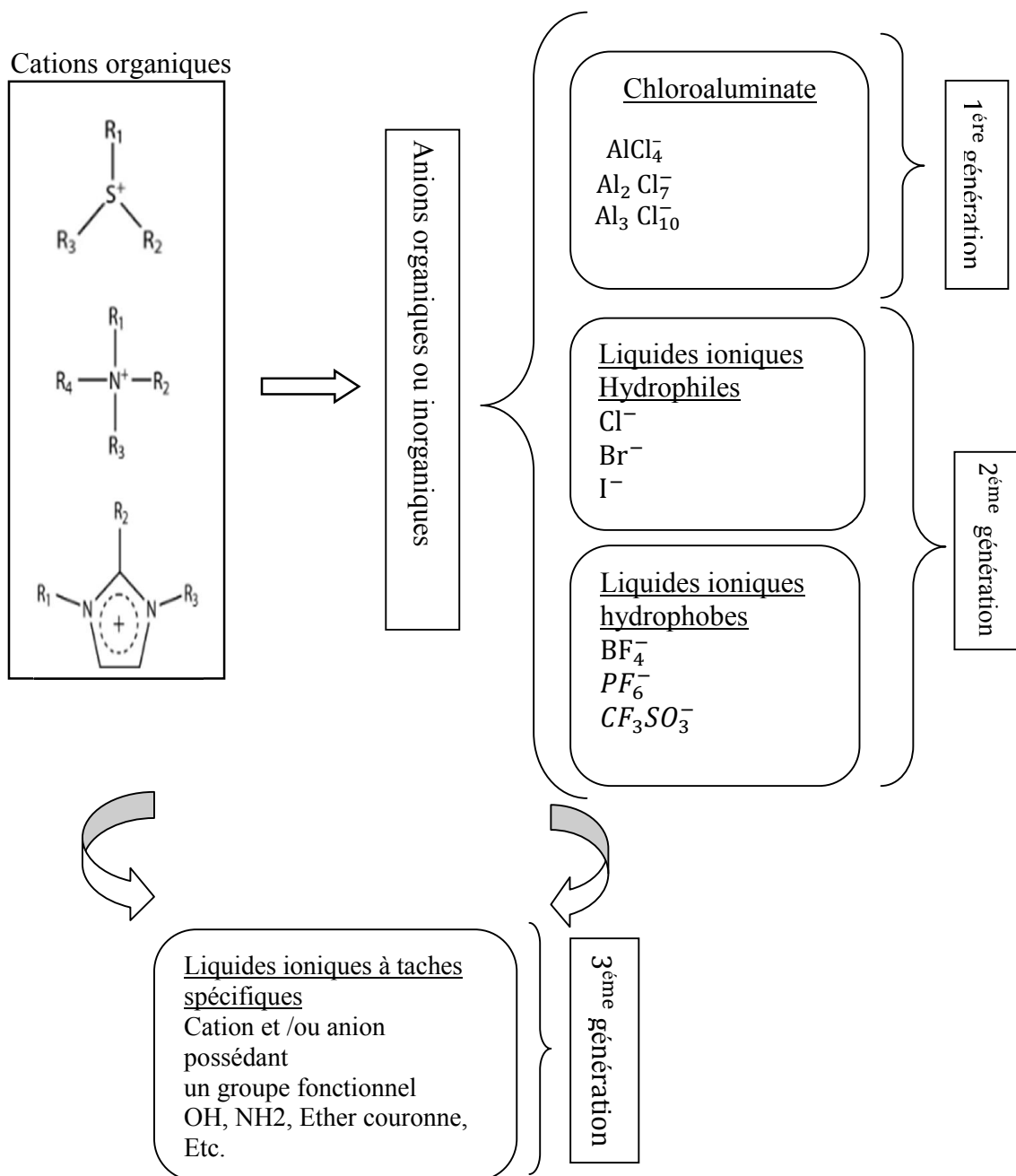


Figure II.7: Différentes classes de liquides ioniques.



### II.7. Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LIs

Les LIs se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LIs présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LIs sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C). [57] Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation des LIs est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LIs sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

#### II.7.1. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion

Les LIs, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. [58] La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. [59] Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LIs à plus bas point de fusion. [60]

L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) montre que les LIs peuvent rester à l'état de surfusion, adopter des phases quasi-amorphes voire s'assembler sous forme de cristaux liquides et ainsi présenter un point de fusion ( $T_{fus}$ ) et/ou une transition vitreuse ( $T_g$ ). [61] Généralement les LIs constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui portent des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les LIs ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets. [62]

### II.7.2. Viscosité

Une des plus grandes barrières à l'application des liquides ioniques résulte de leur grande viscosité. Une grande viscosité affecte la diffusion des espèces ioniques. La viscosité des liquides ioniques est normalement plus élevée que celle de l'eau et diminue avec l'augmentation de la température. Les impuretés influent sur la viscosité, par exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de chlorures l'augmente. [63]

### II.7.3. Densité

Généralement les liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de l'ordre de 1 à 1,6 et leurs densités diminuent en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dans le cation. La masse molaire des deux ions affecte de manière significative la densité globale des liquides ioniques. L'ordre croissant de l'effet des anions sur la densité :  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Cl}^- \approx \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [64]. Les liquides ioniques à cations aromatiques présentent des densités supérieures à ceux aliphatiques [64] et la densité suit alors cet ordre : pyridinium > imidazoliums > pyrrolidinium > ammonium quaternaire.

### II.7.4. Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques. [65] Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-)toxique que la chaîne alkyle est longue. [66] Ainsi les LIs à base de l'anion  $\text{PF}_6^-$  n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LI étaient ininflammables. [67]

### II.7.5. Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions  $\text{AlCl}_4^-$  sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du  $\text{PF}_6^-$ , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde  $\text{O}_2$   $\text{PF}_6^-$  et d'acide fluorhydrique dans le milieu. [68]

La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ( $\text{pK}_a=21-24$ ) [69] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes. [70] Certains LI

peuvent même se comporter comme des superacides. [71] Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium, [72] en sonochimie [73] ou à hautes températures. [74] Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2. [59]

### II.7.6. Température de dégradation

Dans tout liquide, le point d'ébullition est déterminé par l'arrivée de la pression de vapeur à 1 atm durant le chauffage. [75] Un mélange d'acide et de base, ne présentant pas une diminution d'énergie par transfert de protons, doit bouillir à une température comprise entre les points d'ébullition de ses constituants. C'est la température à laquelle la somme de leurs pressions partielles est 1 atm. Quand le changement de l'énergie libre dans le processus de transfert protonique est fort, le proton sera fermement localisé sur la base de Bronsted de façon que la probabilité de former une molécule acide HA de vienne négligeable à température ambiante ( $HB^+ + A \leftrightarrow HA + B$ ). Quand la différence de pKa (pour le transport protonique) entre l'acide et la base est supérieure à 10, le point d'ébullition augmente ainsi que la température de dégradation. [76]

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.ml-1)	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
1-Butyl-3-methylimidazolium				
<b>Hexafluorophosphate</b>	10	1.373	450	349
<b>Tetrafluoroborate</b>	-81	1.208	219	403
<b>Trifluoroacetate</b>		1.209	73(20°C)	
<b>Trifluoromethanesulfonate</b>	16	1.290	90(20°C)	
<b>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>		1.429	52	
<b>Octylsulfate</b>		1.064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
<b>Trifluoroacetate</b>	-14	1.285	35(20°C)	
<b>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>	-39	1.470	37	
<b>Trifluoromethanesulfonate</b>	-9	1.390	45(20°C)	
<b>Trifluoroacetate</b>	-14	1.285	35(20°C)	
<b>Tetrafluoroborate</b>	6	1.248(20°C)	67(20°C)	
<b>Ethylsulfate</b>		1.238	98	
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
<b>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>		1.377	71	
<b>Hexafluorophosphate</b>	-61	1.304	585	376

<b>Tetrafluoroborate</b>	-82	1.208	314	
1-Octyl-3-methylimidazolium				
<b>Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>	-86	1.310	87	>300
<b>Tetrafluoroborate</b>	-79	1.110	439	
<b>Hexafluorophosphate</b>	-70	1.238	682	

**Tableau II.2:** Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante [77]

## II.8. Contraintes des liquides ioniques

L'utilisation des liquides ioniques à l'échelle industrielle présentent actuellement quelques contraintes :

**Contraintes économiques** : l'utilisation des liquides ioniques comme solvants impliquent souvent un large excès dans les réactions chimiques. Leur coût reste une des barrières principales à leur utilisation à l'échelle industrielle.

**Problèmes de stabilité** : Quelques liquides ioniques posent des difficultés de stockage. Certains réagissent violemment au contact de l'eau, d'autres sont instables en milieu basique, d'autres encore se détériorent en présence d'acides forts. [78]

**Contraintes opératoires** : lors de leur utilisation, certains liquides ioniques doivent être introduits à chaud (à cause de leur viscosité importante) ou nécessite de travailler en l'absence d'humidité (à cause de leur caractère hygroscopique).

**Viscosité** : certains liquides ioniques trop visqueux, voire solides ne peuvent être utilisés comme solvants ou posent des problèmes pour les applications en électrochimie. [79]

**Effet d'impuretés sur les liquides ioniques** : ces impuretés peuvent provenir de sous-produits de synthèse ou de dégradations dues à l'humidité de l'air. Des étapes de purification sont nécessaires afin d'éliminer l'eau résiduelle présente, les composés organiques volatils, les halogénures provenant de la synthèse des liquides ioniques de première génération, ou encore les protons piégés dans le réseau ionique. [78]

## II.9. Synthèse des liquides ioniques

Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums. La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

- la quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre)
- l'échange d'anion ( métathèse anionique )

### II.9.1 Réaction de quaternisation

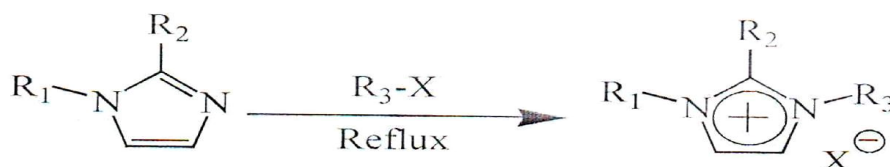
La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

➤ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3. [80]



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> = alkyl, H  
X = Cl, NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>

➤ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants. [80] Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes, [81] des ultrasons<sup>41</sup> ou en opérant sous pression.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl  
X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

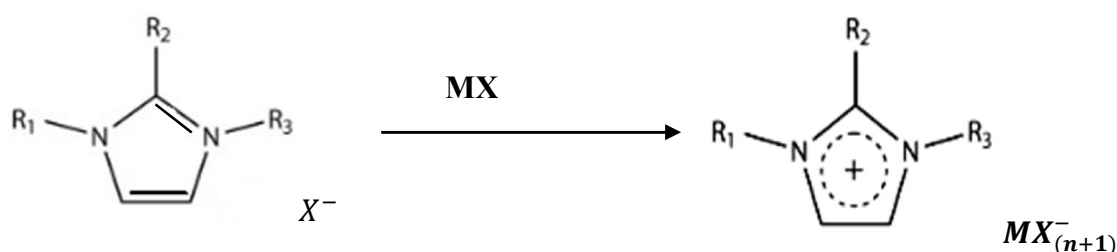
La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible. [80]

### II.9.2 Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

➤ Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis  $MX_n$  conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [82]



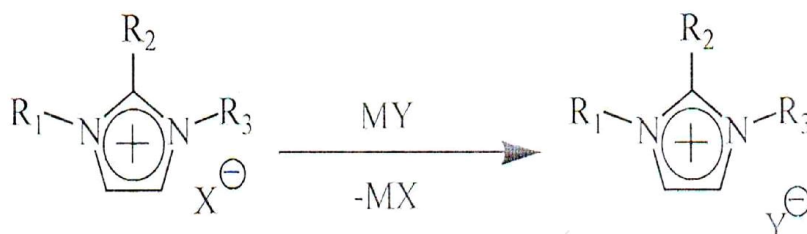
$R_1, R_2$  et  $R_3$  = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

➤ Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sels inorganiques : [80]



$R_1, R_2$  et  $R_3$  = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

Cette réaction conduit aux LI avec de bons rendements et une très bonne pureté, l'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

### II.9.3. Purification des LI

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI. Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [83]. La purification par chromatographie, est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [84]. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [85]. Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [86,87]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire [88,89]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [90].

## II.10. Applications des liquides ioniques

Cette section est un court tour d'horizon des domaines d'application des liquides ioniques. Le domaine des matériaux polymères n'est pas mentionné à ce stade puisqu'il fait l'objet de la partie suivante.

### II.10.1 Electrolytique

Les liquides ioniques sont des électrolytes [91] Et bien qu'ils ne soient pas « verts » au sens strict, ils représentent néanmoins souvent une avancée dans le développement durable de l'électrolytique. En améliorant par exemple la stabilité de bain électrolytique tout en conservant les propriétés conductrices.

### II.10.2 Synthèse organique

Plusieurs enjeux majeurs de la synthèse organique comme la recyclabilité et la catalyse sont au cœur de la recherche sur les liquides ioniques.

En effet, le premier avantage d'utiliser un produit très peu volatil en tant que solvant est la faible perte de matière lors d'une réaction. Cette perte qui représente en synthèse organique un coût de matière et des rejets de COV dans l'atmosphère. Des liquides ioniques comme solvants amélioreraient de facto la productivité. D'autant plus que, dans certains cas où le produit de réaction est plus volatil que le liquide ionique, on peut imaginer distiller le produit et garder le solvant pour une prochaine réaction. [92]

D'autre part, les liquides ioniques présentent des propriétés intéressantes vis-à-vis des catalyseurs. Des recherches [93] montrent notamment que les catalyses enzymatiques peuvent être améliorées par l'utilisation de liquides ioniques.

### II.10.3 Pharmaceutique

Au-delà de la fabrication des molécules, les liquides ioniques changent les perspectives de conception des principes actifs et donc la galénique. En 2007, Hough *et al.* [94] font remarquer que les ions utilisés dans les liquides ioniques de l'époque sont assez similaires aux principes actifs ou à leur précurseurs (les hétérocycles azotés par exemple). D'autre part, les principes actifs sont toujours synthétisés sous forme cristalline. Or leurs polymorphismes sont souvent peu solubles et causeraient l'échec de certains principes lors des essais de Phase II. Partant de ces deux observations, les scientifiques ont postulé que : 1) des liquides ioniques peuvent être synthétisés à partir de principes actifs, et 2) leur état physique et leur solubilité pourraient améliorer l'assimilation des principes actifs par l'organisme. Sur un test probant, ils concluent que la démarche « liquide ionique » doit être intégrée à la pharmaceutique.

### II.10.4 Purification

Si cette thématique est déjà présente en synthèse organique avec la sélectivité des solvants, les liquides ioniques semblent voués à jouer un rôle dans divers procédés de purification. [95] Comme il s'agit de solvants à la structure modifiable, leur sélectivité peut être réglée. C'est notamment le but de la recherche sur les CILs [96] (comprendre liquides ioniques chiraux). De plus, ils pourraient mieux solubiliser certains produits et donc améliorer des procédés pour l'instant peu rentables.



### II.10.5 Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les liquides ioniques présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

### II.11. Conclusion

Cette étude bibliographique a souligné les avantages et les limites des LIs utilisés comme solvants de réaction catalytique. Les propriétés physico-chimiques, la stabilité thermique, le vaste domaine liquide, l'ininflammabilité et la très faible tension de vapeur en font des milieux propices pour leur utilisation dans les procédés industriels.

Les liquides ioniques sont donc des composés présentant des propriétés physico-chimiques originales par rapport aux autres molécules classiquement rencontrées en chimie. Il est parfois possible d'utiliser ces propriétés d'une manière inventive ce qui conduit en général à des solutions élégantes à des problèmes de procédés. La communauté industrielle s'intéresse depuis maintenant une dizaine d'années à ces composés et plusieurs procédés sont désormais en production ou au stade du pilote avec des résultats qui dépassent souvent les attentes. Mais contrairement aux attentes, très peu de ces procédés utilisent les liquides ioniques comme simples solvants. En effet, en plus de leur fonction de matrice liquide, c'est la plupart du temps une autre de leurs propriétés particulières qui en font le liquide de choix pour un procédé donné. Enfin, la popularisation de l'utilisation de ces composés est intimement liée à des impératifs économiques, et les liquides ioniques sont pour l'instant des composés coûteux. Malgré tout, il est possible de trouver des liquides ioniques à environ 100€ le kilogramme, ce qui reste cher pour un simple solvant même recyclable, mais devient largement abordable s'il apporte autre chose dans le procédé.

## Références bibliographiques

- [1] Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [2] Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 214, 11-17.
- [3] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [4] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459-2477.
- [5] Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, 4, 73-80.
- [6] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Comm.* **1992**, 965-967.
- [7] Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *Chem. Comm.* **1990**, 1715-1716.
- [8] Jaeger, D. A.; Tucker, C. E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1785-1788.
- [9] Favre, F.; Forestiere, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Chodorge, J. A. *Petrol. Tech.* **2002**, 441, 104-109.
- [10] Falling, S. N.; Godleski, S. A.; McGarry, L. W. In *U.S. Pat.*; (Eastman Kodak Co., USA): US, 1993; p 8 pp.
- [11] Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. *Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and Process Design*; Springer: Dordrecht, 2006.
- [12] Maase, M.; Massonne, K.; Halbritter, K.; Noe, R.; Bartsch, M.; Siegel, W.; Stegmann, V.; Flores, M.; Huttenloch, O.; Becker, M. In *PCT Int. Appl.*; Basf: Germany, 2003; Vol. 2003062171, p 60 pp.
- [13] Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horvath, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Olivier-Bourbigou, H.; Vogt, D. *Multiphase Homogeneous Catalysis, Volume 2*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [14] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459-2477.
- [15] Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627-1636.
- [16] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3671-3677.
- [17] Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3447-3452.
- [18] Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4014-4020.
- [19] Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3026-3027.
- [20] Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10407-10409.

- [21] Chen, W.; Liu, F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 5-12.
- [22] Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J. *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 665-675.
- [23] Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1585-1590.
- [24] Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.* **2003**, 4275-4281.
- [25] Fei, Z.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2004**, 23, 1622-1628.
- [26] Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2197-2205.
- [27] Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15876-15882.
- [28] Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 591-593.
- [29] Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Asym* **2003**, 14, 3081-3093.
- [30] Baudequin, C.; Bregeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron Asym* **2005**, 16, 3921-3945.
- [31] Fukumoto, K.; Ohno, H. *Chem. Comm.* **2006**, 3081-3083.
- [32] Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2398-2399.46
- [33] Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4742-4749.
- [34] Bibal, C.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *PCT Int. Appl.*; IFP: France, 2007; Vol. 04 935, p 20p.
- [35] MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. *Chem. Comm.* **2006**, 1905-1917.
- [36] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A* **2002**, 182-183, 419-437.
- [37] Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; Vol. 2, pp 413-431.
- [38] Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B. *New J. Chem.* **2005**, 29, 700-706.
- [39] 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, no. 10, p. 1584-1588, 2003.
- [40] MIYATAKE, K.; Yamamoto, K.; Endo, K.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* (**1998**), 63, 7522.
- [41] King, J.A. General Electric Company, US Patent 5705696, (**1998**).

- [42] BOND, D.R. ; Jackson, G.E.; Joao, H.C.; Hofmeyr, M.N.; Modro, T.A.; Nassimbeni, L.R. Chem. Commun. (1989), (1910). b) Hill, M.G.; Lamanna, W.M.; Mann, K.R. Inorg. Chem. (1991), 30, 4690. c) Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R. J. Phys. Chem. B (1998), 102, 8858.
- [43] MACFarlane, D.R.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. J. Phys. Chem. B (1999), 103, 4164.
- [44] Mamantov, G.J.C.; Dunstan, T.D.J. Electrochemical Systems, Inc. US5552241, (1996).
- [45] Vestergaard, B.B.; Petrushina, N.J.I.; Hjuler, H.A.; Berg, R.W.; Begtrup, M. J. Electrochem. Soc. (1993), 140, 3108.
- [46] Koch, V.; Nanjundiah, C. Covalent Associates Inc. US9611097.
- [47] Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J. Tetrahedron Lett. (1999), 40, 1621.
- [48] Hurley, F.H.; Weir, T.P. J. Electrochem. Soc. (1951), 98, 203. b) Gale, R.J.; Osteryoung, R.A. Inorg. Chem. (1980), 19, 2240. c) Tait, S.; Osteryoung, R.A. Inorg. Chem. (1984), 23, 4352.
- [49] WILKES, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. Inorg. Chem. (1982), 21, 1263. b) Fannin Jr, A.A.; King, L.A.; Levisky, J.A.; Wilkes, J.S. J. Phys. Chem. (1984), 88, 2609. c) Fannin Jr, A.A.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersma, B.J.; Stech, D.J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; John, L.W. J. Phys. Chem. (1984), 88, 2614. d) Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. Inorg. Chem. (1996), 103, 4164.
- [50] T. Jeffery, « Palladium-catalysed vinylation of organic halides under solid-liquid phase transfer conditions », J. Chem. Soc., Chem. Commun., no. 19, p. 1287-1289, 1984.
- [51] T. Jeffery, « Highly stereospecific palladium-catalysed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions. », Tetrahedron letters, vol. 26, no. 22, p. 2667-2670, 1985.
- [52] R. C. Larock et S. Babu, « Synthesis of nitrogen heterocycles via palladium-catalyzed intramolecular cyclization », Tetrahedron letters, vol. 28, no. 44, p. 5291-5294, 1987.
- [53] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, Green Chemistry, 4(2), (2002), 73-80.
- [54] J. Sun, M. Forsyth, DR. MacFarlane, Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion, The Journal of Physical Chemistry B, 102, (1998), 8858-8864

- [55] G. Cravotto, E. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes. *Molecules*, 13, (2008), 149-156.
- [56] O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze, Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry : A Window of Opportunities. *Biomacromolecules*, 8, (2007), 2629-2647.
- [57] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L.P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, 439, 831-834.
- [58] Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Holbrey, J. D.; Maginn, E. J.; Mantz, R. A.; Rogers, R. D.; Trulove, P. C.; Visser, A. E.; Welton, T. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 41-55.
- [59] Hunt, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4844-4853.
- [60] Endres, F.; Zein El Abedin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101-2116.
- [61] Dzyuba, S. V.; Bartsch Richard, A. *Chem. Phys. Phys. Chem* **2002**, 3, 161-166.
- [62] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Dalton Trans.* **1999**, 2133-2139.
- [63] C.A.Angell,N.Byrne,J-P.Belieres,Accounts of Chemical Research,2007,40,1228 1236.
- [64] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 2101-2116.
- [65] Ranke, J.; Stolte, S.; Stoermann, R.; Arning, J.; Jastorff, B. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2183-2206.
- [66] Jastorff, B.; Moelter, K.; Behrend, P.; Bottin-Weber, U.; Filser, J.; Heimers, A.; Ondruschka, B.; Ranke, J.; Schaefer, M.; Schroeder, H.; Stark, A.; Stepnowski, P.; Stock, F.; Stoermann, R.; Stolte, S.; Welz-Biermann, U.; Ziegert, S.; Thoeming, J. *Green Chem.* **2005**, 7, 362-372.
- [67] Smiglak, M.; Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D. *Chem. Comm.* **2006**, 2554-2556.
- [68] Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Gregory, A. C.; Gooden, N. G. *Polyhedron* **1982**, 1, 97-103.
- [69] Thomazeau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Luts, S.; Gilbert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5264-5265.
- [70] Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913-921.
- [71] Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5075-5077.

- [72] Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics* **1998**, 17, 815-819.
- [73] Oxley, J. D.; Prozorov, T.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11138-11139.
- [74] Campbell, P.; Santini, C. C. In: CNRS-CPE Lyon: Lyon, 2007; p 60.
- [75] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 15411-15419.
- [76] C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres, *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40,1228-1236.
- [77] F. Colin Poole, K. Salwa, Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1217, **(2010)**, 2268-2286.
- [78] J. ESTAGER. Méthodes d'activation non conventionnelles et solvants propres pour une chimie durable : synthèse et valorisation organique des liquides ioniques. *Chimie organique. Le Bourget-du-Lac : Université de Savoie*, 2007, 237 p.
- [79] S. CHOWDHURY, R. MOHAN, J. SCOTT. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron* 63, 2007, Report N°789, pp. 2364-2389.
- [80] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083.
- [81] Deetlefs, M.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2003**, 5, 181-186.
- [82] Abbott, A. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 435-440.
- [83] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439, **(2006)**, 831-834.
- [84] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mrozik, B. Buszewski, Usefulness of pi...pi aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, **(2006)**, 1483-1491.
- [85] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, **(2005)**, 413-431.
- [86] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, **(2001)**, 5192-5200.
- [87] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, **(2003)**, 159-164.
- [88] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, Stability of divalent europium in an ionic liquid: spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.*, 42, **(2003)**, 1726-1733.

- [89] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna,; H. Olivier-Bourbigou, Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids, *Analyst*, 129, (2004), 1257-1261.
- [90] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.*, 3,(2001),33 36.
- [91] Voltammetric and impedance studies of electropolishing of type 316 stainless steel in choline chloride based ionic liquid ; *Electrochimica Acta* 2006, 51, 4420-4425
- [92] Ionic Green Solvents from renewable resources ; G. Imperato ; B. König ; C. Chiappe ; *European Journal of Organic Chemistry* 2007, 1049-1058
- [93] Ionic liquids as performance additive for electroenzymatic syntheses ; C. Kohlmann ; L. Greiner ; W. Leitner ; C. Wandrey ; S. Lütz ; *Chemistry-A European Journal* 2009, 15, 11692-11700
- [94] The third evolution of ionic liquids : active pharmaceutical ingredients ; W. Hough ; M. Smiglak ; H. Rodriguez ; R. Swatloski ; S. Spear ; D. Daly ; J. Pernak ; J. Grisel ; R. Carliss ; M. Soutullo ; J. Davis ; R. Rogers ; *New Journal of Chemistry* 2007, 31, 1429-1436
- [95] Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture – development and progress ; M. Hasib-ur-Rahman ; M. Siaj ; F. Larachi ; *Chemical Engineering and Processing : Process Intensificatio* 2010, 49, 313-322
- [96] Facile synthesis of ionic liquids possessing chiral carboxylates ; C. Allen ; P. Richard ; A. Ward ; L. van de Water ; A. Masters ; T. Maschmeyer ; *Tetrahedron Letters* 2006, 47, 7367-7370

# **Chapitre III :**

*Généralités sur La  
polyaniline*



### III.Polyaniline

#### III.1.Introduction

Les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques [le polyéthylène] aux châssis en PVC (le polychlorure de vinyle) en passant par les bas nylons. A côté de ces polymères «usuels», il existe une catégorie de polymères moins connue mais aussi prometteuse : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons. On note parmi les plus importantes familles de polymères conjugués étudiées; les poly (para-phénylènes), les polythiophènes, les polyipara-phénylènevinylènes), les polypyrroles et les polyanilines. Ces matériaux ont prouvé, au cours des dernières années, leur utilité dans le domaine émergent qu'est l'électronique plastique.

Parmi les polymères  $\pi$ -conjugués, la polyaniline est sans contredit un des plus étudiés et utilisés en raison de son faible coût de synthèse, de son dopage réversible, de sa bonne stabilité à l'air ainsi que de ses bonnes propriétés de conduction. Cependant, sa faible solubilité dans les solvants organiques usuels limite beaucoup sa mise en œuvre à grande échelle.

Nous étudierons dans ce chapitre l'historique de la polyaniline, leur différente forme, leur propriété, leur application, ainsi leur méthode de synthèse.

#### III.2.Historique :

La polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, En effet son existence remonte à 171 ans depuis l'année 1834 où elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable [1]. En 1856, W.H. Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté fait de la PANI [1]. Quelques années plus tard, en 1862, H.Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline [2] sous la forme d'un précipité vert foncé, dans des conditions aqueuses acides baptisé sous le nom de noir d'aniline (Figure III.1).

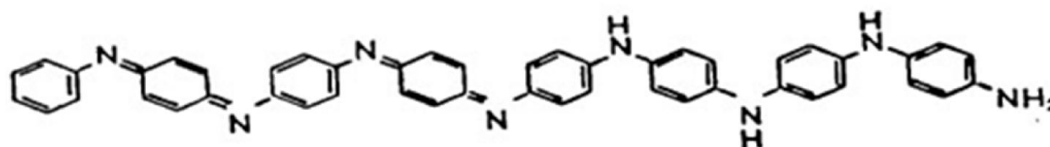


Figure III.1 : Formule de la polyaniline préparée par Letheby[2].

Pendant les années qui ont suivi, de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillon en 1875 et Nietski en 1878 ont commencé à s'intéresser à ces nouveaux produits. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 Willstatter et al. [3], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine (Figure III.2).

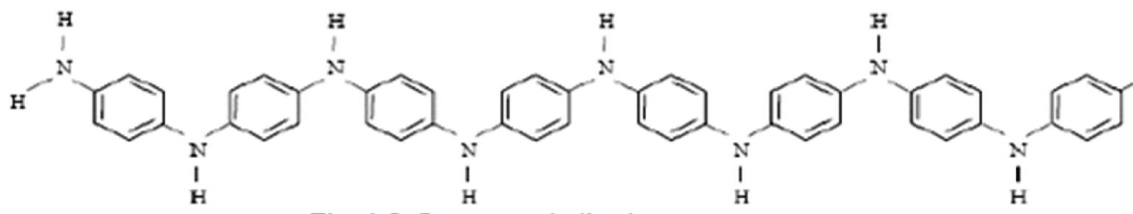


Figure III.2 : Structure de l'indamine.

La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie ; ce n'est qu'en 1910 que Green et Woodhead. [4] s'imposent comme les pionniers dans la recherche concernant la polyaniline. Ils proposent une description de sa structure chimique. Le groupe de Surville montra en 1968 les propriétés redox de la polyaniline [5].

En outre, pendant toute cette période, rien n'a été connu au sujet de ses propriétés électriques. Néanmoins, l'intérêt vis-à-vis de ce polymère ne s'est vraiment développé qu'après la découverte par Shirakawa et al. Des propriétés de conduction du polyacétylène [6]. c'est ainsi qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [6] et en 1992, Cao et Mil trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [7]. Ceci a constitué le début d'une grande explosion, le nombre de publications concernant la polyaniline est depuis en pleine croissance.

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la PANI a une très bonne stabilité environnementale [8], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère [9] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique [10].

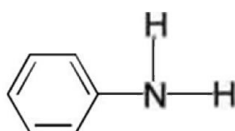
### III.3. Formule chimique du monomère et Structure du polymère

#### III.3.1. Formule chimique du monomère (aniline)

La monomère aniline occupe une place particulière dans la famille des polymères organiques conducteurs, d'autre part, la présence de la fonction amine donne également à ce matériau sa particularité.

L'aniline, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement (**Figure III.3**).

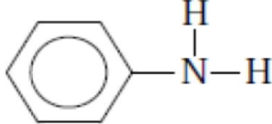
L'aniline est une base faible, liquide à la température ambiante, est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline d'odeur désagréable est aisément inflammable.



**Figure III.3** : Structures d'aniline

#### III.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'aniline

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits :

Nom	Aniline
Formule chimique	$C_6H_7N$
Structure chimique	
Masse molaire	93,13g/mol
Point de fusion	6,2°C
Densité	1,022
T° fusion	-6,0 °C
T° ébullition	184,1 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau miscible dans la

	plupart des solvants organiques.
Stabilité	Stable dans les conditions normales.
Oxydation	Possible par un grand nombre de composés : ex : acides persulfurique.

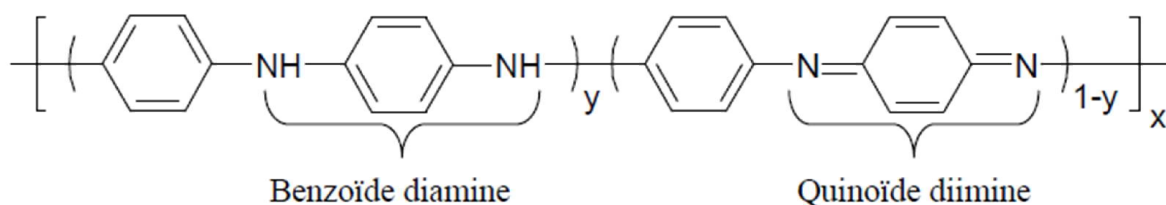
**Tableau III.1** : Propriétés physiques et chimiques de l'aniline

### III.3.3. Structure du polymère (polyaniline)

La polyaniline souvent abrégée en PANI, est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzènediamine et/ou quinone di-imine, pontés par un hétéroatome d'azote.

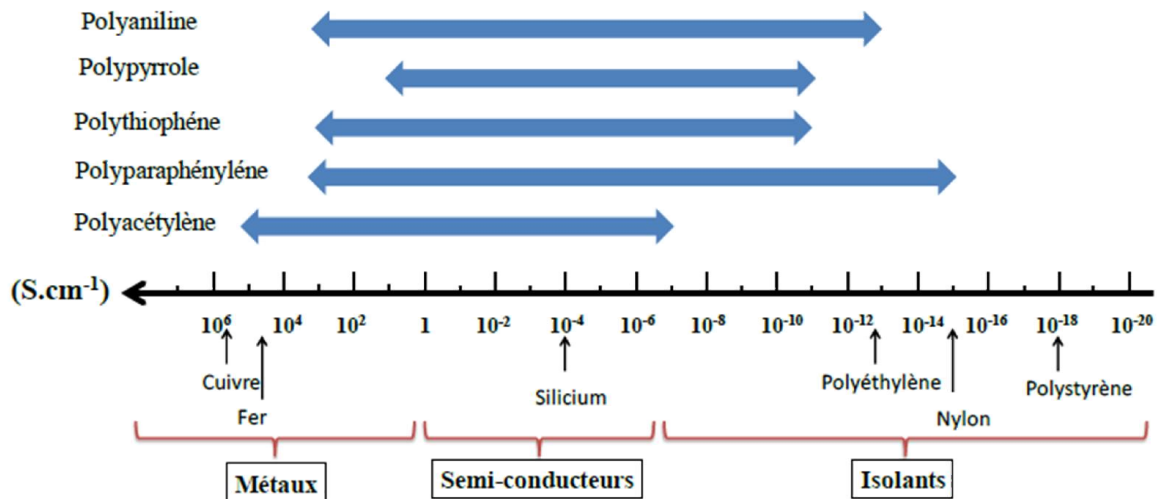
Pour la structure de la polyaniline, on écrira  $-(C_6H_5N)_n-$ , si l'on a  $n$  motifs monomères. Cette structure n'est pas figée (**Figure III.4**). Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier, pour donner les formes suivantes [11]:

- La leucoemeraldine (LE) de couleur jaune clair
- L'éméraldine base (EB) de couleur bleu
- La pernigraniline (PG) de couleur violet.



**Figure III.4** : Structure générale de la polyaniline. Le terme (Y) désigne le degré d'oxydation du matériau, et le paramètre (X) indique le taux de dopage.

La Polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [12].



**Figure III.5 :** Échelle de conductivité électrique de polyaniline[13].

#### III.4. Différentes formes de la polyaniline

La polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères, Cette famille des polymères est le résultat direct de l'oxydation, dans certaines conditions, d'un monomère appelé « aniline ».

Chaque degré d'oxydation  $Y$  correspond à une forme bien particulière de polyaniline, ils sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico chimiques associées à la polyaniline [14].

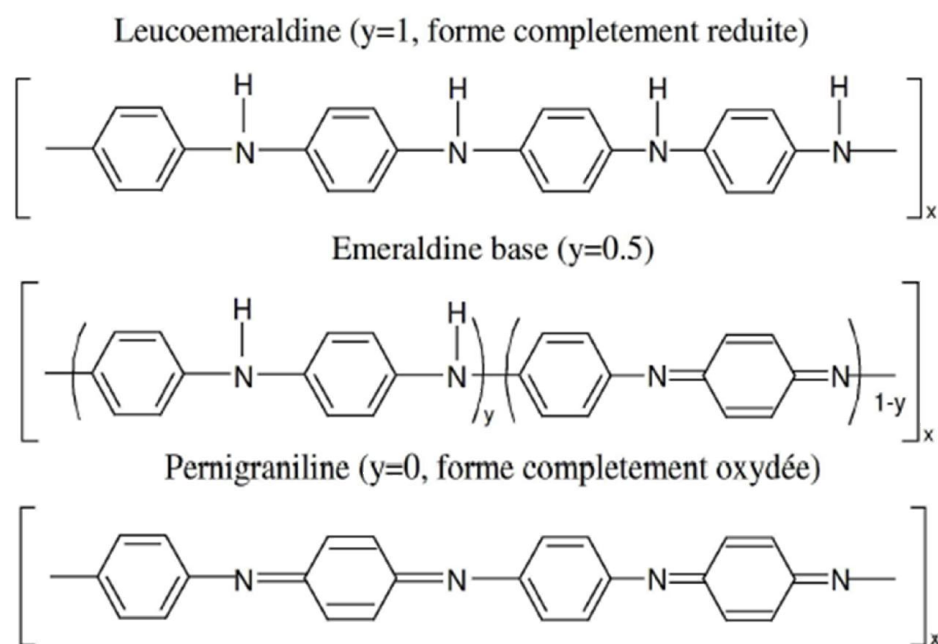
Selon le paramètre ( $Y$ ), on distingue les structures possibles de la polyaniline, qui sont les suivantes :

##### III.4.1. Polyanilines isolantes : formes bases(non dopée)

Selon son degré d'oxydation, la polyaniline existe sous Trois principales formes différentes caractérisées par le rapport amine/imine. Ces formes ont une conductivité inférieure à 10<sup>-5</sup> S/cm, ce sont toutes des formes isolantes qui présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes.

Les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de  $y$  sont (**figure III.6**):

- La forme réduite,  $y=1$  : leucoéméraldine base (LE, blanche / clair ou incolore)
- La forme semi-oxydée,  $y=0,5$  : éméraldine base (EB, bleue)
- La forme oxydée,  $y=0$  : pernigraniline base (PG, violette).



**Figure III.6 :** Différentes formes de la polyaniline base.

➤ **La polyanilineleucoéméraldine base :**

Forme totalement réduite, constituée uniquement d'unités benzénoïde. Elle réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldinebase[15].

➤ **La polyanilinepernigraniline base :**

Elle est totalement oxydée, possédant uniquement des unités quinoïde, partiellement cristallin, est facilement hydrolysé en milieu acide [16].

➤ **La polyanilineéméraldine base :**

Possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone diimine, présente une poudre de couleur bleu foncé correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline. Elle est stable autant chimiquement que thermiquement, et peut être stockée pendant longtemps (plusieurs mois) sans modification de sa structure chimique[17].

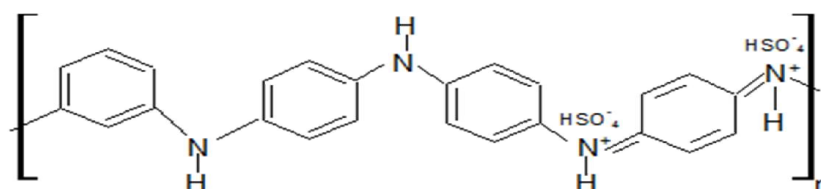
L'éméraldine base est la forme qui suscite le plus grand intérêt. Son dopage permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [18].

La forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine-sel(ES), est obtenue par dopage de type acide de la forme éméraldine basique. Ce dopage est réversible et consiste à la protonation des atomes d'azote des sites imines.

### III.4.2. Polyaniline conductrice(dopée)

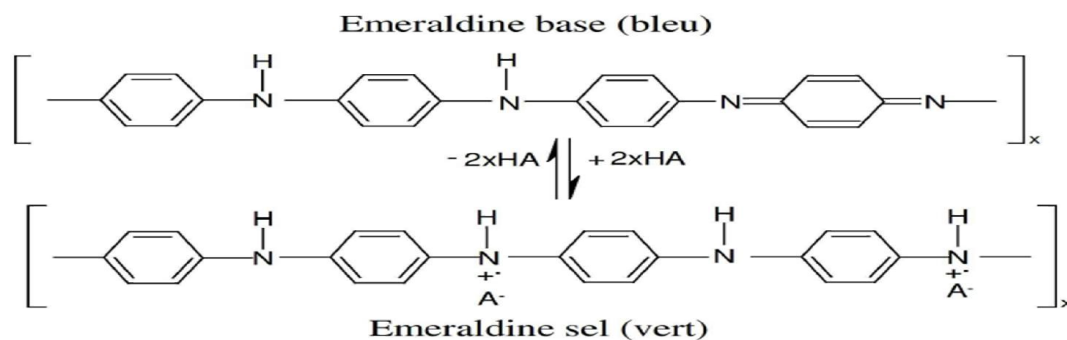
La forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine-sel(**Figure III-7**), est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation (dopage).

Le dopage de type acide de la forme éméraldine-basique génère la forme éméraldine-sel et engendre un important saut de conductivité; passant d'un matériau semi-conducteur (10 S/cm) à conducteur (10<sup>1</sup> S/cm). Cette conductivité est due à la formation d'un réseau de radicaux-cations parfaitement alterné le long de la chaîne polymère [19].



**Figure III.7 :** Structure chimique d'éméraldine-sel

Le dopage d'un polymère conjugué consiste généralement à enlever des électrons par oxydation ou à en ajouter par réduction. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure morphologique et aussi la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optiques (la couleur) des polymères conjugués (qui passe du bleu au vert après dopage dans le cas de PANI) quelque soit le type de dopant utilisé [20]. Les formules chimiques de la PANI dopée (emeraldine sel) et non dopée (emeraldine base) sont représentées sur la (**Figure III.8**).



**Figure III.8 :** Formule chimiques représentant la PANI dopée par un acide HA et la PANI dédopée.

Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines de S/cm [21]. Toutefois, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, la forme conductrice de polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards de microfabrication.

Le tableau III.2 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.

Degré d'oxydation (x)	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	Polyleucoéméraldine base	Jaune clair	$<10^{-5}$
	Polyprotoéméraldine base		$<10^{-5}$
0,5	Polyéméraldine base	Bleue	$<10^{-5}$
	Polygraniline base		$<10^{-5}$
0	Polypernigraniline base	Violette	$<10^{-5}$
	Polyéméraldine sel	verte	$\sim 15$

**Tableau III.2 :** Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur.



### III.5. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La PANI est généralement préparées par polymérisation oxydative chimique ou par polymérisation oxydative électrochimique de l'aniline dans une solution acide. Cependant, Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme [22] :

- La polymérisation photochimique
- La polymérisation par catalyse enzymatique
- La Polymérisation utilisant des électrons accepteurs.

#### III.5.1. Polymérisation oxydative de l'aniline

La réaction de polymérisation par voie chimique se divisent en deux catégories : la polymérisation par addition et celle par condensation. Hormis le cas polyacétylène, la majeure partie des polymères conducteurs est synthétisée par condensation, La polymérisation par voie oxydante et la plus utilisée, car elle permet à la fois d'initier la polymérisation et de doper le polymère [23,24].

La méthode la plus connue pour la préparation de la polyaniline est la polymérisation chimique oxydative, qui a l'avantage d'être un processus simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire remarquablement plus importante que celle obtenue par les autres méthodes. C'est la principale méthode commerciale pour la préparation de la PANI, plusieurs compagnies la produisent en poudres, en dispersions, et en produits de revêtement.

La polymérisation chimique est assurée par un oxydant chimique dans la solution, il s'agit d'une réaction en milieu homogène, le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase. L'optimisation du processus a été largement étudiée [22]. La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère (aniline) par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide  $H_2SO_4$  ou  $HCl$ , pour un pH de 0 à 3.

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte).

### III.5.1.Synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 5°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'acide sulfurique à 1 mol.l<sup>-1</sup>, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)/aniline) inférieur ou égal à 1,2 [25] et un temps de polymérisation d'une à deux heures [26, 27].

#### III.5.1.a.Facteurs influents sur la réaction de polymérisation

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

➤ **La température de polymérisation**

L'effet de la température, du milieu de réaction a été également étudié comme variable du processus. Il s'est avéré que la température a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur son poids moléculaire.

Des polymérisations chimiques de l'aniline avec (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ont été effectuées à température ambiante [28, 29]. Cependant, des études postérieures ont prouvé que la PANI obtenue avait relativement de faible masse moléculaire et comporte de nombreux défauts structuraux dus à des couplages en ortho entraînant une polyanilinebranchée [28].

Plus tard, MacDiarmid et al [25, 30] ont montré que pour la polymérisation chimique des monomères d'aniline la température optimale est de 0 à 5°C, la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol<sup>-1</sup> (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

Pour les applications industrielles il est souhaitable qu'une PANI ait une masse moléculaire grande ( $M_w = 100.000$ ) et une basse polydispersité ( $PD < 2.0$ ).

L'utilisation de basses températures entre - 30° C à - 40°C réalisée par l'addition des sels tels que LiCl et CaF<sub>2</sub> a mené à la formation d'une PANI avec des masses moléculaires beaucoup plus élevées (jusqu'à 400.000). [31-34] mais ces réactions exigent

généralement plus de 48 h pour s'accomplir, et la polydispersité est relativement haute ( $PD > 2.5$ ).

Les chercheurs de DuPont[35] ont récemment rapporté que les meilleurs résultats sont réalisés par polymérisation à 0°C en présence des concentrations élevées de LiCl, la polymérisation est complète en moins de 3 h avec un rendement important (80%) et une polydispersité ( $PD < 2.0$ ).

#### ➤ Nature de l'Oxydant

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ ), l'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ), le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), le bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ ), le trioxochlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ), le trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$ [36] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

Le choix de l'oxydant utilisé dépend moins de son potentiel d'oxydation que de son processus de dégradation.

#### ➤ Nature et concentration de l'acide dopant

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère (aniline) et de limiter les réactions secondaires [37]. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation [38], la morphologie [38], les propriétés physicochimiques [37] et la masse molaire [37].

#### ➤ Nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [39].

#### ➤ Rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère /oxydant (aniline /noxydant). Ce problème a été étudié par Pron et al. [40]. Étant donné, que différents oxydants sont capables d'accepter un nombre différent d'électrons, ces auteurs ont proposé un coefficient k. Ce coefficient k doit être  $\gg 1$  (grand excès d'aniline), quand un polymère de bonne qualité est exigé.

$$k = \frac{2,5 * n_{aniline}}{E * n_{oxydant}}$$

Où 2,5 est le nombre d'électrons échangés lors du passage de l'aniline à l'éméraldine et E est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant.

### III.5.2. Synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [41]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

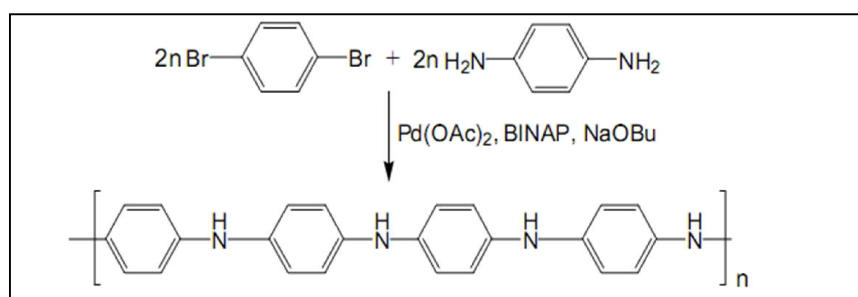
- ✓ La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- ✓ La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- ✓ La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

Des polymérisations électrochimiques sont habituellement effectuées à la température ambiante, mais quelques expériences comparatives ont été faites à 0°C [42]. On a constaté que le polymère obtenu à de plus basses températures présente de meilleures propriétés, notamment, un poids moléculaire plus élevé.

### III.5.3. Polycondensation

Les réactions de couplage entre les dérivés de benzène di-substitués avec - NH<sub>2</sub> et/ou - les groupes de Br en présence d'un catalyseur approprié mènent à la polyaniline comme produit. Contrairement aux autres méthodes, la structure de polymère peut être modifiée en choisissant les monomères appropriés; des expériences comparatives en utilisant des isomères de « méta » et de « para » ont été réalisées (vide infra)[43]. Une des méthodes de polycondensation les plus étudiées était la condensation d'Ullmann. Dans ces réactions, différentes combinaisons de réactif de synthèses peuvent être employées : 1.4 ou 1.3-phénylènediamine et 1.4 ou 1.3-dibromobenzène en présence de CuI. Malheureusement, le produit était infusible et seulement en partie soluble dans NMP. Kanabara et ces collaborateurs[44], ont employé le 1.3-dibromobenzène, 1.3-phénylènediamine et le palladium comme catalyseur (**Figure III.9**)[43].

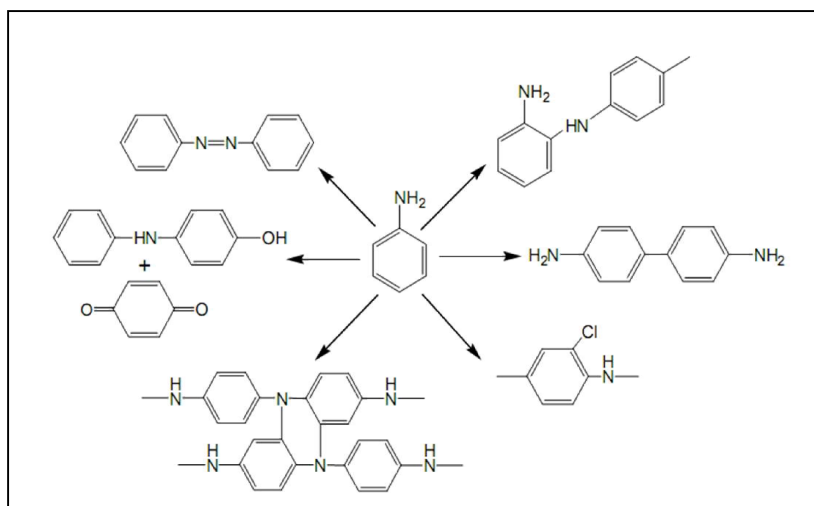


**Figure III.9:** Synthèse de leucoéméraldine par polycondensation.

Les paramètres de la polyaniline synthétisés par polycondensation sont généralement inférieurs à celle obtenue par synthèse chimique. D'ailleurs, comme il a été montré que le produit obtenu par polycondensation est en forme entièrement réduite de PANI (instable).

Il devrait être mentionné qu'en plus de la formation idéalisée de la chaîne p-couplée de PANI dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions secondaires ont été également identifiées.

- Couplage d'aniline et de ses oligomères en position « ortho- » ;
- Formation des groupes de benzidine (couplage « queue à queue ») ;
- Substitution de chlore en anneau aromatique (dans les systèmes avec HCl et le LiCl ou le NaCl) ;
- Formation des liens de N=N (groupes azoïques) ;
- Hydrolyse de polymère (=O et - groupes de l'OH).



Toutes ces réactions présentent les éléments indésirables à la structure de PANI et sont considérées en tant que défauts de chaînes [45].

### III.6. Propriétés de la polyaniline

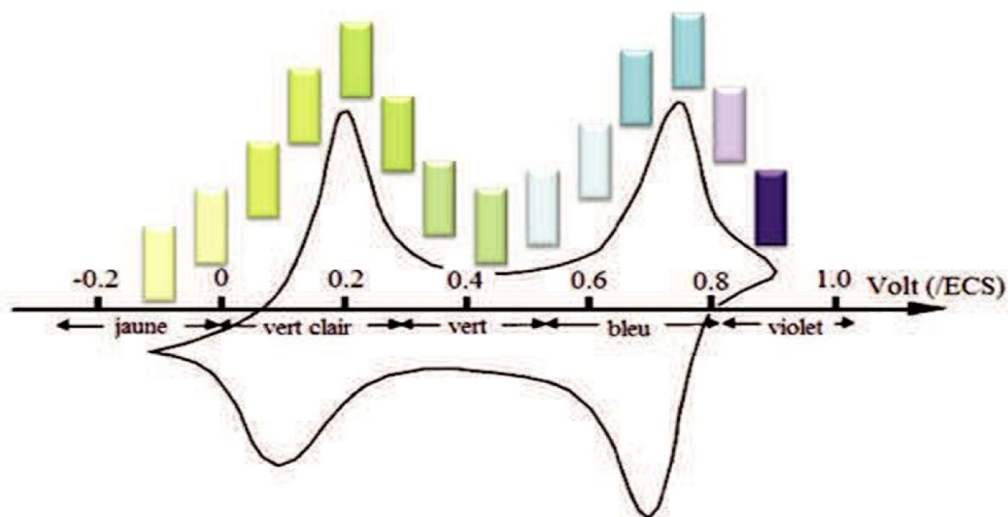
Lapolyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons  $n$  sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une "mer" d'électrons, comme pour un métal. On peut décrire la bande de conduction comme étant comprise entre l'orbitale occupée de plus haute énergie et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie. Il s'agit cependant d'une approximation assez grossière. Il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés de la PANI [46].

#### III.6.1. Les propriétés électriques

Des études menées en 1985 par Travers et al. [47] montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de  $5 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $\text{pH}=0$  et de  $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $\text{pH}=6$  à 300 K. MacDiarmid et al. [48] mesuraient alors une conductivité qui passe de  $10-11 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI dopés de 200% présentent une conductivité de  $1000 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante [49].

### III.6.2. Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction de degré d'oxydation [50].(Figure III.10).



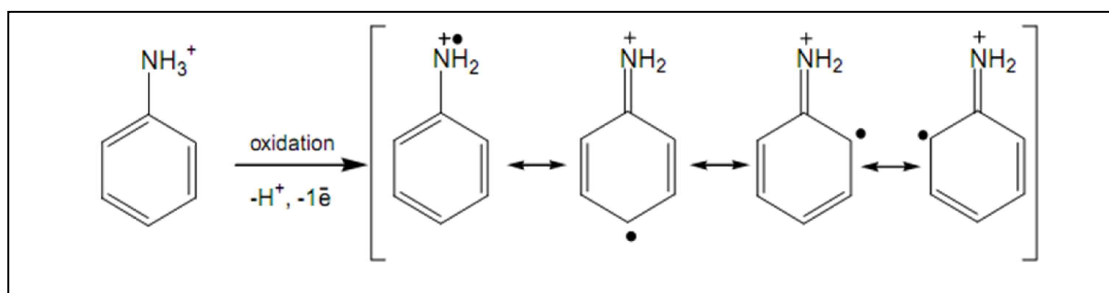
**Figure III.10:** Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.

En effet elle est jaune claire à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxydé et violet à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet [51-53].

### III.7.Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [54-57] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

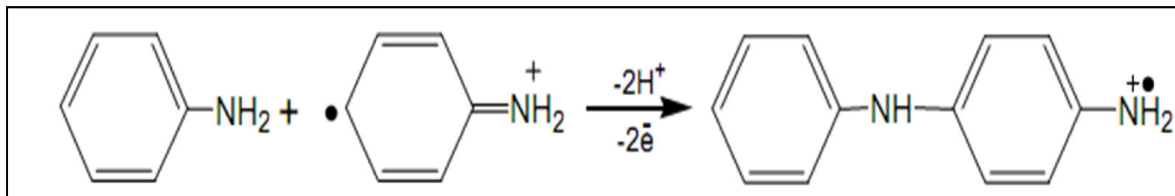
- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance(Figure III.11).



**Figure III.11 :** Formation du cation radical de l'aniline.

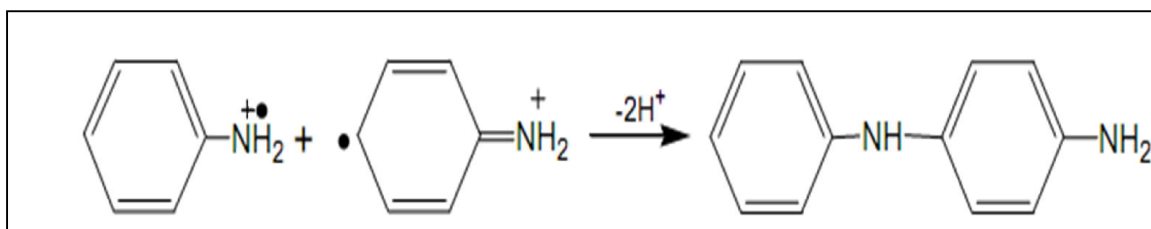
Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (**Figure III.12**).



**Figure III.12** : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

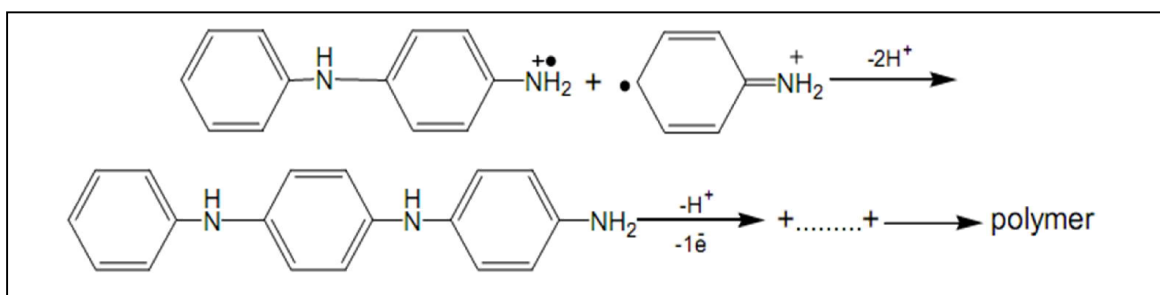
- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (**Figure III.13**).



**Figure III.13** : Propagation de la chaîne polymère par couplage de deux cations radicaux

Le deuxième mécanisme est celui accepté par la communauté scientifique.

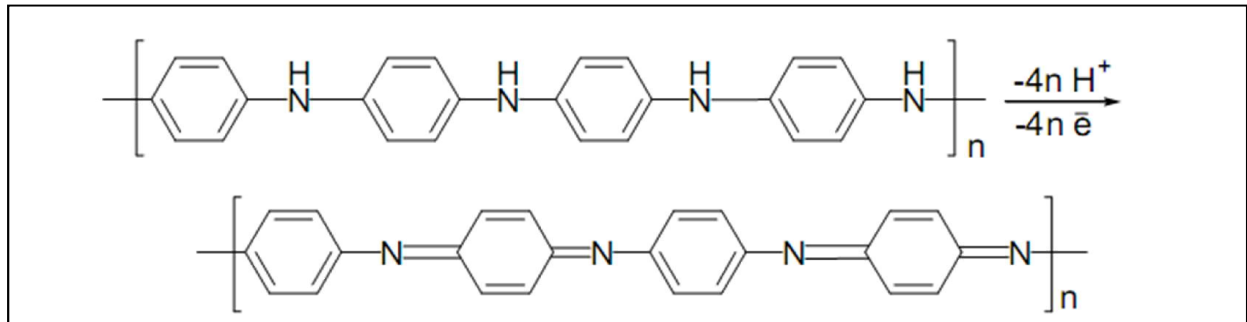
- Le dimère formé est à son tour oxydé en radical cation avec élimination de deux protons et couplé soit avec un radical cation provenant de l'oxydation du monomère, soit avec un autre radical cation di-mérique comme montré dans (**Figure III.14**). Au potentiel nécessaire pour oxyder le monomère, le dimère ou les autres oligomères s'oxydent aussi et réagissent avec le radical cation du monomère, ce qui permet la propagation la chaîne de la polyaniline.



**Figure III.14** : Propagation de la chaîne de la polyaniline.

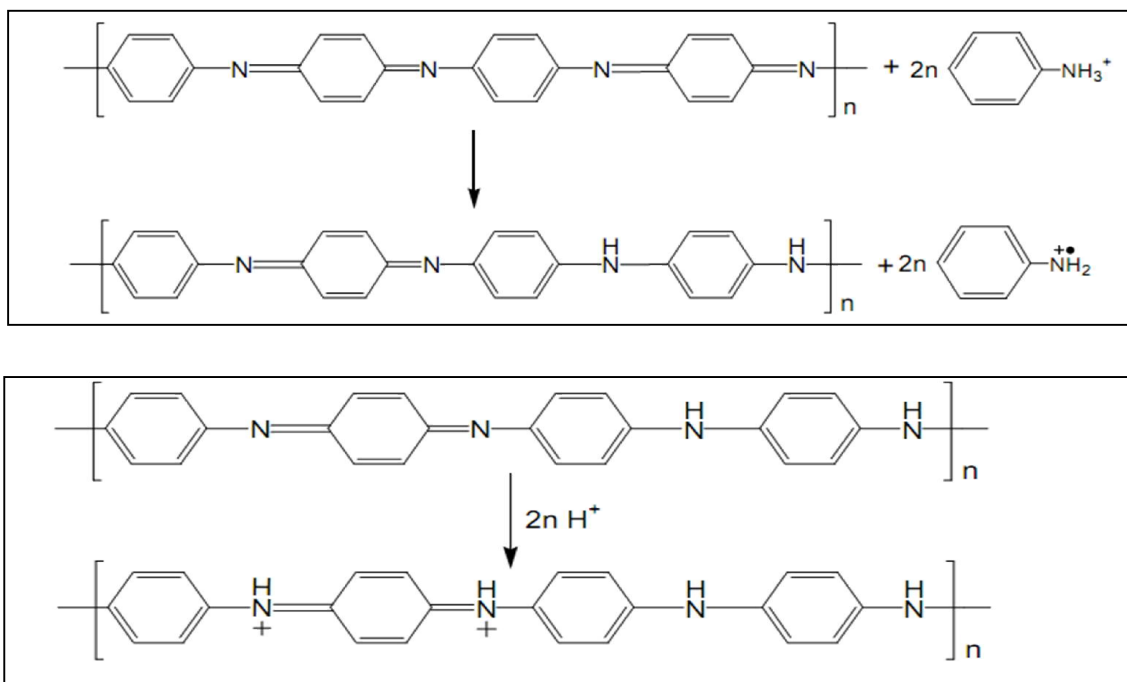


La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit l'avantage d'oxydation.



**Figure III.15 :** Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

- Dans la prochaine étape, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé d'éméraldine par réaction avec le monomère.



**Figure III.16 :** Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état Semi -oxydé ( $y = 0,5$ ).

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo).

### III.8. Problématique

Malgré le fait que la polyaniline est l'un des polymères les plus prometteurs, sa mise en œuvre en dispositif utile reste cependant problématique. En effet, la polyaniline, comme la plupart des polymères  $\pi$ -conjugués non-substitués, est infusible et insoluble dans les solvants organiques usuels dû à sa structure  $\pi$ -conjuguée qui induit une rigidité significative dans la chaîne. Certaines publications ont tout de même rapporté une solubilité partielle de la polyaniline sous sa forme émeraaldine-basique dans la N-méthyl pyrrolidone[58] et dans l'acide sulfurique concentré [59].

Afin de remédier à ce problème, les scientifiques se sont penchés sur différentes alternatives telles que la préparation de polymères greffés [60], de copolymères [61,62] ou encore de dérivés de la polyaniline. On note parmi les principaux dérivés de la polyaniline les dérivés alkyles et alkyloxy en position ortho du cycle benzénique [63,64] ou encore sur l'atome d'azote [65]. Malheureusement, tous ces matériaux ont démontrés une baisse importante des masses molaires et de la conductivité électrique en comparaison avec la polyaniline non modifiée. On explique cette baisse des propriétés électriques des dérivés de la polyaniline par une torsion significative que cette substitution engendre dans la chaîne polymère.

### III.9. Les applications de la polyaniline

En raison des propriétés distinctes de la polyaniline, ce dernier présente une large gamme d'applications. Parmi lesquelles on peut citer :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées)
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes)
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution)
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule)
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les supercondensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion [66] (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

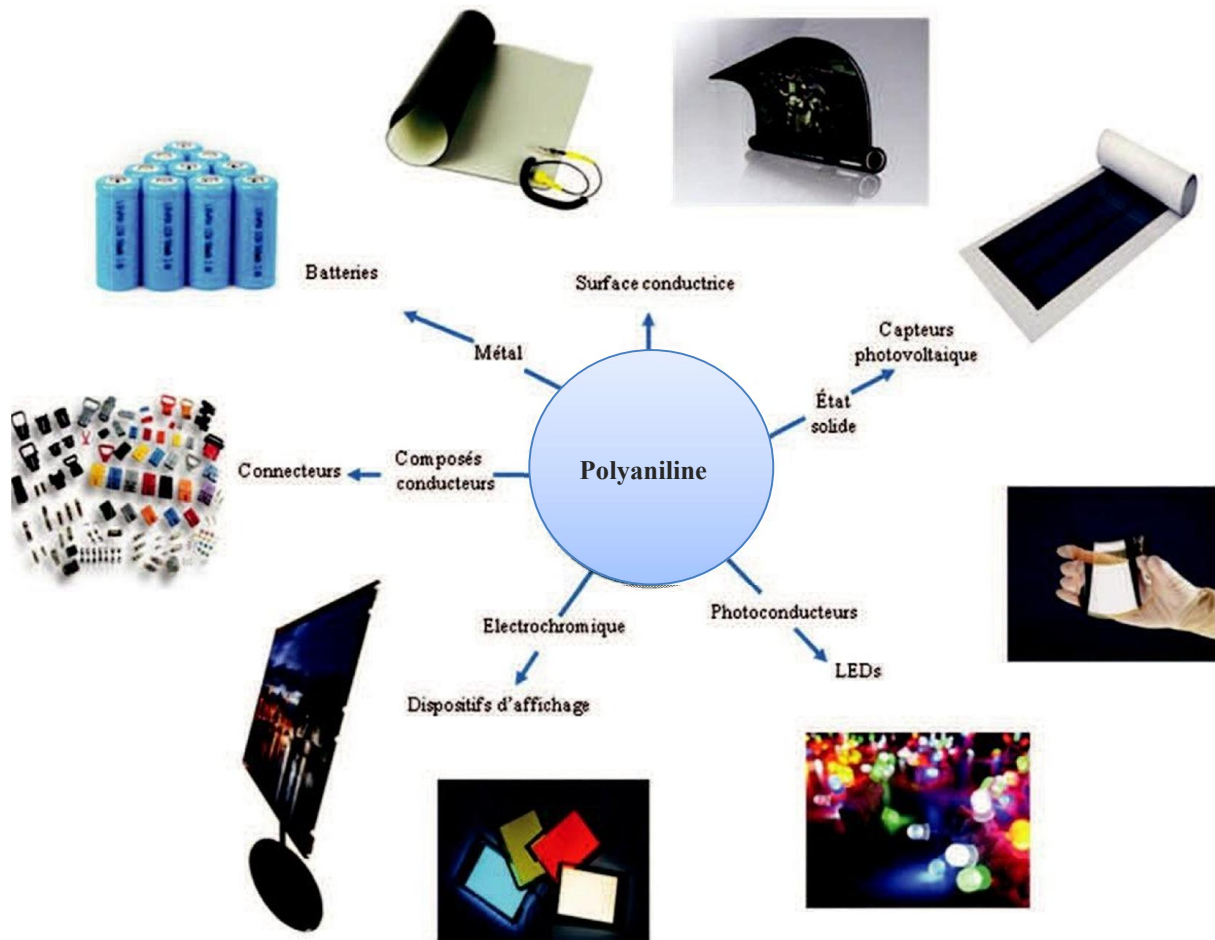


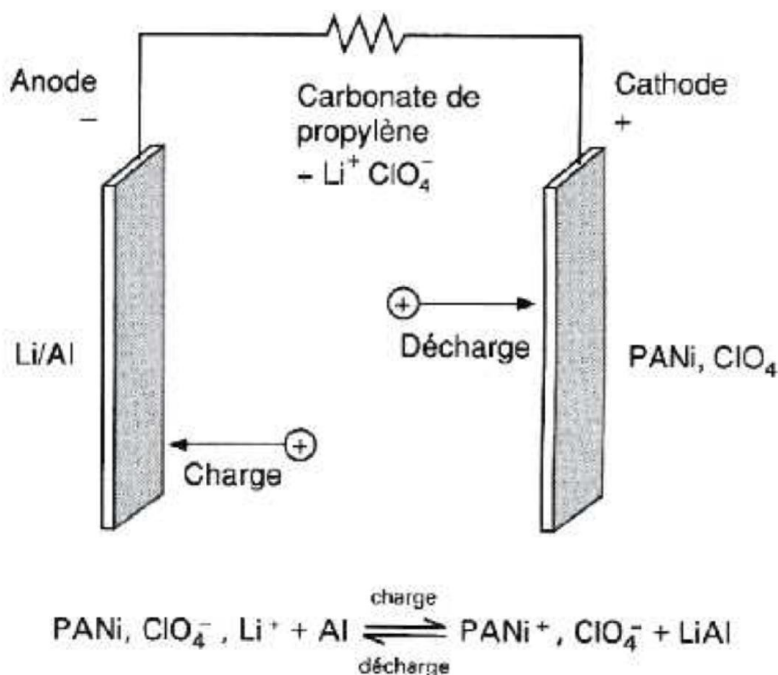
Figure III.17 :Quelque application de polyaniline.

### III.9.1.Batteries rechargeables organiques [67 - 69]

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [70]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la (FigureIII.18).

Une des électrodes est réalisée à partir de la PANI, et l'autre électrode par le composélithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions

dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al.



**Figure III.18** :Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.

Fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg.

		Open Circuit Voltage	Charge Density
Anode	Cathode	(V)	(Ah/kg)
Lithium	Polyacetylene	3.5–3.9	100–300
Lithium	Polyaniline	3.0–4.0	50–150
Lithium	Polypyrrole	3.0–4.0	50–170

*Source:* From Angelopoulos, M. *IBM J. Res. Dev.* 2001, 45(1): 57.

**Tableau III.3** : Quelques Performances des Batteries à base des polymères conducteurs.

### III.9.2. Diodes électroluminescentes organiques (O.LED) [70, 71]

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la (figure III.19), elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises ensandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

La longueur d'onde d'émission de ces polymères peut être facilement modulée par l'introduction de chromophores supplémentaires et surtout par une fonctionnalisation appropriée. Il est nécessaire d'obtenir des diodes émettant dans le bleu, le vert et le rouge.

Néanmoins, il reste à améliorer la stabilité des polymères et à diminuer la largeur des bandes d'émission afin d'optimiser le rendu exact des couleurs.

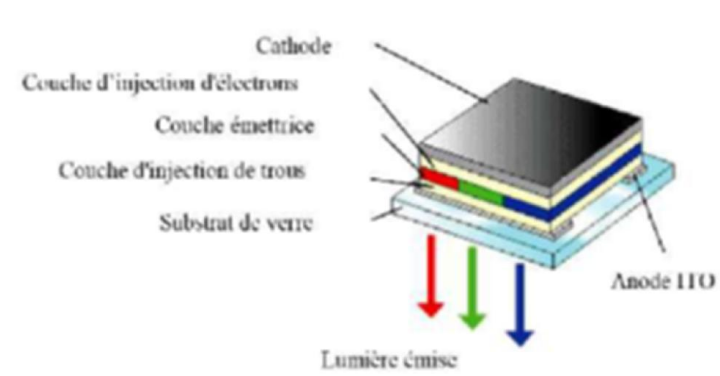


Figure III.19 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED [72].

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [73, 74]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur.

### III.9.3. Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, c'est à dire qu'elles transforment la lumière (rayons solaire) en courant électrique. L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.



**Figure III.20 :**Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [73].

### III.9.3. Protection des métaux contre la corrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui-même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985, quand De Berry montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [75]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état émeraude Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer  $Fe_2O_3$  stable, formant une couche protectrice qui empêche des oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en leucoémeraude Base. La PANI retrouve alors son état émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde [76-79].

**III.10. Conclusion**

Dans ce chapitre bibliographique, ont été développés trois thèmes majeurs s'articulant autour d'un sujet central : la polyaniline, ce polymère conducteur aux propriétés physicochimiques intéressantes pour une application capteur chimique de gaz. Elle existe sous différents états d'oxydation, la forme mi-oxydée (éméraldine base) étant la plus étudiée. Les méthodes de synthèse de la polyaniline, les plus couramment utilisées, sont des méthodes conventionnelles chimique ou électrochimique mais une méthode plus originale, plus propre et plus rapide existe : la polymérisation oxydative (utilisée dans ce travail de thèse).

## Références bibliographiques

- [1] :A.G.Macdiarmid, J.C, Chiang, A.F.Richter, Ed L.Alcacer,Portugal, p.105 (1984).
- [2] : H.Letheby, *J. Am. Chem*, **15**, p.161 (1862).
- [3] : Willstatter, Moore, Ber, **40**, p.2665 ( 1907).
- [4] :A.J.Green , A. E.Woodhead. *J. Chem. Soc.Chem*,**97**, p.2338 (1910).
- [5] :R. Surville, M. Josefowicz, M.J. Yu, L.T.Perichon, R. Buvet, *Acta. Electrochim*, **13**, p.1451 (1968).
- [6] :T.Nakajima, T. Kawagoe, *Met. Synth*, **28**, p.629 (1989).
- [7] :Y.Cao, P.Smith,A.J. Heeger, *Met. Synth*, **91**, p 48 (1992)
- [8] : K.G.Neoh, E.T.Kank,S.H.Khor,K.L.Tan,*Polym.Degrad.Stad.* **27**, p.107 (1991).
- [9] : S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kang, *J.Appl.Polym.Sci*, **40**, p.2015 (1990).
- [10] :a)Ray,G.E.Asturias,.D.L.Kershner,A.F.Richter,A.G.MacDiarmid,A.J.E.pstein ,Polyaniline : doping structure and derivatives, *Met.Synth*,**29**, p.141-150(1989).  
b)A.Ray, A.F.Richter, G.MacDiarmid, A.J.Epstein, *Synth. Mett*, **29**, p.151-156(1989).
- [11] :G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–MaguireLeon, Peter, R. Teasdale, *ConductiveElectroactivePolymers (Intelligent PolymerSystems)*, Thirded., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [13] :A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *SyntheticMetals*, 125 (2002) p.11.
- [14] :M.Baziz, (2010) : Synthèse et caractérisation de nanocompositesPolyaniline-Sépiolite.
- [15] : M. Dioromedof, F. H.Cristofini, R. DeSurville, M. Jozefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, (1971) : *J. Chem. Phys.*68. p.1005.
- [16] :A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. Somasiri,(1985) : *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 121. p.173.
- [17] :M.Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein,(1986) : *Bull. Am. Phys. Soc.* 31.p.582(37) :D. N.Debarnot, F. P.Epaillard,(2003) : *AnalyticaChimicaActa.* 1.p.475.
- [18] : M. Ibrahim, (2011) : Polyaniline-Oxyde de Titane: un composite pour la récolte et le stockage d’Energie. Thèse de Doctorat. L’université Libanaise et l’université de Claude Bernard Lyon. P214.
- [23] : A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. Bigelow, H. S. Woo, D. B. Tanner, A. F.



- Richter, W. S. Huang, A.G.MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1987, 18, 303.
- [20] : Fatyeyeva k. Elaboration and investigation of conductingpolymer composites based on polyaniline and polyamide. PhDthesis, 2005.
- [21]: D. N.Debarnot, F. P.Epaillard,(2003) : *AnalyticaChimicaActa*. 1.p.475.
- [22] :Kenwright, A. M., Feast, W. J., Adams, P. N., Milton, A. J., Monkman, *Polymer*, 33,20, 4292–4298 (1992).
- [23]: Yan et al; *Synt. Met*, 69, 1995, 151.
- [24]: Adams et al; *Synt. Met*, 84, 1997, 61.
- [25]:P. C. Wang, E. C. Venancio, D. M. Sarno, A. G. MacDiarmid, *Reactive and Functional Polymers*, 69, 4, 217-223 (2009).
- [26]: G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane-MaguireLeon, Peter, R. Teasdale, *ConductiveElectroactivePolymers (Intelligent PolymerSystems)*, Thirded., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [27]:A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somarisi, In *Conducting Polymers, Special Applications*. L. Alcacer (ed). Reidel, Dordrecht, 105 (1987).
- [28] : L. H. C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, Epstein, A. J. *Synth. Met.*, 68, 1 (1994).
- [29] : P. N. Adams, A. P. Monkman, *Synth. Met.*, 87, 165 (1997).
- [30] : P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, 95, 29, (1998).
- [31] : J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, R. Holler, *Synth. Met.*, 96, 55 (1998).
- [32] : G. Min, *Synth. Met.*, 119, 273, (2001).
- [33] : A. Yasuda, and T. Shimidzu, *SyntheticMetals*, 61, 3, 239-245 (1993).
- [34] : Y. Cao et al.,*Polymer*, 30, 12, 2305-2311 (1989).
- [35] : G. M. Morales, M. C. Miras, and C. Barbero, Anion effects on aniline polymerisation. *SyntheticMetals, International Conferenceof Science and Technology of Synthetic*, 101, 1-3, 686 (1999).
- [36] : Y. Long, Z. Chen, Y. Ma, Z. Zhang, A. Jin, C. Gu, L. Zhang, Z. Wei, M. Wan, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2205 (2004).
- [37] : X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei, *Chem. Leu.*, 34, 42, (2005).
- [38] : Y. Geng, et al.,*SyntheticMetals*, 96, 1, 1-6 (1998).
- [39] :Z. Huang, et al.,*SelectiveDeposition of ConductingPolymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces withPrintedMonolayers of Alkylsiloxanes as Templates*.

- Langmuir, 13, 24, 6480-6484, (1997).
- [40] : F. Guan, et al. Applied Surface Science, 230, 1-4, 131-137, (2004).
- [41] : Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. J. Am. Chem. Soc., 1962. **84**(19): p. 3618-3622.
- [42]: M. Gholamian, A.Q. Contractor, (1988) : J. Electroanal. Chem. 252.291.
- [43]: K. Bienkowski, (2006) : Polyaniline and its derivatives doped with Lewis acids- Synthesis and spectroscopic properties. Thesis of doctorat. CEA. Grenoble.
- [44]: T. Kanabara, K. Izumi, Y. Nakadami, T. Narise, K. Hasegawa, (1997) : Chem. Lett.
- [45]: L. Wielgus, (200) : Ph.D. dissertation. Warsaw University of Technology. P13-14.
- [46] : B. Wessling, Synthetic Metals, 102, 1396 (1999).
- [47] : J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121 (1985) 195
- [48] : A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; Springer Series in Solid State Sciences.
- [49] : W. Li, M. Wan, Synth. Met., 92 (1998) 121
- [50] : J. L. Brédas, in Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993)
- [51] : M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, Synth. Met., 85 (1997) 1347
- [52] : A. Malinauskas, R. Holze, Synth. Met., 97 (1998) 31
- [53] : J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, Synth. Met., 85 (1997) 1381
- [54] : L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacic, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 32, 1, 105-111 (1994).

- [55] : M. Breitenbach, and K. H. Heckner, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 43, 2, 267–286, (1973).
- [56] : H. Lethby, *J. Chem. Soc.*, 15, 161 (1862).
- [57] : K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, *Langmuir*, 19, 5511–5516 (2003).
- [58] : M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray and E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 1988, 160, 151.
- [59] : A. Andreatta, Y. Cao, J-C. Chiang, A. J. Heeger and P. Smith, *Synth. Met.*, 1988, 26, 383.
- [60] : S. Li, Y. Cao and Z. Xue. *Synth. Met*, 1987, 20, 141.
- [61] : J. Zhang, D. Chao, L. Cui, X. Lui, W. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, 210, 394
- [62] : J. Zhang, D. Chao, L. Cui, X. Lui, W. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, 210, 1739
- [63] : M. Leclerc, J. Guay and L. H. Dao, *Macromolecules*, 1989, 22, 649.
- [64] : G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 33.
- [65] : S. Manohar, A. G. MacDiarmid, K. R. Cromack, J. M. Ginder and A. J. Epstein, *Synth. Met*, 1989, 29, 349.
- [66] : A. I. Kuestan, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in press (2013).
- [67] : M. Zoran, K. R. Marijana, P. Tomislav, *Electrochimica Acta*, 54, 10, 2941–2950
- [68] : T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28, 1–2, 629–638 (1989).
- [69] : J. Robert, J. Alzieu, *Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, Traité de Convertisseurs et machines électriques*, D 3354, 1–15 (2012).
- [70] : R. Payerne, *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004).
- [71] : J. Xu, Y. Yang, J. Yu, Y. Jiang, *Applied Surface Science*, 255, 7, 4329–4333 (2009).
- [72] : A. Malinauskas, *Journal of Power Sources*, 126, 1–2, 214–220 (2004).
- [73] : <http://www.ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-proto-101.php>.
- [74] : <http://www.lemondenumerique.com/?p=8311>.
- [75] : D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022
- [76] : M. Kraljic, Z. Mandic, L. J. Duic, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 181.
- [77] : S. de Souza, J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, M. L. A. Temperini, R. M. Torresi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) B27.
- [78] : W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, 71 (1995) 2163
- [79] : B. Wessling, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 226.

# **Chapitre IV :**

*Partie expérimentale*

### IV.1.Introduction

La polyaniline est synthétisée soit par voie chimique soit par voie électrochimique, Dans les deux cas, la polymérisation de l'aniline conduit à un type de polymère (éméraldine) en fonction des conditions opératoires.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synthèse de la polyaniline par voie chimique. Cette synthèse est réalisée en absence et en présence de liquide ionique comme solvant et en tant que solvant ayant un caractère acide, a fin d'étudier l'influence de ce dernier sur le processus des polymérisations, l'aspect, et la conductivité du polymère obtenu.

La polymérisation chimique a été effectuée en milieu aqueux en utilisant le persulfate d'ammonium comme agent oxydant.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Dans la deuxième partie, on a décrit toutes les synthèses qu'on a faites pour réaliser ce travail et leurs caractérisations. Nous avons synthétisé lePANI-ES en absence et en présence de liquide ionique.

### IV.2.Produits et appareils utilisés

#### IV.2.a. Produits utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le (Tableau IV.1).

Produits	Formule brute	Propriétés
1-Methylimidazole	$C_4H_6N_2$	Masse molaire : 82.1 g/mol Densité : 1.035 g/cm <sup>3</sup>
Chloroéthanol	$C_2H_5ClO$	Masse molaire : 80.52 g/mol Densité : 1,2 g/cm <sup>3</sup> Entièrement miscible à 20°C
Acétonitrile	$CH_3CN$	Masse molaire : 41,05 g/mol Densité : 786 kg/cm <sup>3</sup> Miscible avec l'acétone, le benzène Immiscible avec les hydrocarbures saturés

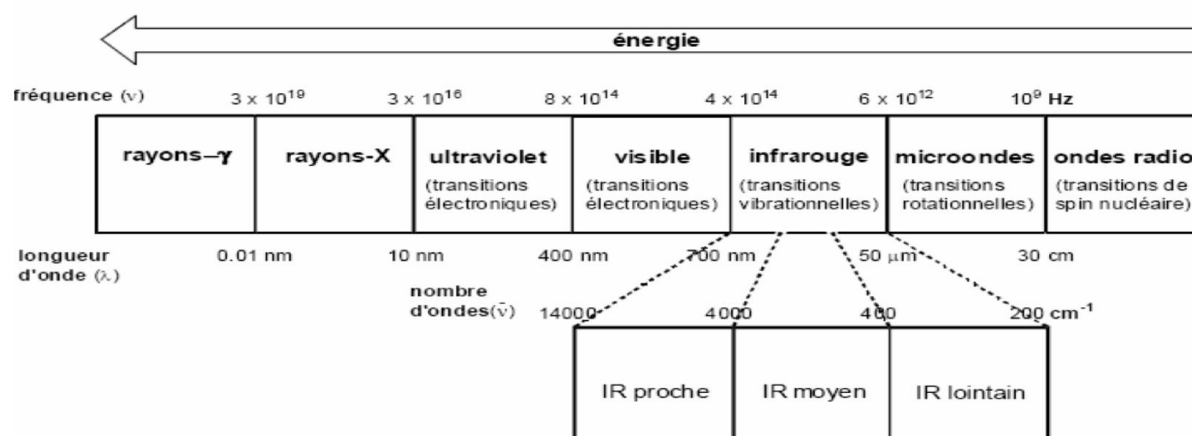
L'éther diéthylique	Et <sub>2</sub> O	Masse molaire : 74.12 g/mol Densité : 713 kg/cm <sup>3</sup> Très soluble dans l'éthanol
L'aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Masse molaire : 93,13 g/mol Pureté : 99% Densité : 1.022 g/cm <sup>3</sup> Solubilité dans l'eau : 35.00 g/l à 20 C°
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Masse molaire : 98.07 g/mol Densité : 1.84 g/cm <sup>3</sup> Miscible avec l'eau et l'alcool
Persulfate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Masse molaire : 228,18 g/mol Densité : 1.98 g/cm <sup>3</sup> Solubilité dans l'eau a 20 C°

**Tableau IV.1:** Récapitulatif des produits utilisés.

## IV.2.b. Appareils et instruments utilisés :

### IV.2.b.1. Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm<sup>-1</sup>), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm<sup>-1</sup>) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm<sup>-1</sup>).



**Figure IV.1 :** Le spectre électromagnétique.

### IV.2.b.1.a. Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure IV.2).

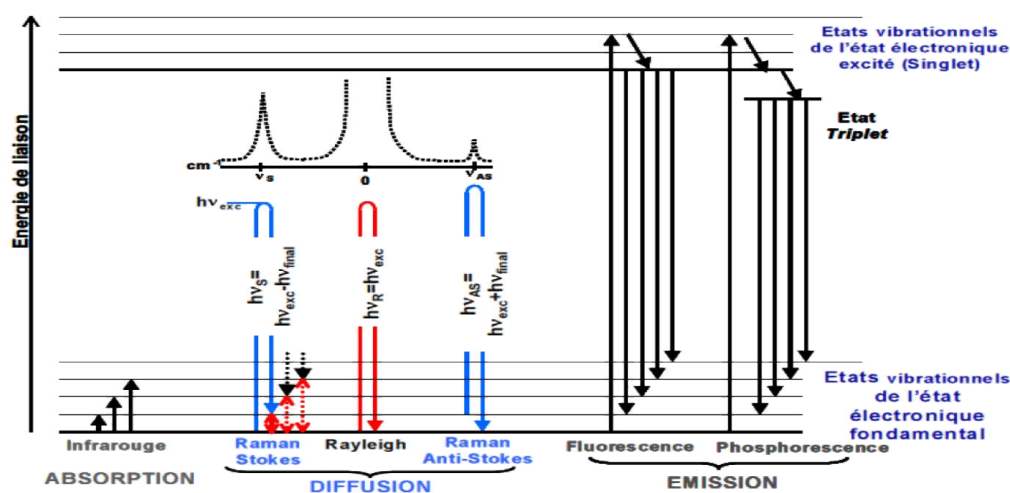


Figure IV.2 : Le diagramme de Jablonski.

### IV.2.b.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins

nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Nous avons utilisé la RMN  $^1\text{H}$  et la RMN  $^{13}\text{C}$  pour la caractérisation de nos échantillons.

### IV.2.b.3. Spectroscopie UV-visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiomètre est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

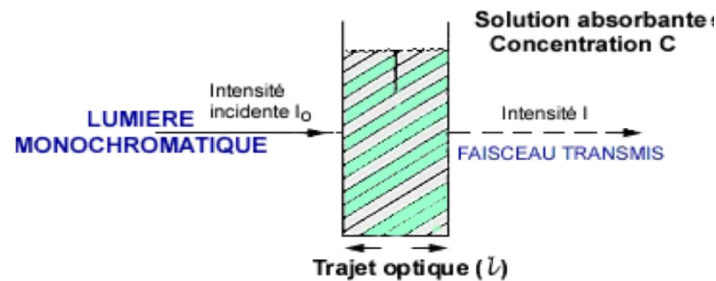
Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie. La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée. Si une substance absorbe dans le domaine visible ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ), alors elle est colorée. Eclairée par de la lumière blanche, elle prendra la couleur des radiations qui parviennent à traverser, couleurs complémentaires des couleurs absorbées. Il s'agit de transitions électroniques.

#### IV.2.b.3.a. Principe de la spectroscopie UV-visible

Le principe du spectrophotomètre est basé sur le principe de l'absorbance. Lorsqu'une lumière monochromatique traverse une substance avec une intensité lumineuse  $I_0$ , elle en sort avec une intensité  $I$ . On définit l'absorbance comme étant  $A = \log(I_0/I)$ .



Lorsqu'une substance colorée absorbe pour une certaine longueur d'onde, l'absorbance sera donc maximale. Le spectrophotomètre effectue cette mesure d'absorbance pour différentes longueurs d'onde. Afin de ne prendre en compte que l'absorption de la substance colorée étudiée, on retranche de la valeur mesurée, l'absorbance des autres substances (le solvant + la cuve). Cette étape s'appelle : faire le blanc.



La transmittance  $T$  est définie par :  $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$ . On l'exprime en pourcentage.  
L'absorbance  $A$  se calcule par :  $A = \log (I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$ . C'est une grandeur positive.

#### IV.2.b.4. Diffraction des rayons X (DRX)

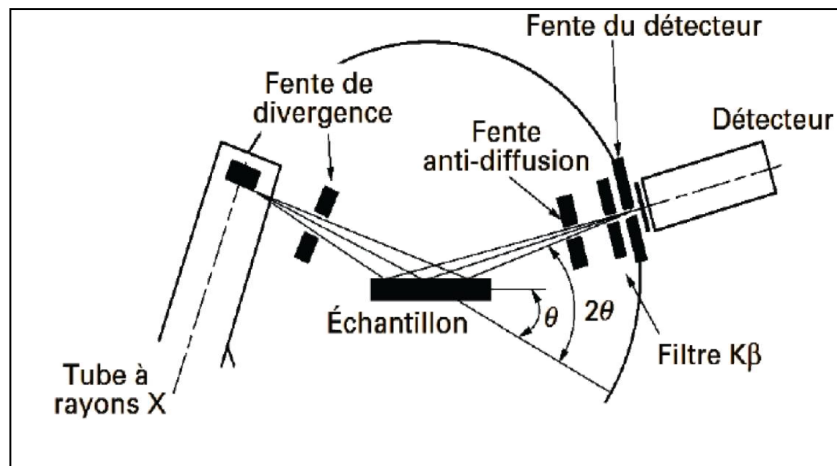
Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1Å (limite des rayons g) à 100Å (limite de l'ultraviolet lointain), en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 KeV.

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides.

La DRX consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0,1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ .



**Figure IV.3 :** Schéma représente le principe du diffractomètre de poudre dans le montage de Bragg-Brentano.

#### IV.2.b.5. Mesure diélectrique

Les mesures de la conductivité en fonction de la température ont été effectuées dans un cryostat permettant d'obtenir des températures variant de l'azote liquide à environ 350 °C sous vide secondaire.

L'étude de la conductivité  $\sigma(T)$  permet de rendre compte des mécanismes qui interviennent lors de la conduction électrique dans une couche de matériau semi-conducteur. Elle est thermiquement activée selon

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Avec le facteur  $\sigma_0$ , qui correspondrait à la conductivité à température infinie, l'énergie d'activation  $E_a$  et la constante de BOLTZMANN. L'énergie d'activation  $E_a$  correspond à la distance entre le niveau de FERMI et la bande de conduction ou respectivement la bande de valence, selon le type de porteurs. En connaissant la largeur de la bande interdite et le type des porteurs, on peut ainsi déterminer le niveau de FERMI, qui doit se situer au milieu du gap pour une couche de Si-poly non dopé de bonne qualité.

### IV.3. Synthèse de la polyaniline émeraldine sel (PANI-ES)

#### IV.3.a.Synthèse de la PANI-ES en absence de liquide ionique

##### Synthèse par voie chimique

La PANI-ES est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0.25. Dans un ballon de 100 ml contenant 2.5 ml d'aniline non distillée, on verse goutte à goutte une solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 11.4 g de persulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  dissoute dans 62.5 ml d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec de concentration 1 N (préalablement préparée). Le mélange est laissé sous agitation à une température comprise entre  $(0-5^\circ\text{C})$  pendant 30 min. Le montage de la synthèse est illustré dans la (**Figure IV.4**).



**Figure IV.4** : Montage de la synthèse de produit en absence de LI.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration beige claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité beige.

##### **Purification :**

Le produit formé est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur beige (**Figure IV.5**).



**Figure IV.5:** Représentation de l'aspect de produit obtenu en absence de LI.

**Rdt (%) :** 26%

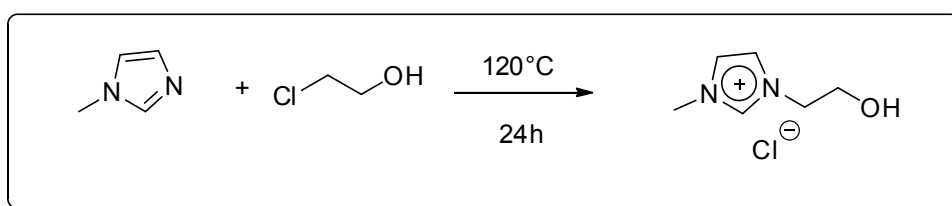
**Point de fusion :** 176°C

**Aspect :** Solide beige.

### IV.3.b.Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique

#### IV.3.b.1.Synthèse de la phase liquide ionique

##### Synthèse de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-méthylimidazol-3-ium



Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant sont introduits (0.9 ml, 10mmol) de 1-Méthylimidazole et (0.7 ml, 10 mmol) de chloroéthanol. Le mélange est agité sous reflux à 120°C pendant 24h.

**Rdt(%):**95%

**Aspect:** Huile marron.

### IV.3.b.2. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique comme un réactif

La PANI-ES est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,25. Dans un ballon de 100 ml, on introduit 2.5 ml d'aniline non distillée et 0.8 ml de liquide ionique. La deuxième solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 11.4g de persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissoute dans 62.5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec de concentration 1 N (préalablement préparée). Le montage de la synthèse est illustré dans la (**Figure IV.6**), on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte en gardant le mélange réactionnel sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) durant 30 minutes.



**Figure IV.6:** Montage de la synthèse de produit en présence de LI.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration beige claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité beige.

#### **Purification :**

Le produit formé est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur beige (**Figure IV.7**).



**Figure IV.7:** Représentation de l'aspect de produit obtenu en présence de LI.

**Rdt(%):**30%

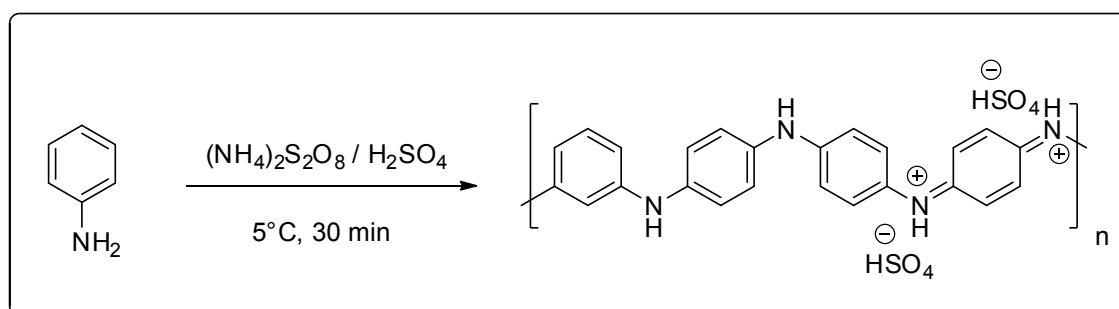
**Point de fusion :** 176°C

**Aspect:** Solide beige.

**Remarque :** D'après la littérature le PANI-ES a un aspect solide vert foncé et non pas solide beige. Cela veut dire que nous n'avons pas pu obtenir le produit désiré. Nous avons réalisé un autre protocole expérimental en solubilisant tout d'abord l'aniline dans l'acide sulfurique.

#### IV.3.C. Synthèse de la PANI-ES en absence de liquide ionique

La PANI-ES est synthétisée selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et al, c'est à dire par oxydation de l'aniline ( $C_6H_5NH_2$ ) pur en utilisant le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) comme oxydant, dans une solution d'acide sulfurique.



La PANI-ES est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,25. Dans un ballon de 100 ml, on introduit 0.05 mole (1.86ml) d'aniline pur et 50 ml d'acide sulfurique à 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 min (**Figure IV.8**). Et la deuxième solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 1.14g de persulfate

d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dissoute dans 50ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec de concentration 1 N. Le montage de la synthèse est illustré dans la (Figure IV.9) Après avoir dissoudre l'aniline, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et température constante durant 30 minutes.

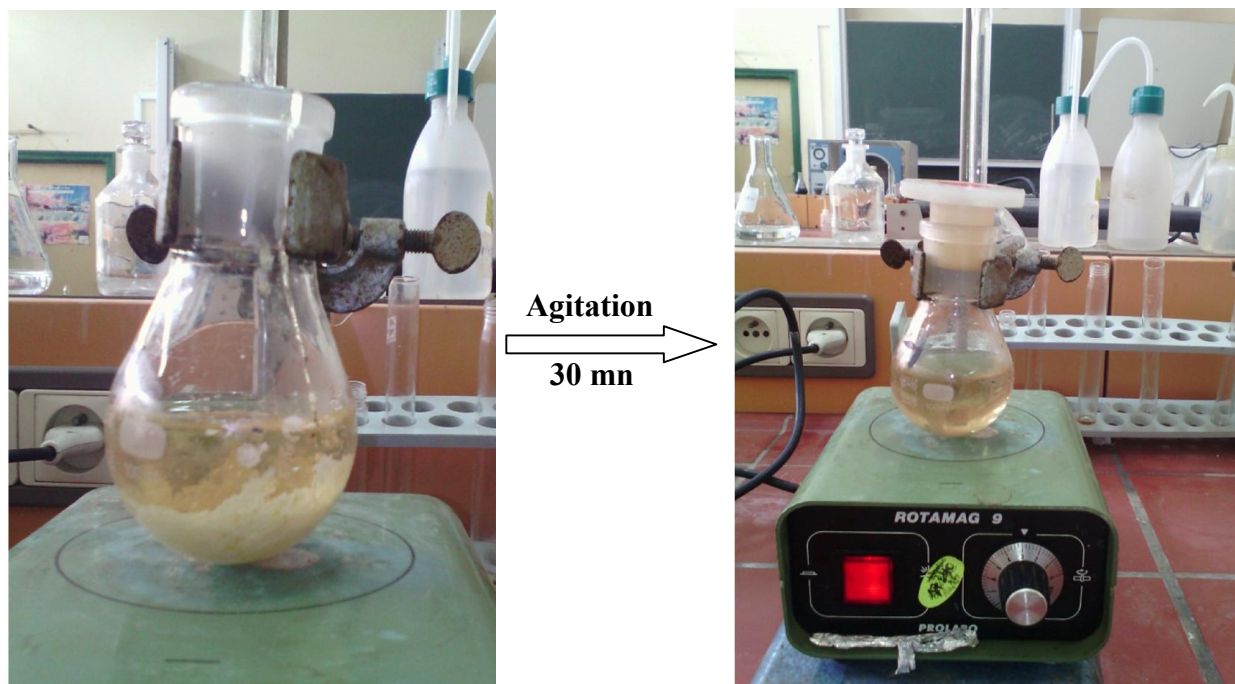


Figure IV.8 : La solubilisation de l'aniline dans un milieu acide.



Figure IV.9 : Montage de synthèse de la PANI-ES en absence de LI.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé (**Figure IV.10**).



**Figure IV.10:** Synthèse de la PANI-ES en absence de LI.

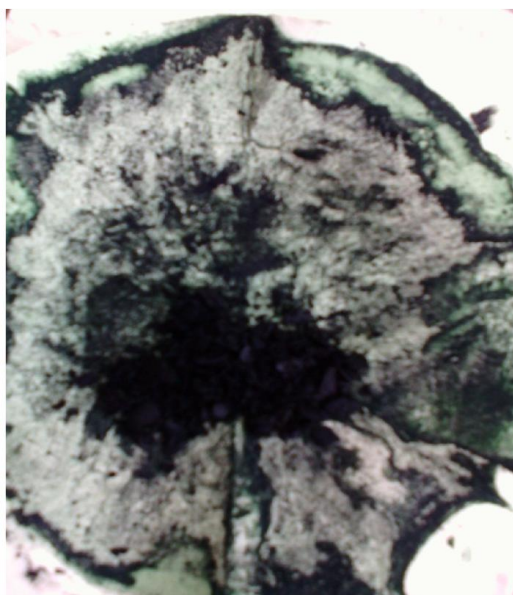
#### **Purification :**

Le produit formé (PANI-ES) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide (**Figure IV.11**), séché à l'étuve, ce dernier à une couleur verte foncée (**Figure IV.12**).



**Figure IV.11 :** Filtration du PANI-ES.





**Figure IV.12 :** Représentation d'aspect de la PANI-ES en absence de LI.

**Mexp :** 0.80 g

**Rdt(%) :** 42 %

**Aspect :** Solide vert foncé.

#### **IV.3.d. Caractérisation de la PANI-ES en absence de liquide ionique:**

##### **IV.3.d.1. Caractérisation optique de la PANI-ES en absence de LI**

Dans cette partie, une analyse spectroscopique de la PANI-ES est présentée. Une première identification de la PANI-ES a été faite par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge. La PANI-ES est un polymère conjugué à une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons ( $\pi$ ) sur la totalité de la chaîne). La structure de  $\pi$ -conjugués ayant généralement des bandes caractéristiques qu'on va explorer avec UV-visible et spectroscopie infrarouge.

##### **IV.3.d.1.a. Spectroscopie IR**

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au laboratoire de chimie des polymères à l'université Es-senia (Oran). Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

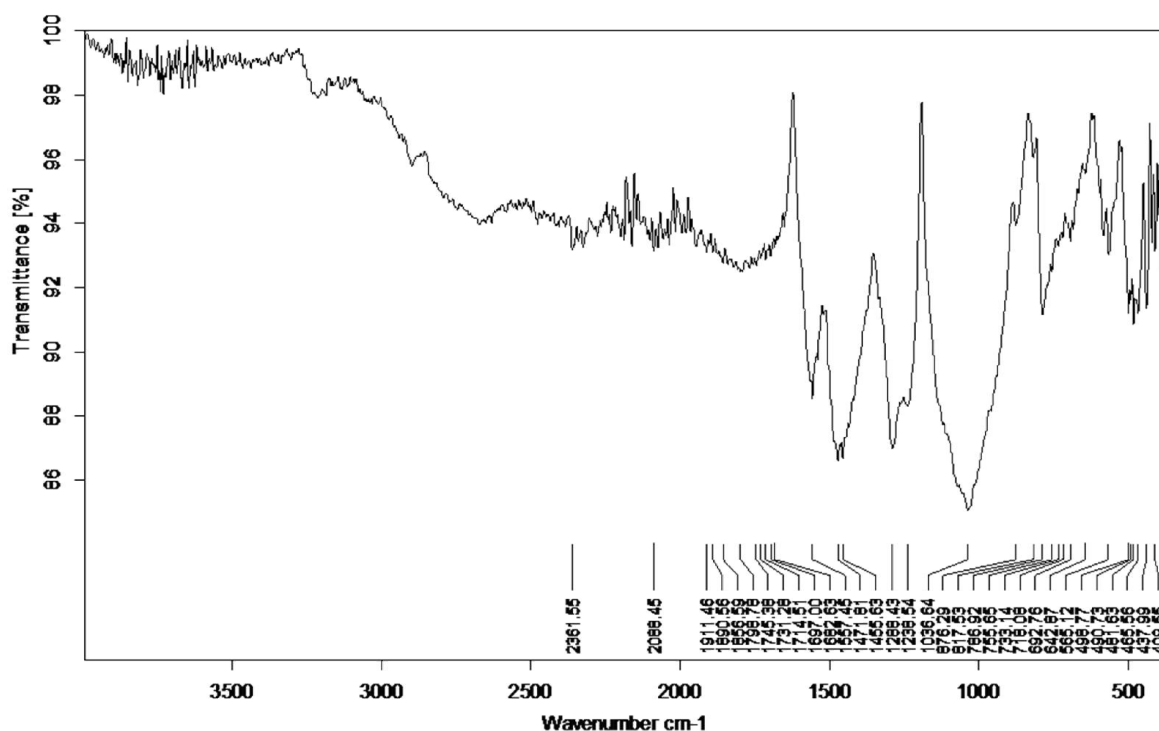


Figure IV.13: Spectre IR de la PANI-ES.

Bande d'absorption (cm-1)	Groupement
1515,78	C=N
1464,67	C-N (déformation)
1288	C-N (élongation)
1038	(Ph-NH+=Q)
755	C-H (déformation hors plan)
498	Vib cycle aromatique de 1,4 disubstitué

**Tableau IV.2 :** Attribution des différentes bandes d'absorption de la PANI-ES en absence de LI.

D'après le spectre (**FigureIV.13**), nous avons relevé les informations suivantes :

Deux bandes à  $1515.78\text{ cm}^{-1}$  et  $1464.67\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations de valence de (C=N) du cycle quinoïde du système (N=Q=N) et (C-N) du cycle benzénoïde du système (N-B-N), Ces deux bandes sont très importantes puis qu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline.

La bande à  $1288\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation (C-N) du polymère. La bande située à  $1644.98\text{ cm}^{-1}$  est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde. Celle qui apparaît vers  $1038\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration (Ph-NH+=Q) formé lors de la protonation de la PANI. Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine.

Enfin le pic situé à  $755\text{ cm}^{-1}$  est dû à la déformation C-H hors le plan, sa présence est liée aux noyaux aromatiques, et à  $498\text{ cm}^{-1}$  le pic correspond à la vibration du cycle aromatique de 1,4 disubstitué.

#### IV.3.d.1.b. Spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse UV-Visible de la PANI-ES a été effectuée au laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'université IBN KHALDOUN-Tiaret (LSCT).

Afin d'examiner l'absorption de PANI-ES par la spectrophotométrie UV-Visible, le produit est réduit tout d'abord en poudre est bien dispersée dans le DMF (0.0001g dans 10ml de DMF).



Figure IV.14 : PANI-ES dispersée dans le DMF.

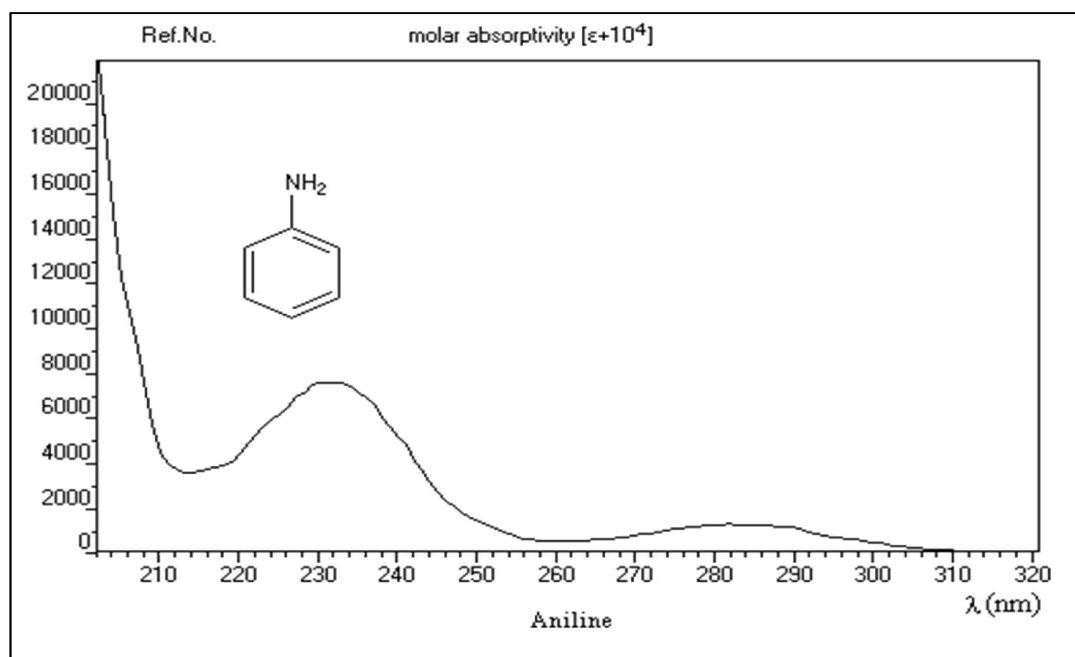


Figure IV.15: Spectre UV-visible de l'aniline (Cours de chimie Organique - G. Dupuis - Lycée Faidherbe de Lille)

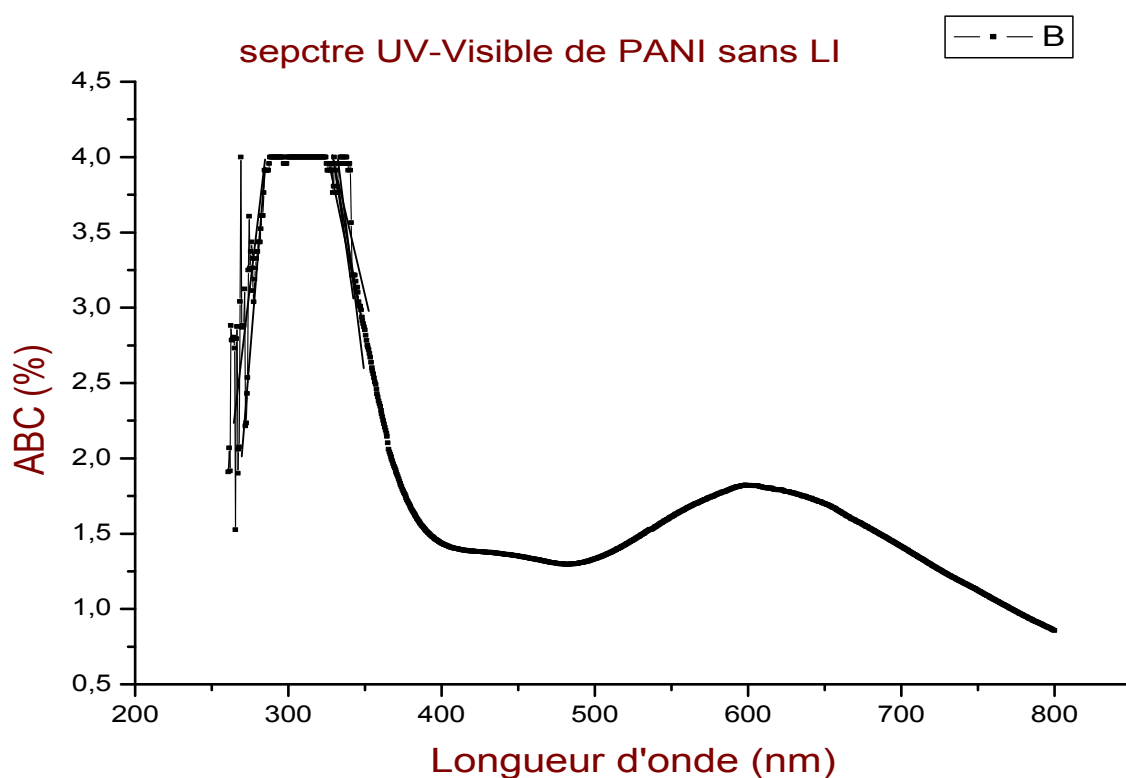


Figure IV.16: Spectre UV-visible de la PANI-ES en absence de LI.

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon PANI-ES dopée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est présenté dans la (**Figure IV.16**). Sur laquelle, trois pics apparaissent à 340, 380 et 660 nm sont attribués respectivement à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la transition de la bande polaron -  $\pi^*$  et la transition de la bande  $\pi$ - polaron, notons que la bande polaron est due aux ions du dopant H<sup>+</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

#### IV.3.d.2.Caractérisation morphologique de la PANI-ES en absence de LI

##### IV.3.d.2.1.DRX

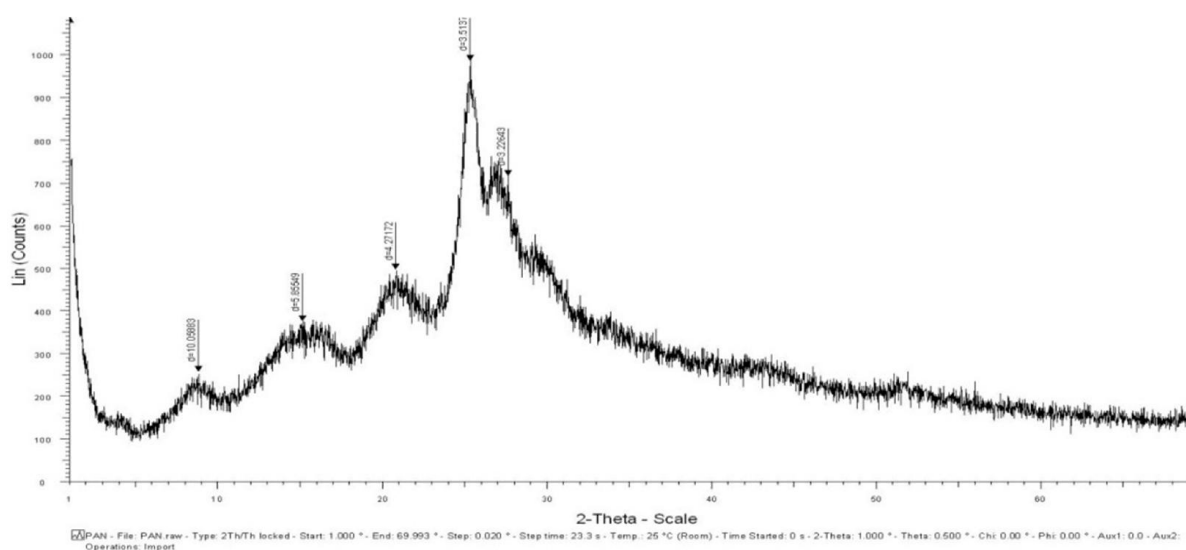
La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique. Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. La caractérisation d'un composé par la diffraction des rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction  $2\theta$  est déterminé par la distance entre les plans de diffraction( $d$ ), qui sont calculés à l'aide de la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n$  : ordre de diffraction ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons incidents ;

$d$  : distance entre deux plans.



**Figure IV.17** : Diffractogramme RX de la PANI-ES.

Le diffractogramme de la PANI-ES (**Figure IV.17**) est constitué de raies plus ou moins étroites et intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées. La présence des réflexions à  $2\theta \sim 8^\circ$ -  $15^\circ$ - $20^\circ$ - $25^\circ$ - $26.5^\circ$  suggère un ordre partiel du matériau caractéristique d'un état conducteur. Ces pics montrent la nature semi-cristalline de la PANI-ES avec une variation de la distance inter-réticulaire de des indices de Miller (h k l).

#### IV.3.d.3. Etude diélectrique de la PANI-ES en absence de liquide ionique

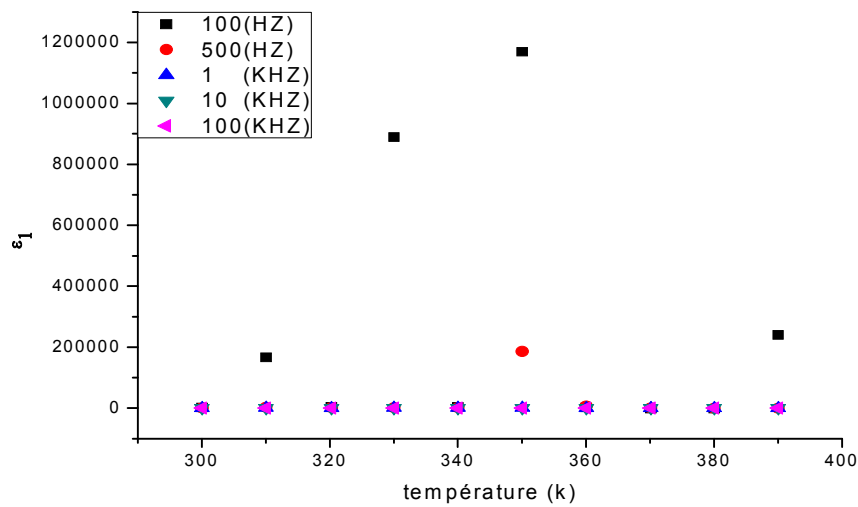
##### Caractérisation par la méthode des quatre points

Les mesures de la conductivité électrique ont été effectuées par la technique standard à quatre points. Les échantillons sous forme de pastilles cylindriques (de diamètre 13 mm et d'épaisseur 1mm) ont été préparés par compression de la poudre de PANI-ES à l'aide d'une pastilleuse. La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est obtenue par la mesure de la tension en fonction de l'intensité appliquée entre deux plaques métalliques connectées à l'échantillon. La conductivité ( $\sigma$ ) a été déterminée et calculée selon la relation:

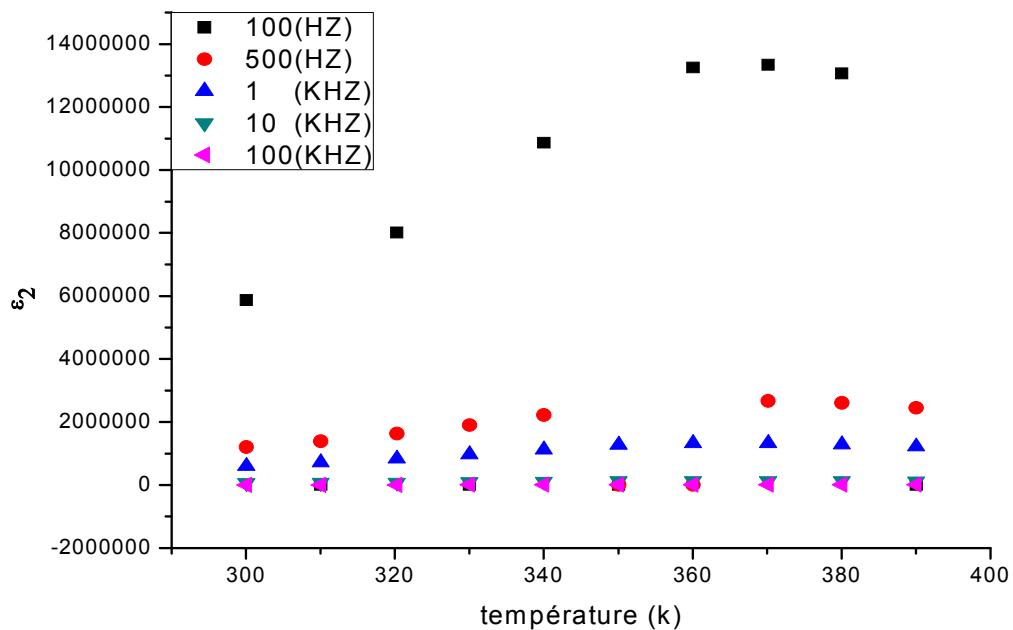
$$\sigma = \frac{\text{Ln } 2}{\pi d} \left\{ \frac{I}{V} \right\}$$

Où I, V et d sont respectivement : l'intensité des courants appliqués, la tension mesurée et l'épaisseur de la pastille.

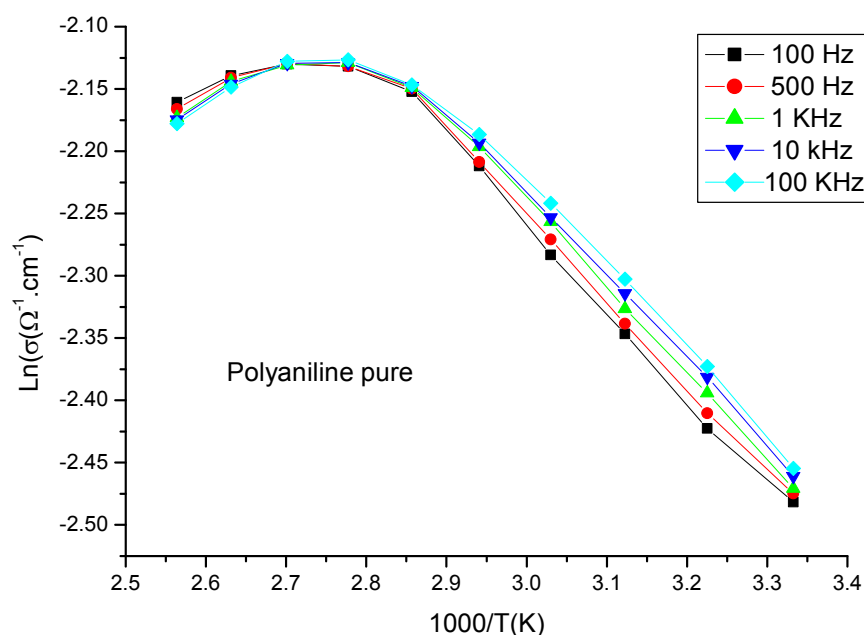
Les Figures (**Figure IV.18**) et (**Figure IV.19**) et (**Figure IV.20**) représentent respectivement les variations des permittivités relatives réelle ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation de logarithme de la conductivité  $\log(\sigma (\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  en fonction de l'inverse de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 10 KHz et 100 KHz, de la PANI-ES en absence de liquide ionique.



**Figure IV.18 :** La variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différents fréquences de la PANI-ES en absence de LI.



**Figure IV.19 :** La variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différents fréquences de la PANI-ES en absence de LI.



**Figure IV.20 :** La variation de logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences de la PANI-ES en absence de LI.

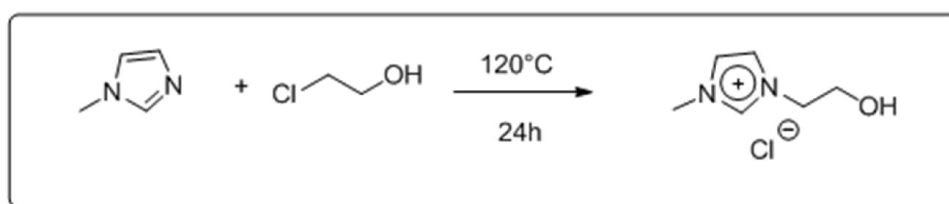
La figure IV.20 donne la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence de la PANI-ES en absence de liquide ionique. On remarque deux comportements de la conductivité en fonction de la température. Une augmentation puis une diminution à partir d'une température critique que nous avons déterminée pour toutes les fréquences et qui est de 225 °C. Cette température est proche de la température de fusion de PANI-ES qui égale à 201°C (tirer de la polymer data Handbook qui est de 201°C).

### IV.3.E. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique

#### IV.3.E.1. Synthèse de la phase liquide ionique

##### IV.3.E.1.a)- Quaternisation de l'atome d'azote

##### Synthèse de chlorure de 3-(2-hydroxyethyl)-1-methylimidazol-3-ium





La synthèse du liquide ionique a été réalisée en respectant le protocole suivant :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 6.2 ml de 1-méthylimidazole ( $C_4H_6N_2$ ) et 4.8 ml de chloroéthanol ( $C_2H_5ClO$ ) sous agitation magnétique à une température comprise entre ( $100-120^{\circ}C$ ) pendant 24 heures, Le montage de la synthèse est illustré dans la (**Figure IV.21**).

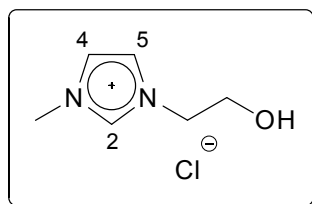


**Figure IV.21** : Montage de la synthèse de LI.

Une fois la réaction terminée, le produit de la réaction est laissé refroidir jusqu'à température ambiante, on ajoute de l'éther diéthylique pour éliminer les impuretés, et on agite rapidement avec une tige en verre jusqu'à l'obtention d'un solide beige. Le produit est filtré en utilisant un verre fritté (**Figure IV.22**), puis séché pour éliminer les traces du solvant.



**Figure IV.22** : Filtration du solide beige obtenu.



**Mexp<sub>LI</sub>** : 16 g,

**Rdt<sub>LI</sub>(%)** : 94 %,

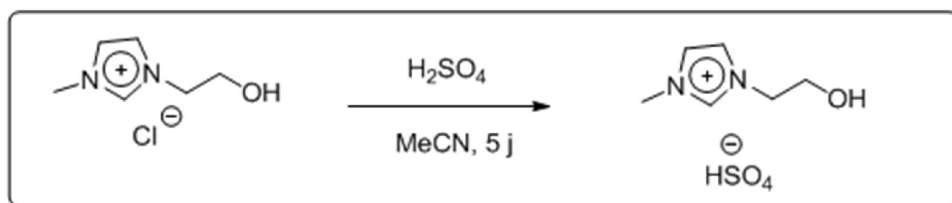
**Aspect** : Solide beige.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO)** :  $\delta$  = 9.14 (s, 1H, H-2); 7.73 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.70 (s, 1H, H-4 ou H-5); 5.28 (t, 1H, J = 5 Hz, OH); 4.21 (t, 2H, J = 5 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.86 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 3.72 (q, 2H, J = 5 Hz, CH<sub>2</sub>OH).

**RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, DMSO)**:  $\delta$  = 137.0 (C-2); 123.3 (C-4); 122.7 (C-5); 59.3 (NCH<sub>2</sub>); 51.5 (CH<sub>2</sub>O); 35.7 (NCH<sub>3</sub>).

#### IV.3.E.1.b)- Métathèse anionique

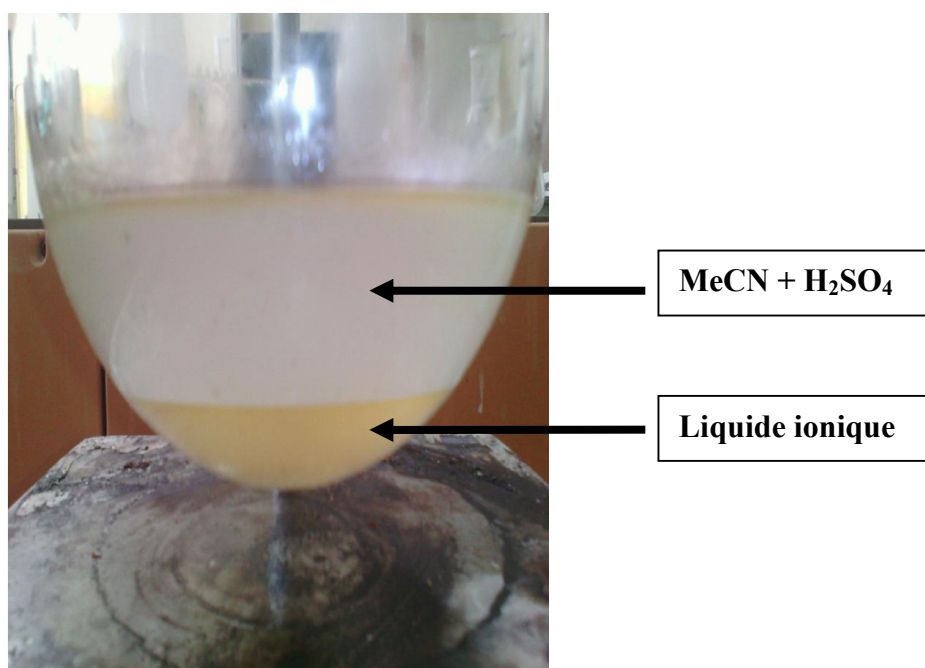
##### Synthèse de hydrogénosulfate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazol-3-ium



Un mélange de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (16 g, 0.098 mol) et d'acide sulfurique (10.5 ml) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 5 jours à température ambiante et à l'abri de l'air (**Figure IV.23**). Après quelques minutes le mélange (solution homogène transparente) se sépare en deux phases (**Figure IV.24**).



Figure IV.23 : Montage de la réaction.



Figures IV.24 : Séparation des deux phases obtenues.

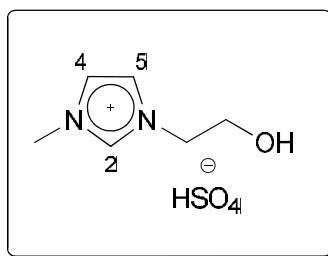
A la fin de la réaction, les impuretés sont éliminées par lavage avec l'acétonitrile puis le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite (**FigureIV.25**). Le résidu d'évaporation est séché sous pression réduite pendant 3 heures à 25°C, Ce dernier à un aspect huileux d'une couleur beige (**FigureIV.26**).



**FigureIV.25** : Evaporateur rotatif.



**FigureIV.26** : Liquide ionique obtenu.



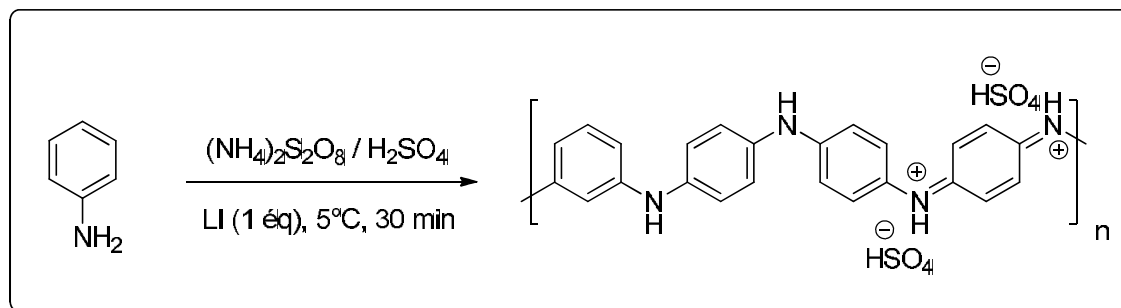
Rdt<sub>LI</sub> (%): 94 %,

Aspect: Huile beige.

RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, D<sub>2</sub>O) : δ = 8.78 (s, 1H, H-2); 7.54 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.48 (s, 1H, H-4 ou H-5); 5.28 (t, 1H, J = 5 Hz, OH); 4.52 (t, 2H, J = 5 Hz, NCH<sub>2</sub>); 4.33 (q, 2H, J = 5 Hz, CH<sub>2</sub>OH); 3.90 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (300 MHz, DMSO) : δ = 136.6 (C-2); 123.6 - 122.6 (C-4, C-5); 66.1 (NCH<sub>2</sub>); 51.5 (CH<sub>2</sub>O); 35.8 (NCH<sub>3</sub>).

IV.3.E.2. Synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique en tant qu'équivalent synthétique :



Dans un ballon de 100 ml, on introduit un mélange équimolaire de liquide ionique et d'aniline pur dissoute dans 50 ml d'acide sulfurique (préalablement préparé), sous agitation pendant 30 min. Et la deuxième solution introduite dans une ampoule de 100 ml contenant 1.14g de persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissoute dans 50ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec de concentration 1 N. Le montage de la synthèse est illustré dans la (Figure IV.27), on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte en gardant le mélange réactionnel sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) durant 30 minutes.

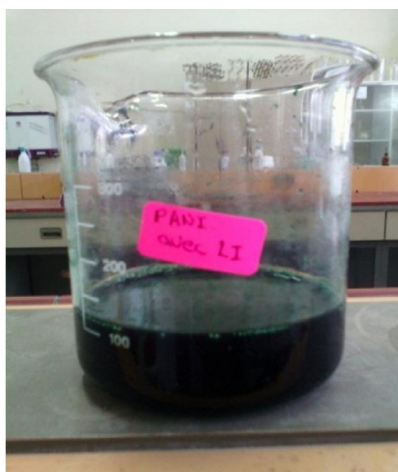


**Figure IV.27** : Montage de synthèse de la PANI-ES en présence de LI.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration verte claire apparaît et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé.

#### **Purification :**

Le produit formé est lavé avec l'eau distillée (**Figure IV.28**) pour éliminer le liquide ionique, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, le précipité ( PANI-ES) obtenu est visqueux, ensuite, il est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide (**Figure IV.29**) , séché à l'étuve , ce dernier à une couleur verte foncée (**Figure IV.30**) .



**Figure IV.28** : PANI-ES en présence de LI.



**Figure IV.29 :** Filtration de la PANI-ES.



**Figure IV.30 :** Représentation d'aspect de la PANI-ES en présence de LI.

**Mexp :** 0.9 g,

**Rdt(%) :** 67 %,

**Aspect :** Solide Vert foncé.

## IV.3.F .Caractérisation de la PANI-ES en présence de LI

## IV.3.F.1. Caractérisation optique

## IV.3.F.1.a. Spectroscopie IR

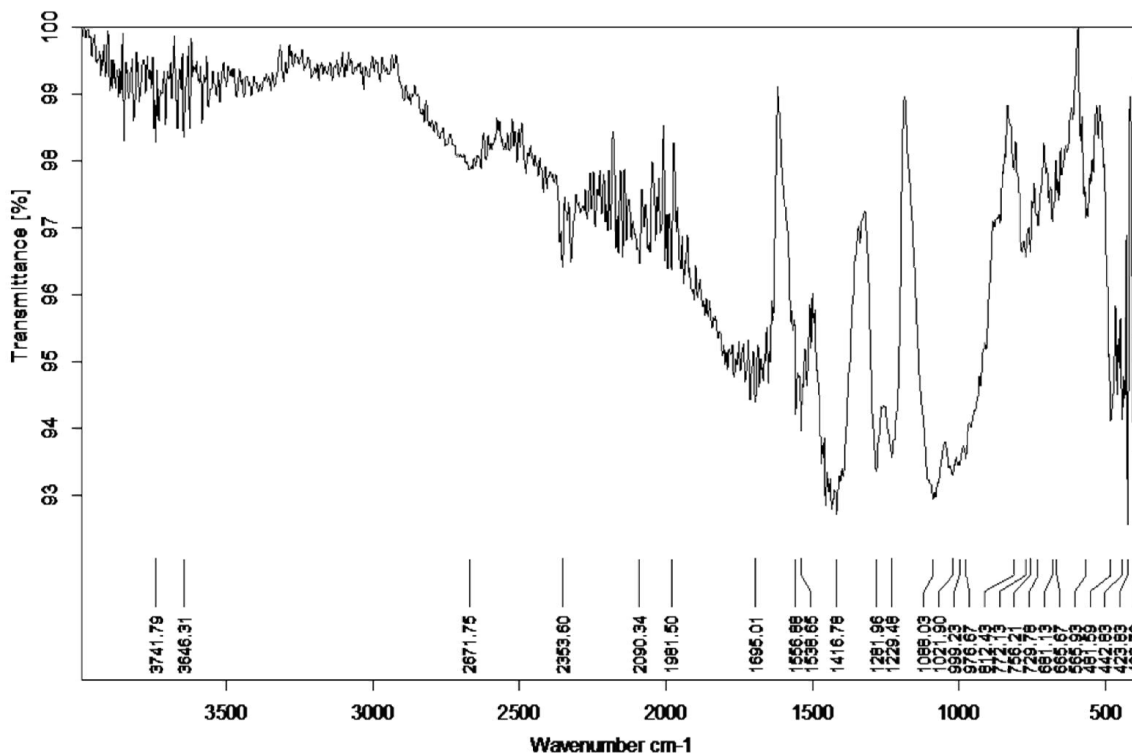


Figure IV.31: Spectre IR de la PANI-ES en présence de LI.

D'après le spectre (Figure IV.31), nous avons relevé les informations suivantes qui sont identiques de celles de la PANI-ES en absence de LI :

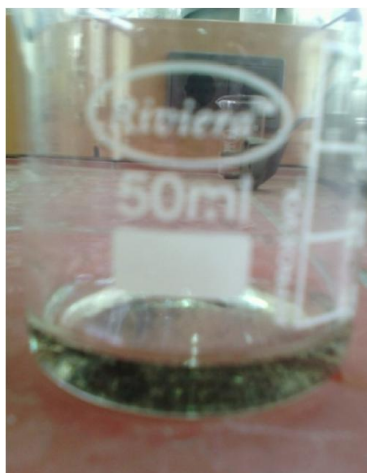
Bande d'absorption (cm-1)	Groupement
1515,78	C=N
1464,67	C-N (déformation)
1288	C-N (élongation)
1038	(Ph-NH+=Q)
755	C-H (déformation hors plan)
498	Vib cycle aromatique de 1,4 disubstitué

Tableau IV.3 : Attribution des différentes bandes de vibration de la PANI-ES en présence de LI.

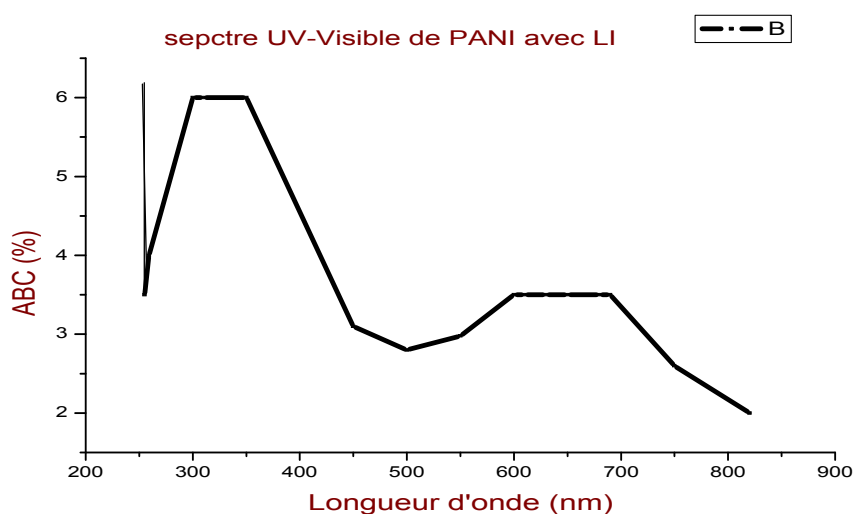


### IV.3.F.1.b. Spectrophotométrie UV-Visible

A fin d'examiner l'absorption de la PANI-ES dans la spectrophotométrie UV-Visible, La PANI-ES est réduite en poudre et est bien dispersée dans le DMF (0.0001g dans 10ml de DMF) dans la gamme de longueur d'onde (200-900) nm.



**Figure IV.32 :** PANI-ES dissoute dans le DMF.

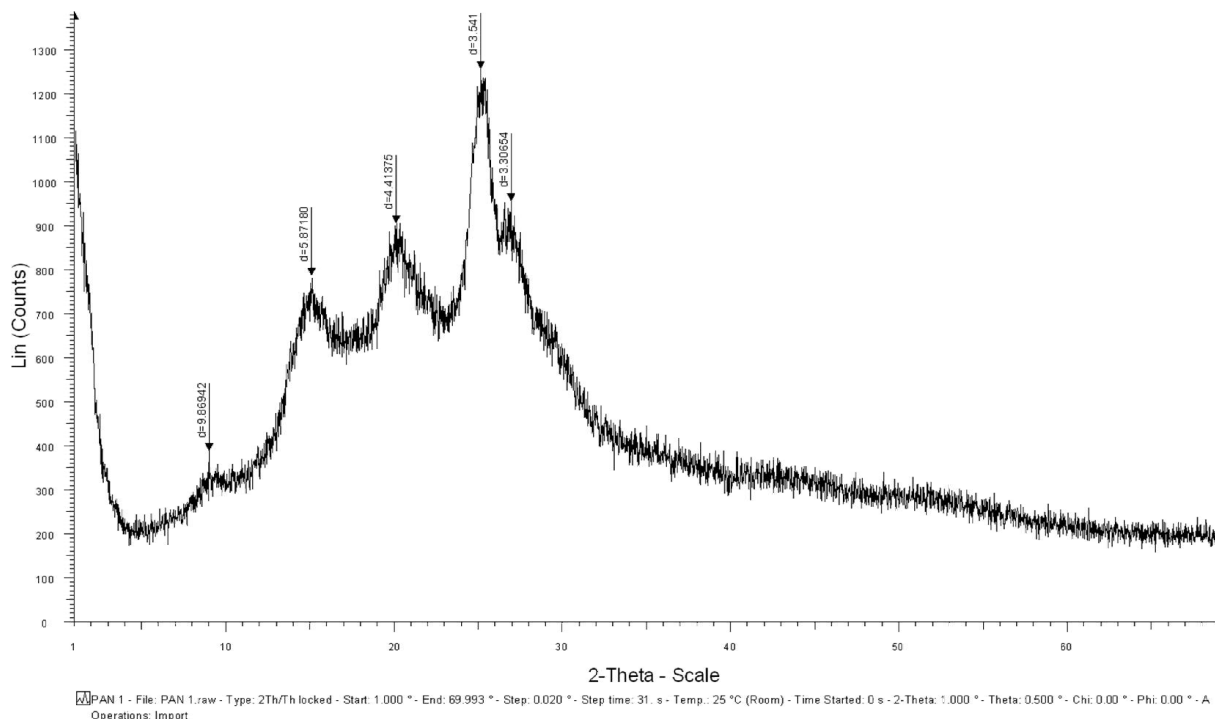


**Figure IV. 33:** Spectre UV-visible de la PANI-ES en présence LI.

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon PANI-ES en présence LI est présenté dans la (Figure IV.33). Sur laquelle, trois pics apparaissent à 340, 380 et 660 nm sont attribués respectivement à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la transition de la bande polaron -  $\pi^*$  et la transition de la bande  $\pi$ - polaron.

### IV.3.F.2. Caractérisation morphologique

#### IV.3.F.2.a. DRX



**Figure IV.34:** Diffractogramme RX de la PANI-ES en présence LI.

D'après le diffractogramme RX de la PANI-ES en présence de LI (**Figure IV.34**), nous avons relevé des informations qui sont identiques de celles de la PANI-ES en absence de LI, sachant qu'il y a des pics beaucoup plus intense.

### IV.3.F.3. Etude diélectrique de la PANI-ES en présence de liquide ionique

#### Caractérisation par la méthode des quatre pointes

Les Figures (**Figure IV.35**) et (**Figure IV.36**) et (**Figure IV.37**) représentent respectivement les variations des permittivités relatives réelle ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation de logarithme de la conductivité  $\log(\sigma (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}))$  en fonction de l'inverse de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 KHz, 10 KHz et 100 KHz, de PANI-ES en présence de LI.

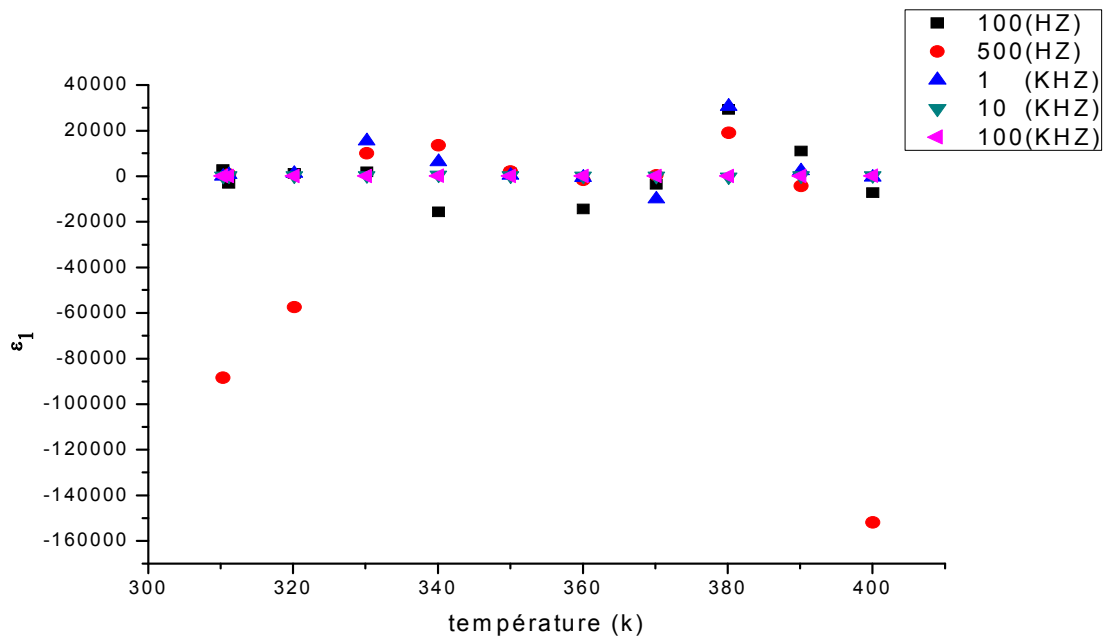


Figure IV.35 : La variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences de la PANI-ES en présence LI.

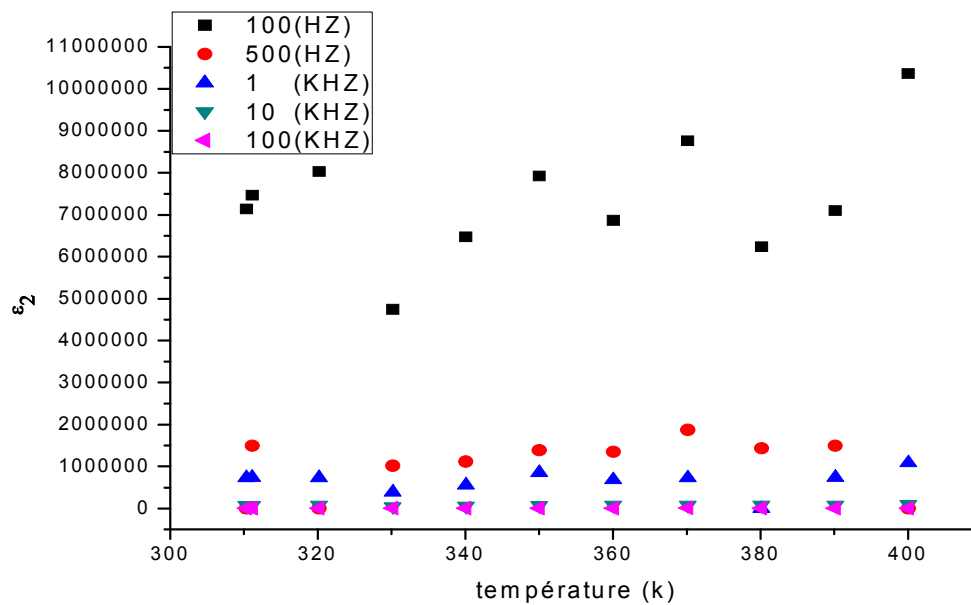
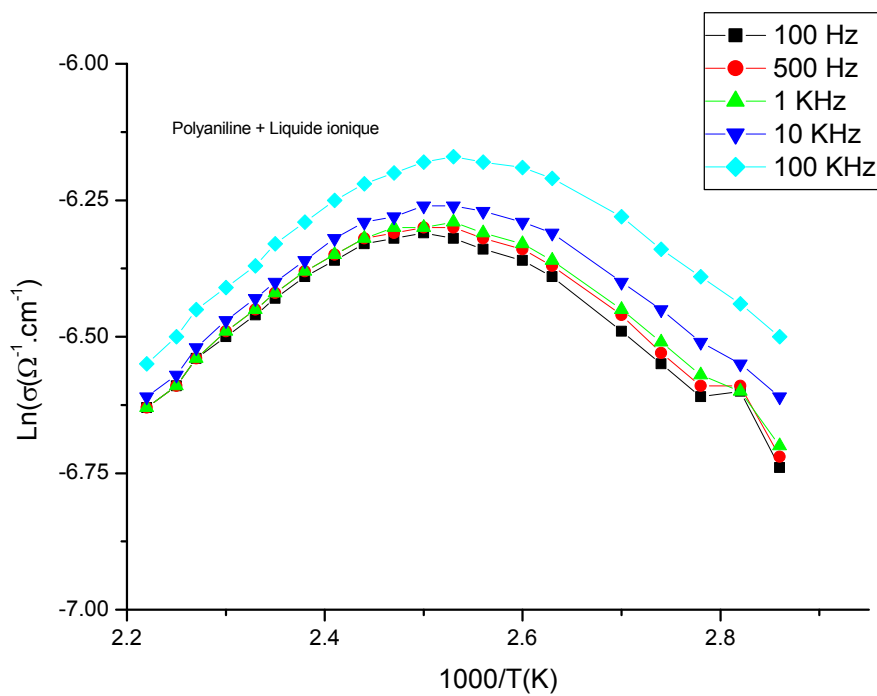
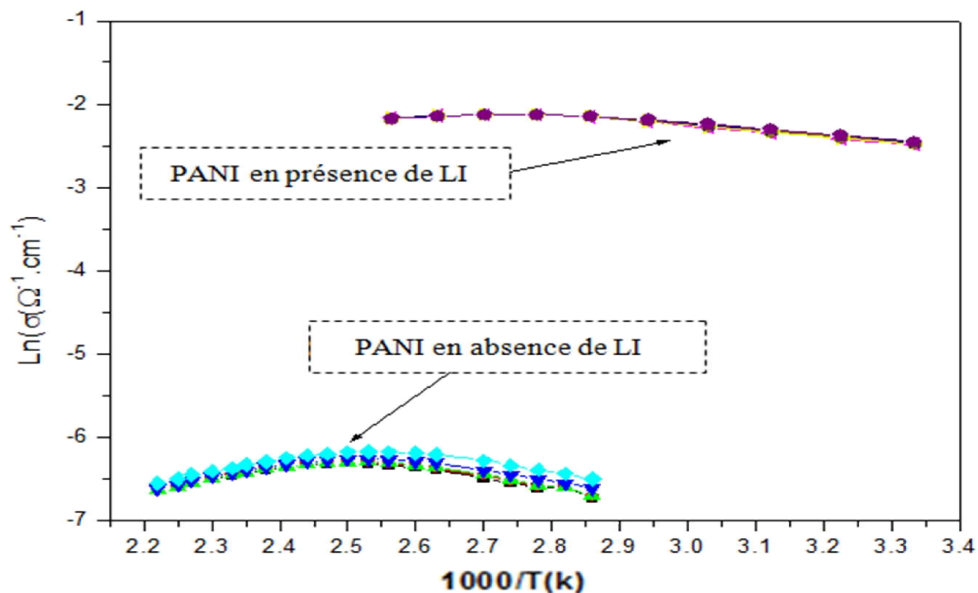


Figure IV.36 : La variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences de la PANI-ES en présence de LI.



**Figure IV.37 :** La variation de logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquence de la PANI-ES en présence de LI.

**IV.3.F.4. Comparaison de la conductivité des deux échantillons étudiés**



**Figure IV.38 :** La variation de logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température de la PANI-ES en présence et en absence de LI.

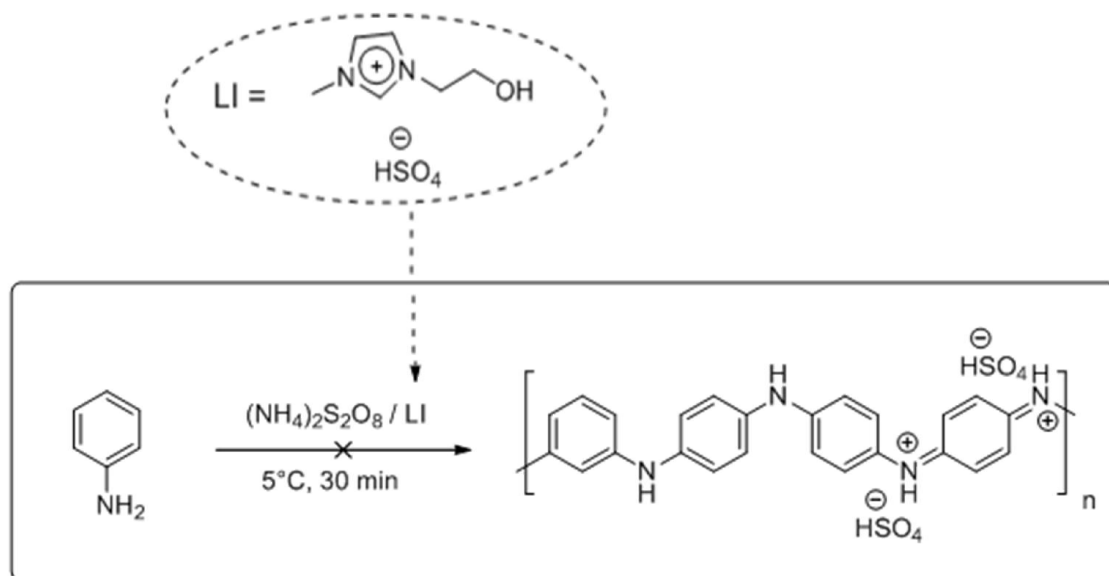
D'après la Figure IV.38 la PANI-ES en présence de liquide ionique est beaucoup plus conductrice que la PANI-ES en absence de liquide ionique. Cela veut dire que le liquide ionique améliore la conductivité de PANI-ES qui est une propriété très importante dans le cas des polymères conducteurs.

	PANI sans LI	PANI avec LI
<b>Aspect</b>	Solide vert foncé	Solide vert foncé
<b>Rendement</b>	42 %	67 %
<b>Mesure diélectrique</b>	Moins conductrice	Plus conductrice
<b>UV-visible</b>	Moins intense	Plus intense
<b>DRX</b>	Semi-cristallin	Semi-cristallin sachant qu'il ya des pics beaucoup plus intense

Tableau IV.4 : Comparaison entre PANI-ES en absence et en présence de LI.

IV.3.F.5. Tentative de la synthèse de la PANI-ES en présence de liquide ionique en tant que solvant ayant un caractère acide

IV.3.F.5.a. Effet du liquide ionique en absence de l'acide sulfurique



Dans un ballon de 250 ml contenant 2.5 ml d'aniline on verse goutte à goutte une solution contenant le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (11.4 g) et le liquide ionique (62.5 ml à la place de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le mélange réactionnel est laissé tourner à  $5^\circ\text{C}$ .

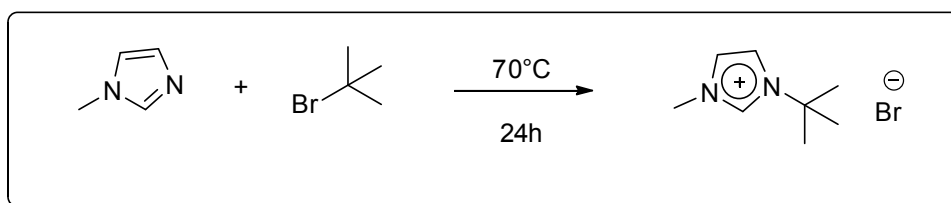
Après 30 min d'agitation nous n'avons pas pu obtenir le produit désiré (PANI-ES). Cela veut dire que le liquide ionique utilisé n'est pas suffisamment acide pour faire la polymérisation de l'aniline (pas d'influence en tant qu'acide sur la polymérisation de l'aniline).

Nous nous sommes orienté vers une synthèse d'un autre liquide ionique.

#### IV.3.F.6. synthèse de la phase liquide ionique

##### IV.3.F.6.a)- Quaternisation de l'atome d'azote

##### Synthèse de bromure de 3-(tert-butyl)-1-méthylimidazol-3-ium



Dans un ballon de 250 ml, on introduit 9.5 ml de 1-méthylimidazole ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ) et 14 ml de 2-Bromo-2-méthylpropane ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ), sous agitation à une température à  $70^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, Le montage est illustré dans la (Figure IV.39).



Figure IV.39 : Liquide ionique préparé.

Une fois la réaction terminée le produit de la réaction est laissé refroidir jusqu'à température ambiante, après on ajoute de l'éther diéthylique pour éliminer les impuretés, et on agite rapidement avec une tige en verre jusqu'à l'obtention d'un solide beige. Le produit est filtré en utilisant un verre fritté, puis séché pour éliminer les traces du solvant (**Figure IV.40**).



**Figure IV.40** : Liquide ionique filtré.

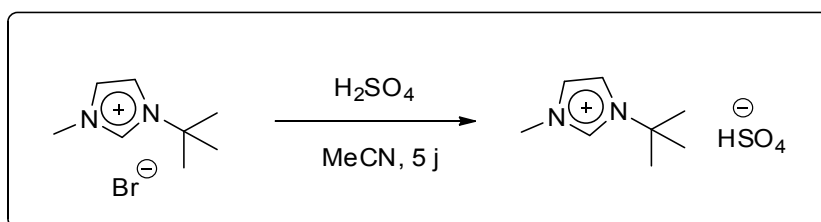
**Mexp<sub>LI</sub>** : 20 g,

**Rdt(%)** : 70 %,

**Aspect** : Solide beige.

#### IV.3.F.6.b)- Métathèse anionique

##### Synthèse de hydrogénosulfate de 3-(tert-butyl)-1-methylimidazol-3-ium

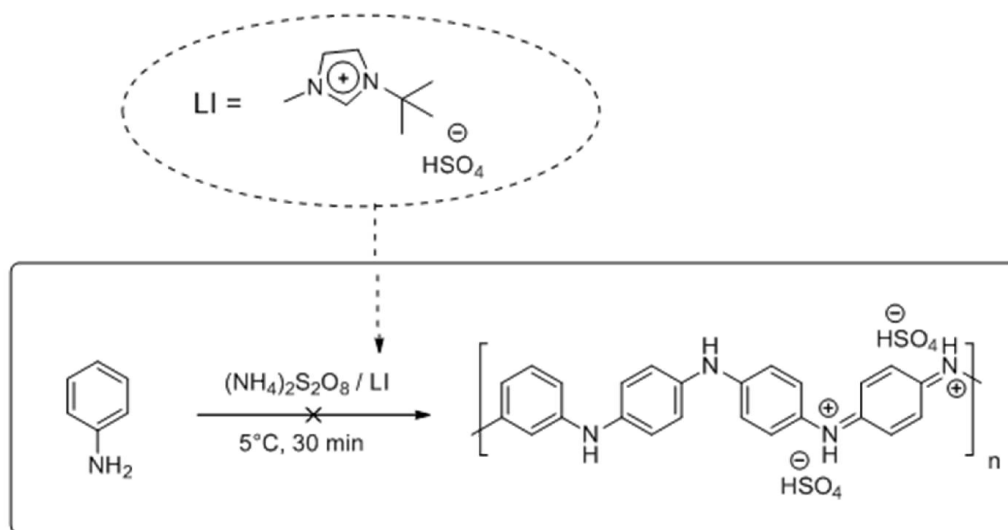


Un mélange de bromure de 3-(tert-butyl)-1-methylimidazol-3-ium (20g) et de l'acide sulfurique (14.5 ml) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 5 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Ensuite le brut réactionnel est porté à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant et l'excès de l'acide sulfurique. Un liquide translucide plus ou moins visqueux est alors obtenu.

**Mexp<sub>LI</sub>** : 20 g,

**Rdt(%)** : 70 %,

**Aspect** : Huile marron.



Dans un ballon de 250 ml contenant 2.5 ml d'aniline on verse goutte à goutte une solution contenant le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (11.4 g) et le liquide ionique (62.5 ml) à la place de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à  $5^\circ\text{C}$ .

Après 30 min d'agitation nous n'avons pas pu obtenir le produit désiré (PANI). Cela veut dire que le liquide ionique utilisé n'est pas suffisamment acide pour faire la polymérisation de l'aniline (pas d'influence en tant qu'acide sur la polymérisation de l'aniline) (**Figure IV.41**).



**Figures IV.41** : Pas de formation de la PANI-ES.



**Conclusion**

**Générale :**



## *Conclusion générale*

Dans notre présente thèse nous avons procédé aux synthèses de la PANI-ES par voie chimique, Nous avons fait varier les conditions opératoires en réalisant cette synthèse en absence et en présence de liquides ioniques comme un équivalent synthétique et en tant que solvant ayant un caractère acide, a fin d'étudier l'influence de ce dernier sur le processus des polymérisations ,l'aspect , et la conductivité du polymère obtenu.

Pour la synthèse de la PANI-ES nous avons exploité la méthode dite polymérisation oxydative. Cette méthode est très pratique, simple, ne nécessite pas de matériel onéreux. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase.

La caractérisation de la structure de la PANI-ES a été réalisée par Diffraction des RX, Spectroscopie IR, UV-Visible et les mesures de la conductivité diélectrique ont été obtenues par la méthode des quatre pointes. Chacune d'entre elles, nous a donné une information très importante. La combinaison de ces informations, nous a aidés d'affirmer que le liquide ionique améliore les propriétés de la PANI-ES en particulier la conductivité qui est parmi les propriétés les plus importantes de ce type de polymère.

## ملخص :

في هذه الأطروحة، درسنا بواسطة البلمرة الأكسدة . تأثير السوائل الأيونية على بلمرة الأنيلين، والعبور أو تغيير المراحل المختلفة التي يمكن الحصول عليها. إضافة السائل الأيوني إلى تفاعل البلمرة من الأنيلين كمكافئ الاصطناعية يكشف عن طريقة معقولة التي لها تأثير على تغيير خصائص باني-اس.

وقد تم توصيف بنية باني-إس بواسطة حيود الأشعة السينية، والتحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء، مرئية للأشعة فوق البنفسجية وقياسات التوصيل الكهربائي تم الحصول عليها بواسطة طريقة أربع نقاط. كل واحد منهم أعطانا معلومات هامة جدا . وقد ساعدنا الجمع بين هذي المعلومات لتأكيد أن السائل الأيوني يحسن خصائص باني-اس، وخاصة الموصلية التي هي من بين أهم خصائص هذا النوع من البوليمر.

الكلمات المفتاحية : بوليمر,السائل الأيوني, باني-اس .

## Résumé:

Dans cette présente thèse, nous avons étudié par polymérisation oxydative, l'influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline, et les différents transits ou changement de phases qu'on peut obtenir. L'ajout de liquide ionique à la réaction de polymérisation de l'aniline en tant qu'équivalent synthétique s'est révélé une méthode judicieuse, a fin de changer les propriétés de la PANI-ES.

La caractérisation de la structure de la PANI-ES a été réalisée par Diffraction des RX, Spectroscopie IR, UV-Visible et les mesures de la conductivité diélectrique ont été obtenues par la méthode des quatre pointes. Chacune d'entre elles, nous a donné une information très importante. La combinaison de ces informations, nous a aidés d'affirmer que le liquide ionique améliore les propriétés de la PANI-ES en particulier la conductivité qui est parmi les propriétés les plus importantes de ce type de polymère.

**Mot clés :** Polymère, Liquide ionique, PANI-ES.

## Abstract:

In this thesis, we have studied by oxidative polymerization the influence of ionic liquids on the polymerization of aniline, and the different transit or change of phases that can be obtained. The addition of ionic liquid to the polymerization reaction of aniline as a synthetic equivalent is revealing a sensible method which has the effect of changing the properties of PANI-ES.

The characterization of the PANI-ES structure was performed by X-ray diffraction, IR spectroscopy, UV-Visible and measurements of the dielectric conductivity were obtained by the four-point method. Each of them gave us very important information. The combination of this information has helped us to affirm that the ionic liquid improves the properties of PANI-ES, especially the conductivity which is among the most important properties of this type of polymer.

**Keywords:** Polymer, Ionic liquid, PANI-ES