



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**  
**Faculté des Sciences de la Matière**  
**Département de chimie**

## Mémoire

Présenté par

**Mr Belacel Omar**  
**Mr Kharroubi Naceur**

Pour obtenir le diplôme de

**Master**

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie organique

Thème :

**Synthèse et caractérisations de poly(m-aminophénol)**

Soutenue le,28/06/2018

Devant le jury:

Mr Kadari .A

M.C.A

Président

Mr Badaoui. M

M.C.B

Examineur

Mr Daho.B

M.A.A

Directeur de Mémoire

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2017/2018

## *Remerciements*

Ce mémoire de Master a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret département de chimie.

Nous remercions **ALLAH** en premier lieu, qu'il soit loué pour nous avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

nos remerciement les plus vifs et sincères vont à **nos PARENTS et nos FAMILLE** pour leurs soutien permanent, et qui m'ont toujours encouragés dans nos études.

nous voudrions également remercier **Mr DAHO. B** pour leurs encadrements. Ils nous somme réaliser cette thèse dans de bonnes conditions, dans un environnement scientifique de qualité, et pour les conseils avisés et leurs écoutes.

nous tiens à remercier aussi tous les membres de jury pour avoir accepté de juger ce travail, **le Président / Mr . KADERI .A et l'Examineur/ Mr.BADAOUI. M,** des maitres conférence à l'université de Tiaret, pour nous faision l'honneur d'accepter d'être Examineurs de ce travail.

nous remercion très sincèrement mes collègues, techniciens supérieurs du laboratoire de chimie **Mr A. LARBI** , pour leurs aides dans les mesures expérimentales, les réalisations de montages .

Un grand merci et spécial à l'enseignant **Melle L. BEN NABI** Pour tous ses efforts pour assurer le succès de notre projet et n'oublions pas les conseils fournis par celui-ci .

Nous remercion également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la Réalisation de ce travail, et nos collègues de la **promotion 2017/2018.**

# *Dédicace*

*Nous dédîé ce mémoire*

*A nos très chères parents qui ont  
sacrifions pour nous,*

*Pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours  
Témoigné leur dévouement pour que nous  
réussirons .Dans nos études et nos vie.*

*A nos frères et sœurs.*

*A tous nos enseignants*

*A tous nos chers collègues.*

*A nos famille,*

*Et à tous ceux qui nos soutenu.*

*Nous leur dédie ce modeste travail.*

**Table de matières**

Liste d'abréviation.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I. Introduction .....	04
I. Les polymères .....	04
I-2) Synthèse de polymères.....	05
I-3) Classification de polymères .....	05
I-3-1) Classification selon l'origine.....	05
I-3-2) Classification selon l'architecture.....	05
I-3-3) Classification selon la structure chimique.....	06
I-3-4) Classification selon le comportement thermique .....	07
• Les Thermoplastiques.....	07
• Les Thermodurcissables .....	07
• Les Elastomères .....	07
I-4).Les polymères conducteurs.....	07
I-4-1).Types de polymères conducteurs.....	09
• Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	09
• Polymères conducteurs ioniques.....	09
• Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	09
I-4-2). structures et conductivité électronique des polymères conducteurs.....	09
I-4-3)Techniques du dopage.....	12
• Dopage gazeux.....	12
• Dopage en solution.....	12
• Auto-dopage .....	12
• Dopage par échange d'ions.....	12
• Dopage chimique .....	12

---

• Dopage électrochimique.....	12
II-4-4). Les types des agents de dopage.....	14
II-4-5).Conduction électronique des polymères organiques conducteurs POC.....	15
II-4-6). Influence du dopage sur la conductivité.....	17
II-4-7). Contrôle du gap.....s.....	18
II.-4-8.). Application des polymères conducteur.....	20
II.5).Généralités sur la PMAP.....	22
Référence Chapitre I .....	25
<b>Chapitre II : Méthodes et Techniques Expérimentales Utilisée</b>	
II-A) Méthodes spectroscopiques :.....	31
II.-A-1). Spectroscopie IR.....	31
II-A-1-2) Théorie classique des interactions vibrationnelles .....	32
II-A-1-3) Les modes de vibration .....	33
II-A-2) Spectroscopie UV-VIS .....	34
II.2. Techniques d'analyse morphologique :.....	35
II.2.a. DRX.....	35
Référence Chapitre II.....	37
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation</b>	
III.1)Synthèse du poly(m-aminophénol).....	38
III.1.1) Matières premières le monomère( meta-aminophénol ).....	38
III.1.1.2) Réactivité : .....	39
III.1.2) l protocole de synthèse de poly(m-aminophénol) .....	40
III.1.3) Mécanisme de la polymérisation de poly(meta-aminophénol) .....	41
III.2.1: Matériels utilisés .....	42
III.2.1.Caractérisation optique .....	42
III.2.1.1.A.Spectroscopie UV-Visible .....	42
III.2.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge .....	43
III.2.2.Caractérisation morphologique .....	45
III.2.2.A DRX.....	45
Référence Chapitre II.....	47

<b>Chapitre IV : Etude de dopage de du Poly(meta-aminophénol)</b>	
IV.1. Dopage de la m-aminophénol .....	48
IV.2. :Détermination du gap optique du Poly (meta-aminophénol).....	48
IV. 2 Etude de dopage du Poly(meta-aminophénol).....	49
IV.2.1.Dopage de PMAP avec (FeCl <sub>2</sub> ) .....	49
IV.1.2.Dopage de PMAP avec (I <sub>2</sub> ) .....	51
Conclusion .....	53
Conclusion Générale .....	54

## Liste d'abréviation

**PCE** : Polymères conducteurs extrinsèques.

**PCE** : Polymères conducteurs intrinsèques.

**POC** : Polymères organiques conducteurs.

**BV** : la bande de valence.

**BC** : la bande de conduction.

**OLED** : Diodes électroluminescentes organiques

**PMAP** : La polym-aminophénole

**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** : bichromate de potassium

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**: persulfate d'amomum

**DRX** : la diffraction des Rayon X.

**UV** : Spectroscopie Ultra-violet.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**T<sub>f</sub>** : la température de fusion.

**T<sub>g</sub>** : La température de transition vitreuse.

## Liste des symboles

**V** : volume spécifique.

**H** : l'enthalpie.

**S** : l'entropie.

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

**E<sub>F</sub>** : l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif).

**n** : le nombre d atomes.

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

**λ**:La longueur d'onde.

**E** : l'énergie.

**h** : La constante de Planck.

**v**: La fréquence d'une onde.

**C<sub>eq</sub>** : La concentration à l'équilibre.

**A** : L'absorbance.



## Liste des figures

Fig I.1 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudié.....	08
Fig. I.2: Représentation de l'alternance de liaisons saturées et de liaisons insaturées le long d'une chaîne du trans-polyacétylène.....	10
Fig. I.3: Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p »et «n» du Poly(thiophène).....	11
Fig .I.4: Ordres de grandeur de la conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux.....	11
Fig.I.05: Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ; sel conducteur (polymère chargé + dopant).....	13
Fig.I.06 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC.....	16
FigI.07: Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux .....	17
Fig.I.08: différentes contribution intervenant sur la largeur du gap dans les systemes polyaromatique .....	18
Fig.I.09:Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone .....	20
Fig.I.10:Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier .....	21
Fig.I.11:schéma d'une cellule typique de l'OLED .....	21
Fig.I.12:Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible .....	22.
Figure II.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	33
Figure II.2 : Schéma représentatif d'un spectromètre UV .....	35
Figure II.3 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre.....	36
Fig.III.01 : La molécule on 2D - Fig.III.02 : La molécule on 3D.....	38
Fig. III.03 : Montage de la synthèse.....	40
Figure III.04 : Mécanisme de la polymérisation de Le polym-aminophénol.....	41
Fig.III.05: Evolution de absorption en fonction de longueur d'onde PMAP avec DMSO.....	43
Fig.III. 06 : Spectre IR de la PMAP.....	44
Fig.III. 07 : Diffractogramme RX de la PMAP.....	45
Figure IV.1: l'énergie de gap de la PMAP déterminée à température ambiante.....	49

Fig.IV. 02 : spectre UV-visible du PMAP –dopé avec ( FeCl <sub>2</sub> ).....	50
Fig.IV. 03 : l'énergie de gap du PMAP dopé avec FeCl <sub>2</sub> déterminée à température ambiante.....	51
Fig.IV. 04: Evolution de absorption en fonction de longueur d'onde PMAP dope avec I <sub>2</sub> .....	52
Fig.IV. 05: l'énergie de gap de PMAP dopé avec I <sub>2</sub> déterminée à température ambiante.....	53

## **Liste des Tableaux**

### **CHAPITRE I :**

Tableau I.1. Les agents de dopages et les espèces actives. ....14

Tableau I.2: Les agents de dopage pour les composés organiques .....15



# ***Introduction Générale***

## **Introduction générale**

Pour longtemps, le caractère isolant des polymères a limité certaines de leurs applications surtout lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques [1]. C'est vers la fin des années 1970 que trois grands scientifiques (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000), ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal [2]. Cette découverte majeure marqua le début des "métaux synthétiques" [3].

Un grand nombre de mélanges à base des polymères conducteurs ont été étudiés ces dernières années. Depuis, l'élaboration de polymère conducteur à base de polyaniline (PANI) est intensivement étudiée, grâce à son rendement de synthèse qui est élevé, sa conductivité électrique contrôlable, son comportement électrochimique, et une bonne stabilité thermique et chimique [4].

Cette grande famille de composés macromoléculaires combine à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels et les avantages des polymères donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semiconducteurs électroniques [5]. Parmi ces mélanges on cite les matières plastiques antistatiques qui sont fréquemment faites par la composition d'un thermoplastique avec un renfort conducteur, où la conductivité électrique de ces matériaux est comprise dans l'intervalle de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$  S/cm [6].

Parmi les polymères conducteurs, 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 électronique permettant d'atteindre une conductivité supérieure à  $10^2$  S/cm. Récemment, Lee et al. ont d'ailleurs mis en évidence expérimentalement les caractéristiques métalliques de la polyaniline [7]. Cependant, sa faible solubilité dans les solvants organiques usuels limite beaucoup sa mise en oeuvre à grande échelle. Afin de pallier à ce problème, nous avons synthétisé de nouveaux dérivés de la polyaniline le poly(m-aminophénol),

ce matériau possède dans sa structure des groupes hydroxyles afin de remédier à des problèmes de solubilité que présentent la polyaniline, sans pour autant modifier de façon significative la structure recherchée de la polyaniline.

Dans ce travail, nous présentons la synthèse chimique de poly(meta-aminophénol) par oxydation, ainsi que l'étude des propriétés optiques après dopage effectué selon des réactions d'oxydoréduction par ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), afin de mieux comprendre le comportement redox de ce polymère.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre est une revue bibliographique, consacrée aux polymères en particulier les polymères conducteurs qui constituent une famille originale dans le monde des polymères, leur dopage et le mécanisme de conduction est traité en détail.

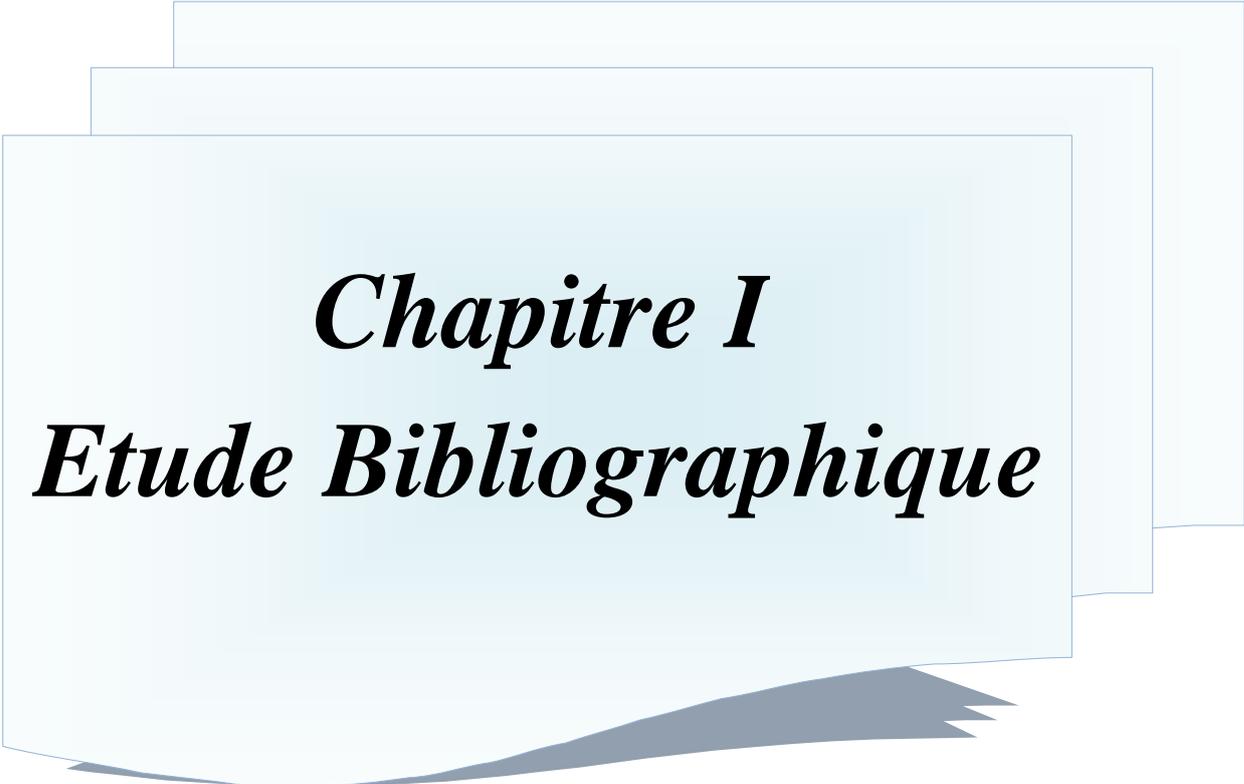
Le deuxième chapitre décrit l'instrumentation et la méthodologie expérimentale, nous y trouvons les méthodes de caractérisation utilisées et leur principe de fonctionnement.

Le troisième chapitre, aborde la synthèse du poly(meta-aminophénol) et sa caractérisation par différentes méthodes (UV-visible, IR, RX).

Le quatrième chapitre présente l'étude de dopage du polymère synthétisé par les dopants ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ). Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats de ce travail.

## Références Bibliographiques

- [1] Nicolas Drolet, Mémoire de maître des sciences (M. Sc) Université de LAVAL (2001).
- [2] The Royal Swedish Academy of Science. The Nobel Prize in Chemistry (2000): Conductive Polymers, les polymères semi-conducteurs, (Marie Elise Ernould).
- [3] A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001)2591.
- [4] Titelman GI, Zilberman M, Siegmann A, Haba Y, Narkis M. *J Appl Polym Sci* (1997).
- [5] Paula C. Rodrigues, Paulo N. Lisboa-Filho, Antonio S. Mangrich and Leni Akcelrud. *Polymer* 46 (2005)2285-2296.
- [6] Finck HW. In: Gachter R, Muller H, editors. *Plastic additives handbook*. Berlin: Hanser Publishers; (1990) p.571.
- [7] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee, *Nature*, 2006 441, 65.



***Chapitre I***  
***Etude Bibliographique***

**L**e but de ce chapitre est de faire une étude bibliographique sur toutes les notions qui concerne notre sujet.

## **I) Introduction :**

Avec la découverte des hydrocarbures, 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. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues. 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. 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.

## **II) Les Polymères :**

### **II-1) Définition :**

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties » , poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule <sup>[1]</sup>.

## II-2) Synthèse de polymères:

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types :

- Les réactions de polymérisation en chaîne ;
- Les réactions de polyaddition et de polycondensation.

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées « monomères »<sup>[2]</sup>.

## II-3) Classification de 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.

### II-3-1) Classification selon l'origine:

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine ;
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose ;
- Des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs<sup>[3]</sup>.

### II-3-2) Classification selon l'architecture:

Selon Tomalia<sup>[4]</sup>, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

- **Les polymères d'architecture linéaire :**

sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels) .

- **Les architectures ramifiées** : 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 .

- **Les polymères réticulés** : L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés .

- **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" <sup>[5]</sup>. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle <sup>[6]</sup>. a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia <sup>[7]</sup>. et Newkome <sup>[8]</sup>.

### **II-3-3) 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 homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes<sup>[9]</sup>.

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

- **Les copolymères**: sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

### II-3-4) Classification selon le comportement thermique:

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

- **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. Leurs 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 <sup>[10]</sup>.

- **Les thermodurcissables:** les matières thermodurcissables sont les produits 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 <sup>[11]</sup>.

- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer <sup>[12]</sup>.

### II-4) Les polymères conducteurs :

Les premiers travaux publiés relatifs à la synthèse des PCEs remontent au milieu du dix-neuvième siècle<sup>[13]</sup>. Ils concernaient la synthèse de l'aniline et la formation du polymère correspondant, bien que la notion de polymères ne fût pas encore totalement admise avant le début du 20e siècle. Il faut attendre la seconde moitié du 20e siècle pour que la communauté scientifique s'intéresse de manière soutenue à ce type de composé. Un nombre important d'études a été consacré à

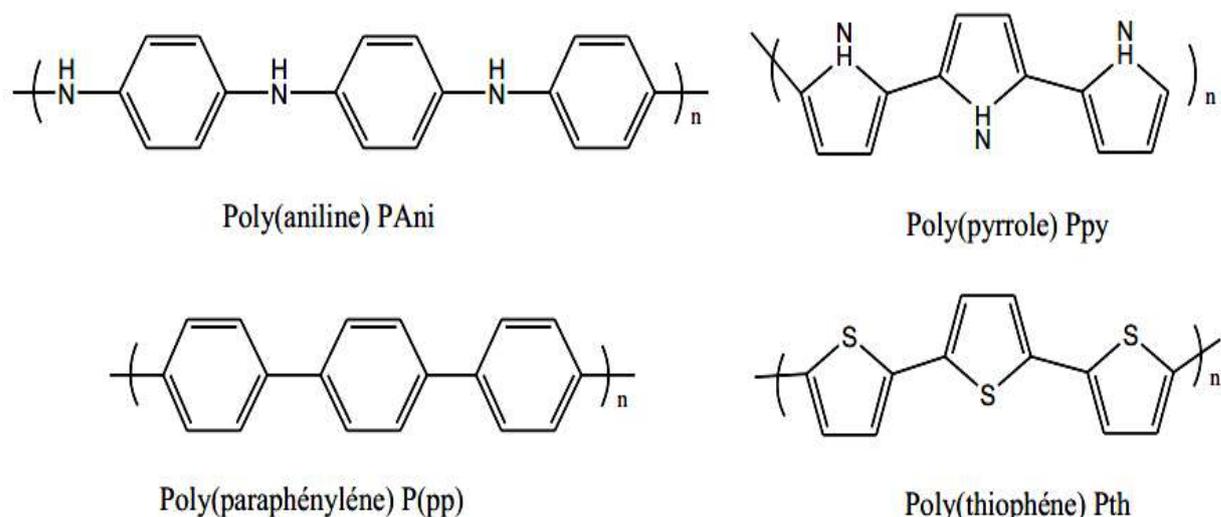
l'oxydation électrochimique de monomères aromatiques [14,15,16,17] et à la caractérisation des polymères correspondants [18,19].

C'est en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont démontré que le poly(acétylène) de haute masse molaire et à faible teneur en défauts pouvait être transformé en un « polymère quasi-métallique » grâce à une simple réaction de dopage [20].

Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ , soit seulement deux ou trois décades en dessous de celle des métaux. Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs). Cette découverte importante a d'une part initié une recherche intense sur les polymères conducteurs, et a conduit d'autre part à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie (2000) pour ces trois chercheurs [21].

Cependant, la faible stabilité chimique des groupements (CH) de ce polymère conducteur a fortement limité les applications potentielles et cantonne désormais ce polymère dans le secteur de la recherche fondamentale. De fait, la plupart des recherches se sont orientées vers des PCEs plus stables, tels que le Polypyrrole (PPy), la Polyaniline (PAni) ou encore les Polythiophènes (PTh) (**Fig 01**).

Peu après, le groupe de recherche de A.F Diaz a démontré en 1979 la possibilité de synthétiser ces trois PCEs par électropolymérisation [22,23,24].



**Fig.I.01 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés**

**II-4-1) Types de polymères conducteurs :**

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués<sup>[25]</sup>.

- **Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :**

Appelés également composites conducteurs, ils sont caractérisés par une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion<sup>[26]</sup>.

- **Polymères conducteurs ioniques :**

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80<sup>[27]</sup>. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible<sup>[28]</sup>.

- **Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :**

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique<sup>[29]</sup>.

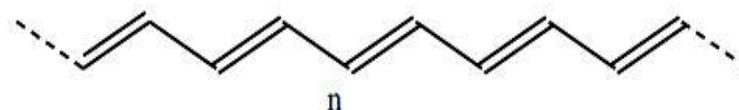
Pour allier les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés conductrices des métaux, on peut introduire une charge dans la structure du polymère semi-conducteur par un processus dit : le dopage.

on va étudier en détail dans les prochains paragraphes la structure de polymères conducteurs.

**II-4-2) structures et conductivité électronique des polymères conducteurs :**

Les PCEs sont des polymères constitués de motifs de répétition conjugués. Idéalement, ils sont issus de la répétition régulière d'unités monomères contenant des électrons  $\pi$ , de manière à obtenir une chaîne qui possède une alternance de liaisons saturées .

$\sigma$  (liaisons simples) et de liaisons insaturées  $\pi$  (liaisons doubles) (**Fig 02**).



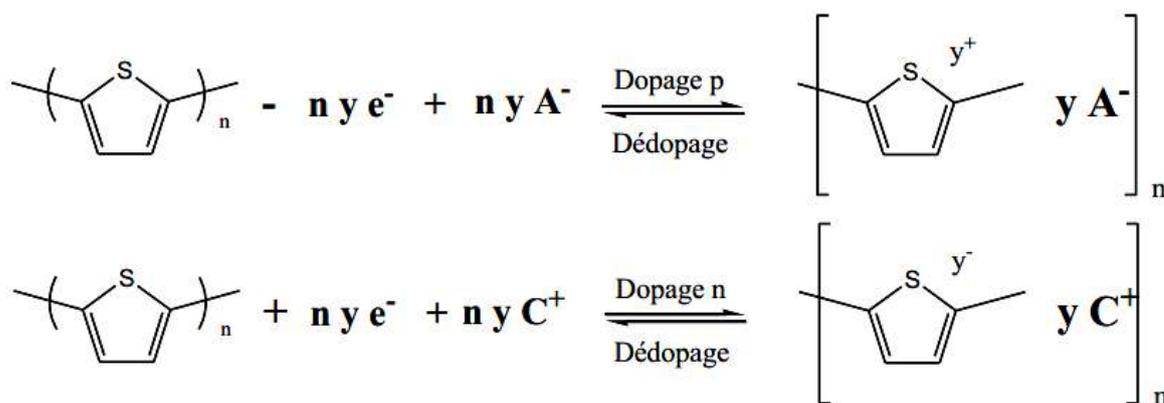
Poly(acétylène) P(ac)

**Fig. I.02: Représentation de l'alternance de liaisons saturées et de liaisons insaturées le long d'une chaîne du trans-polyacétylène.**

Dans cette configuration d'alternances  $\sigma$ - $\pi$  ; les polymères ne sont pas conducteurs électroniques : ils sont à l'état neutre. La conduction électronique au sein de ces polymères nécessite au préalable la création de porteurs de charges. Ceci implique donc une réaction de dopage au sein de la chaîne macromoléculaire, soit par extraction d'électrons, soit par capture d'électrons. Cette extraction / injection de charges est particulièrement aisée dans les systèmes possédant une structure conjuguée

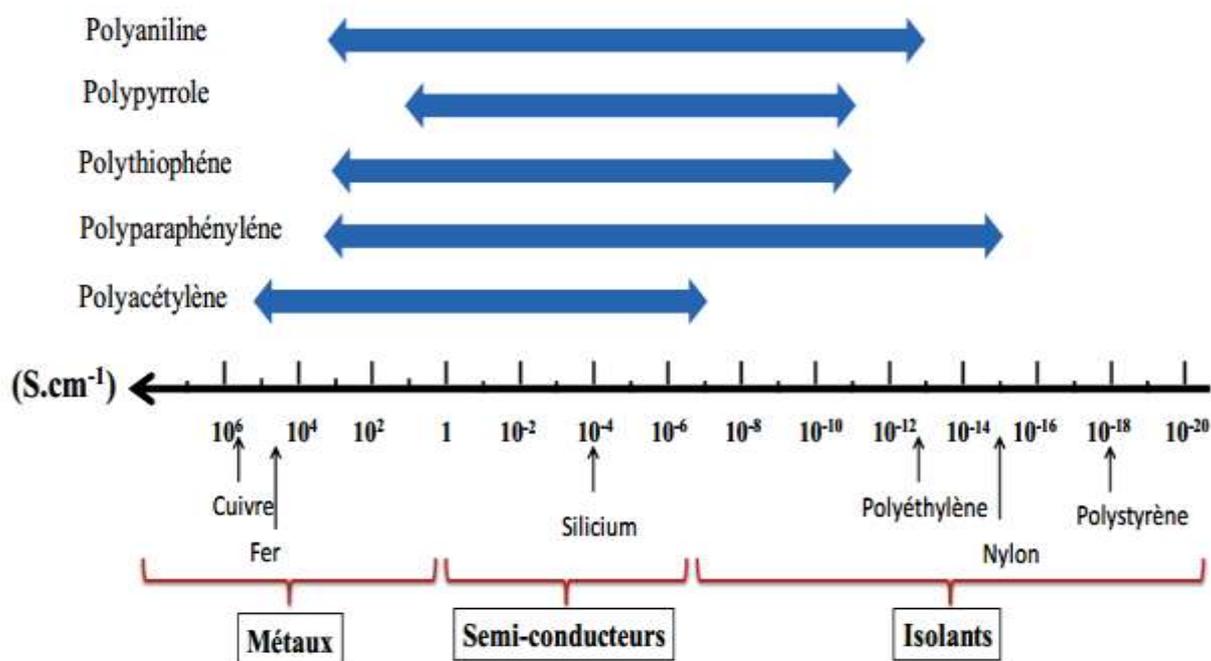
Le procédé de dopage-dédopage dans les polymères conducteurs électroniques est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires <sup>[29]</sup>. En conséquence des charges électriques positives ou négatives apparaissent sur les chaînes macromoléculaires.

Le dopage peut être soit de type n (excès d'électrons) soit de type p (déficit d'électrons). Les espèces induites lors du dopage sont souvent appelées dopants ou contre ions, et demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères en assurant l'électroneutralité de l'ensemble (**Fig .I.03**). En général, les polymères dopés n sont moins stables car ils sont sensibles à la présence d'oxygène, d'eau ou de protons. Par conséquent, le dopage p est préférentiellement utilisé.



**Fig. I.03: Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p» et «n» du poly(thiophène)**

L'apparition de porteurs de charge capables de se déplacer le long des chaînes macromoléculaires induit une forte augmentation de la conductivité électronique pouvant atteindre des valeurs proches de celles des métaux. Pour un même polymère, la conductivité électronique peut être multipliée par  $10^8$  entre son état isolant et son état conducteur par simple réaction de dopage (Fig 04) [30].



**Fig .I.04: Ordres de grandeur de la conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux..**

**II-4-3) Techniques du dopage :**

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

➤ **Dopage gazeux :**

Les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

➤ **Dopage en solution :**

Consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

➤ **Auto-dopage :**

Ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère<sup>[31]</sup>.

➤ **Dopage par échange d'ions :**

Dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF<sub>6</sub> ou des radiations de neutrons en présence d'I<sub>2</sub>, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF<sub>6</sub> et le I<sub>2</sub>, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie<sup>[32]</sup>.

➤ **Dopage chimique :**

Les polymères conjugués sont isolants à l'état neutre, mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, le rendant ainsi conducteur de type p (ou de type n) par extraction (ou injection) d'électrons.

➤ **Dopage électrochimique :**

Le dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble.

On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur.

Le dé dopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire lors de son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.

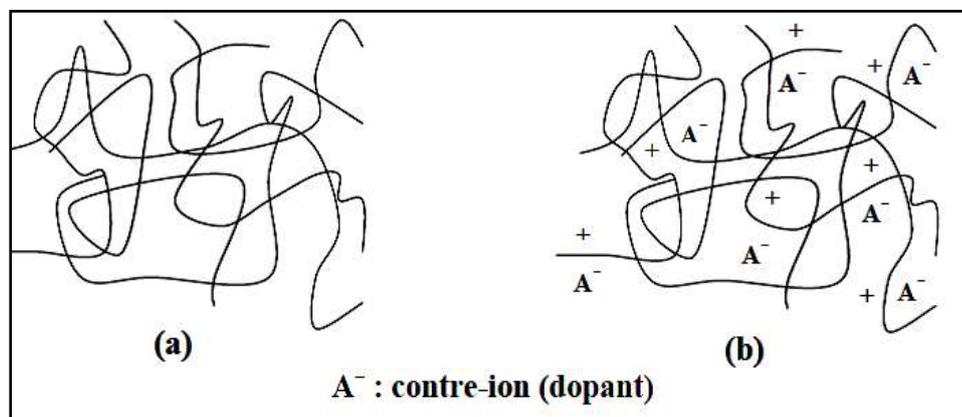
Dopage **n**:



Dopage **p** :



$A^-$  et  $C^+$  représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et  $y$  définit le taux n de dopage du polymère obtenu<sup>[33]</sup>



**Fig.I.05: Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ; sel conducteur (polymère chargé + dopant)**

**II-4-4) Les types des agents de dopage:**

Les agents de dopage sont soit des agents réducteurs ou oxydants forts. Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions.

Agents de dopages	Espèces actives pour le dopage	polymère
<u>Neutres</u>		
I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PA, PPS, ppp
Br <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup>	PA (trans)
AsF <sub>2</sub>	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PA, PPS, PPP
Na	Na <sup>+</sup>	PA
K	K <sup>+</sup>	PPP
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	PANI
FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PA
SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PA
AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PP
<u>Ioniques</u>		
LiClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PPY, PTh
Na-naphthalide	Na <sup>+</sup>	PA (trans)
FeClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PA, PPY, P3MT
LiBE <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PPY, PTh
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PPY, PTh
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NPF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PPY, PTh
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	PTh
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PA(cis)
LiAsF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	PA

**Tableau I.1.** Les agents de dopages et les espèces actives.

<u>Organiques</u>		
CF <sub>3</sub> COOH	COO <sup>-</sup>	PPY
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PPY
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PPY
<u>Polymériques</u>		
<u>PVS</u>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PPY,PANI
<u>PPS</u>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PPY,PANI
<u>PS-Co-MA</u>	COO <sup>-</sup>	PPY

**Tableau I.2: Les agents de dopage pour les composés organiques**

Les agents dopants neutres sont convertis en ions positifs ou négatives avec ou sans modifications chimiques, durant le processus de dopage. Les agents dopants ioniques sont soit oxydés ou réduits par un transfert d'électrons avec le polymère. L'ion contrepartie reste avec le polymère afin de rendre le système neutre.

Un autre type d'agent dopant ionique inclut l'anion dérivé de la dissociation de la molécule du dopant, qui neutralise la charge positive du polymère durant le processus de dopage électrochimique. Les agents dopants organiques sont des dopants anioniques, généralement incorporés dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère. Les agents dopants polymères sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques <sup>[34]</sup>.

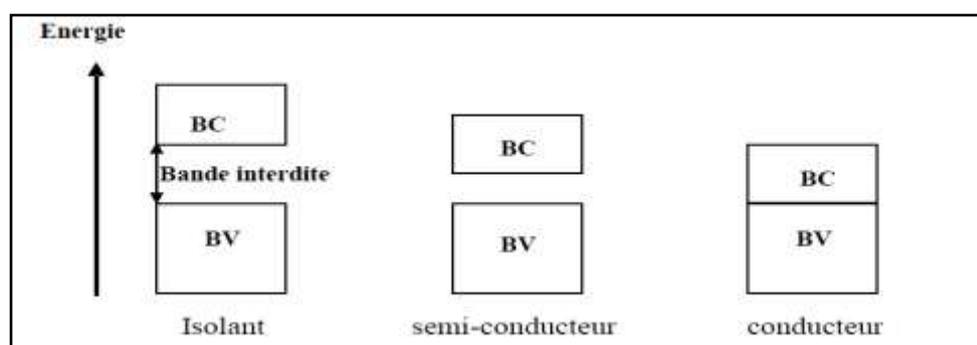
#### **II-4-5) Conduction électronique des polymères organiques conducteurs POC :**

Une grande partie de ces polymères, appelés "métaux synthétiques"<sup>[35,36]</sup>. Cette classe de polymères a été employée pour modifier des surfaces d'électrodes servant d'électrocatalyseurs. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique commune: ils possèdent tous un système  $\pi$ -conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères constitue un des grands obstacles à leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou

organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes [37,38,39].

De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les polymères conducteurs ont la particularité de conduire le courant sans avoir de bandes partiellement remplies sous vides.

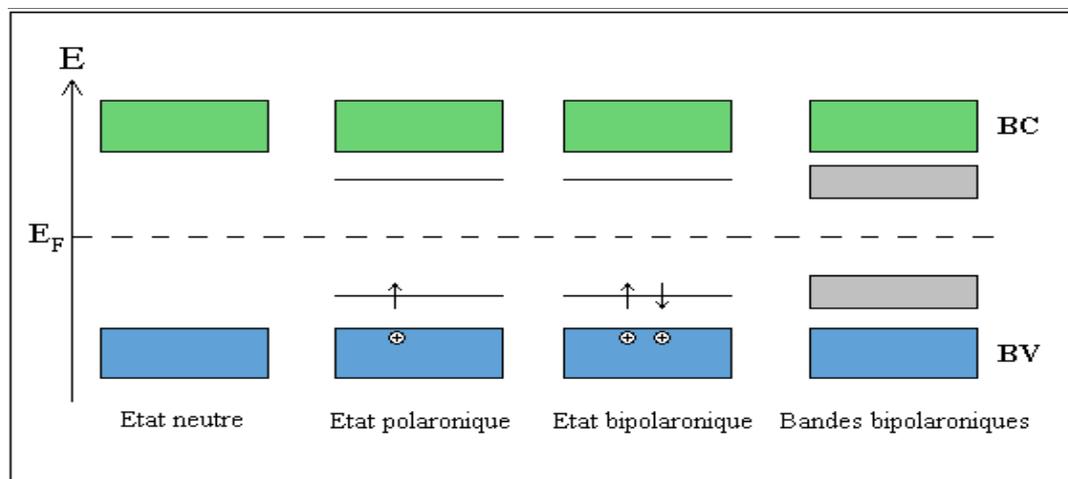
Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980<sup>[40]</sup>.



**Fig.I.06 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC.**

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structural. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence. En d'autres mots, son énergie est située exactement à l'intérieur de la bande interdite (**Fig I.06**). Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. R est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où le nom de polaron. Si un autre

électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé où provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron pour les physicochimistes. Maintenant que la distinction entre la conduction des POC et des métaux est établie



**FigI.07: Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux .**

- (a) isolants,  $E_g > 2 \text{ eV}$  ;
- (b) semi-conducteurs,  $E_g \approx 1 \text{ eV}$  ;
- (c) conducteurs,  $E_g = 0 \text{ eV}$ .

#### **II-4-6) Influence du dopage sur la conductivité :**

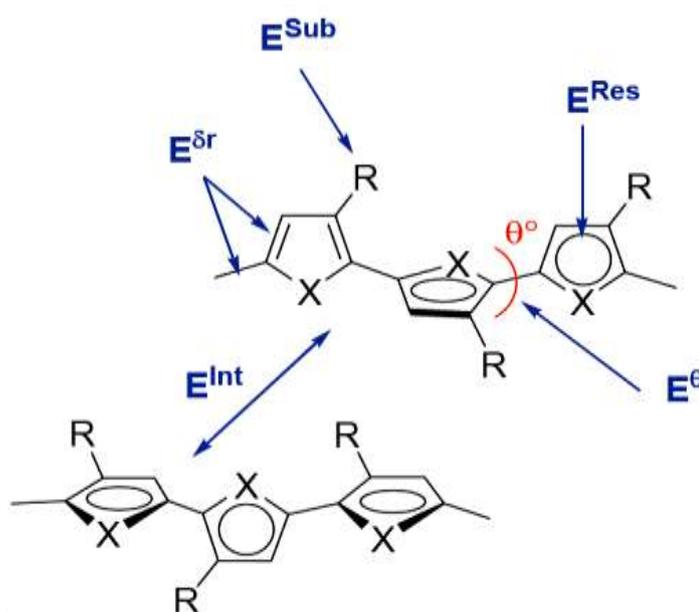
La conductivité électrique des polymères dépend donc principalement du dopage. Elle est influencée par plusieurs facteurs, à savoir, la méthode de synthèse (qui résulte en différentes structures), la transformation des polymères, le degré de cristallinité et la température.

L'amélioration de la conductivité électrique d'un polymère dépend principalement de la réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère. Le même agent dopant ne peut pas être efficace pour différents polymères. L'iode par exemple, améliore la conductivité du polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. Le  $\text{AsF}_6^-$  étant un agent dopant oxydant

plus fort, il peut avec succès doper le polyacétylène, le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène <sup>[41]</sup>.

#### II-4-7) Contrôle du gap:

Les recherches réalisées depuis une vingtaine d'années, ont permis le développement de systèmes de plus en plus élaborés. Le rôle du précurseur a évolué puisqu'on comprend maintenant mieux les enjeux de sa conception. Il intervient à divers niveaux permettant par exemple d'améliorer les polymérisations chimiques ou électrochimiques. Il est conçu précisément pour conduire à des polymères conjugués possédant des propriétés électroniques en corrélation avec les applications spécifiques envisagées. Dans ce contexte, le contrôle de divers paramètres tels que les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission, les potentiels d'oxydation et de réduction et la luminescence sont devenus des enjeux majeurs. Afin de mieux appréhender les paramètres structuraux et électroniques qui permettent de contrôler la largeur du gap, Roncali a mis en évidence cinq facteurs déterminants <sup>[42]</sup>:



**Fig.I.08: différentes contribution intervenant sur la largeur du gap dans les systèmes polyaromatique <sup>[43]</sup>.**

- le degré d'alternance des simples et doubles liaisons ( $E_{\delta r}$ )
- la planéité du système conjugué ( $E_{\theta}$ )
- l'énergie de résonance du cycle aromatique ( $E_{Res}$ )
- les effets électroniques d'éventuels substituants ( $E_{Sub}$ )
- les interactions interchaînes dans la phase solide ( $E_{Int}$ )

Le gap s'exprime comme la combinaison linéaire des cinq termes :

$$E_g = E_{\delta r} + E_{\theta} + E_{Res} + E_{Sub} + E_{Int}.$$

Si cette relation permet de mettre en évidence les différentes contributions modifiant le gap d'un SCL

Il est en revanche difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs. Cependant une vision globale des différents paramètres permet un contrôle assez précis des niveaux HOMO/LUMO.

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction, notamment lors du greffage de groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs qui modifient la densité électronique de la structure conjuguée. Cependant ce genre de modification sur les polymères conjugués n'a pas à ce jour permis d'obtenir un métal synthétique.

C'est donc l'ajout de charge qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges sur la chaîne pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

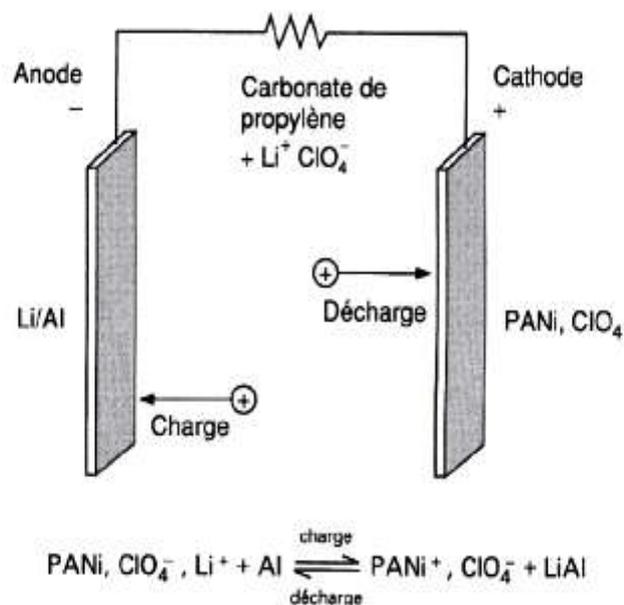
#### **II-4-8) Applications des polymères conducteurs :**

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles

applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

#### II-4-8-1) Batteries rechargeables organiques: <sup>[44]</sup>.

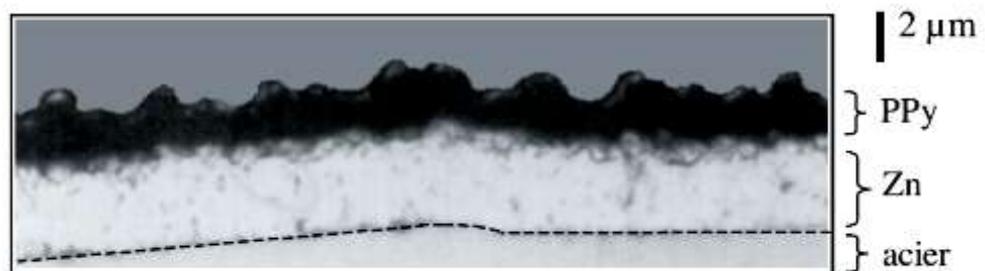
Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries <sup>[45]</sup>. 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 **Fig.I.09**. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/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. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à 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<sup>[46]</sup>.



**Fig.I.09:Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone .**

### II-4-8-2) Protection des métaux contre la corrosion: <sup>[48]</sup>

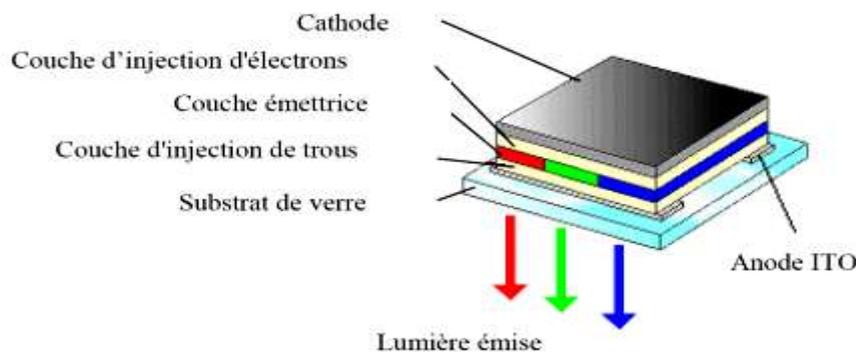
Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la **Fig.I.10**



**Fig.I.10:** Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

### II-4-8-1) Diodes électroluminescentes organiques (OLED): <sup>[49.50]</sup>

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 **Fig.I.11**, 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 en sandwich 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.



**Fig.I.11:** schéma d'une cellule typique de l'OLED .

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 . 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 **Fig.I.12.**



**Fig.I.12:Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible**

Un cas particulier des polymères conducteurs est la meta-aminophénol, qu'on va étudier en détail dans les prochaines paragraphes.

## **II-5) Poly (meta-aminophénol) :**

### **II-5-1) Généralités sur la poly ( meta-aminophénol ) :**

Les aminophénols sont des matériaux électrochimiques intéressants car le groupe hydroxyle dans le cycle phényle peut être oxydé en quinone et la quinone peut être à nouveau réduite. Ils ont deux groupes ( $-NH_2$  et  $-OH$ ) qui peuvent être oxydés à la différence de l'aniline et d'autres anilines substituées et peuvent ainsi présenter un comportement électrochimique ressemblant aux anilines et aux phénols. Dans la polymérisation de l'aminophénol, la position relative des groupes

amino et hydroxyle dans le cycle aromatique est importante. Les propriétés électrochimiques rapportées des trois isomères de position (*o*-, *m*- et *p*-) sont fortement différentes.

Le monomère *m*-aminophénol a été utilisé très peu et en raison de nombreuses controverses sur le mécanisme de polymérisation et les propriétés du produit polymère final, il a été rapporté que le poly (*m*-aminophénol) (PMAP) synthétisé à partir du milieu acide est insoluble dans les solvants organiques. Basé sur des preuves spectrales, la structure de type échelle est la plus acceptable. Dans la littérature, il n'y a presque pas de rapport sur la polymérisation chimique des dérivés de l'aniline en milieu basique<sup>[51]</sup>

L'aminophénol a été électropolymérisé en milieu hydroalcoolique alcalin , Dans autre étude, méta-aminophénols a été électropolymérisé à fois milieu acide et basique.

Au cours des dernières années, il y a eu beaucoup d'études sur la polymérisation de *o*-, *m*- et *p*-aminophénol .

PMAP a révélé que dans la littérature, le poly (*o*-,*m*-,*p*-aminophénol) est plus soluble que le PANI non substitué dans les solvants organiques en général. Poly (*o*aminophénol) a une structure contenant un noyau condensé de la phénoxazine .

Cependant, le *m*-aminophénol (3-amino phénol) (MAP) a un processus similaire à la polymérisation de l'aniline. Par conséquent, la structure du polymère et le mécanisme de polymérisation de MAP diffèrent des *o*-isomère. En général, la polymérisation chimique du MAP a été obtenue dans des solutions d'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique au moyen d'agents oxydants tels que le peroxydisulfate d'ammonium (APS).

La vaste étude bibliographique montre que de nombreux travaux ont été réalisés sur la synthèse des aminophénols, mais aucune tentative n'a été faite pour étudier la réticulation des aminophénols. De plus, la synthèse électrochimique de la PMAP est courante dans la littérature . mais dans cette étude, la PMAP a été synthétisée par

une méthode chimique en utilisant l'APS comme oxydant, puis elle a été réticulée avec l'acide succinique. Des échantillons de polymère ont été caractérisés par FTIR, UV-vis, H-RMN, C-RMN, SEM et techniques TGA- DTA.

## Références Bibliographiques

- [1] A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [2] R. Deterre, G. Froyer ; « Introduction aux matériaux polymères », isbn, 1997
- [3] Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD].Microsoft Corporation.
- [4] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers»; Wiley, New York, 2001. [12] P.J. Flory. « Principles of Polymer Chemistry»; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953. [5] pdf. Dr Laurent Duranel, Développement polyoléfines – Europe, Total Petrochemicals, Colloque, «Activités Humaines et Pollutions », Académie de Versailles, 2011.
- [6] E. Buhleier, W. Wehner, F.Vögtle, „Synthesis 1978, 155
- [7] S. Jouenne, «option chimie et physicochimie des polymères»; Thèse de Doctorat Université Pierre et Marie Curie France, 2005.
- [8] N. Bourzama "Etude de la cinétique de déplacement d'additifs dans les emballages alimentaires" mémoire de magister en génie des polymères université de Bejaia, 2015.
- [9] P.Y., Pennarun, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France),2001.
- [10] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040). Références bibliographiques
- [11] M. Carrega, «Materiaux polymeres». 2ème édition ed, Paris: DUNOD, 2007.
- [12] Le polyéthylène, Société Française de chimie .
- [13] H. Letheby, J. chem. Soc., 15, p.161, 1862.
- [14] L.T. Yu, M.S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, Journal of Polymer Science (PART C),16, p.2931, 1967.

- [15] M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, R. Buvet, *Journal of Polymer Science (PART C)*, 16, p.2943,1967.
- [16] M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Journal of Polymer Science (PART C)*, 29, p.1187, 1969
- [17] I. Mamadou, L.T. Yu, R. Buvet, *Compte rendu de l'acadmie des Sciences, Paris*, 279, p.53, 1975. [18] M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5, p.1527, 1967.
- [19] M.F. Combarel, M. Jozefowicz, G. Belorgey, L.T. Yu, R. Buvet, *Compte rendu de l'Académie des Science, Paris*, 262, p.459, 1966.
- [20] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1977, 16, 578-580.
- [21] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000*. H. Shirakawa *The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2581-2590. A.J. Heeger *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2591-2611.
- [22] A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (14), 635-636.
- [23] A.F Diaz & J.A Logan, (1980). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(1), 111-114.
- [24] R.J Waltman, J. Bargon, & A.F Diaz, (1983). *The Journal of Physical Chemistry*, 87(8), 1459-1463. [25] Kim, Y. T.; Kim, W. S.; Rhee, H. W.; Song, M. K. Iron corrosion protection by ultrathin conductive films based on

polypyrrole/poly(methyl methacrylate) composite. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2006, 445, 193-200.

[25]A. François, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites: Polyaniline/Polyméthacrylate de methyl*, Université de Joseph Fourier (Doctoral dissertation) (2003).

[26] Hush, N. S. An overview of the first half-century of molecular electronics. *Molecular Electronics* 2003, 1006, 1-20.

[27] Walatka, V. V.; Labes, M. M.; Perlstei.Jh. Polysulfur nitride - One dimensional chain with a metallic ground-state. *Physical Review Letters* 1973, 31, 1139-1142.

[28] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers - Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1977, 578-580.

[29] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters* 1977, 39, 1098-1101.

[30]A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 125 (2002) p.11.

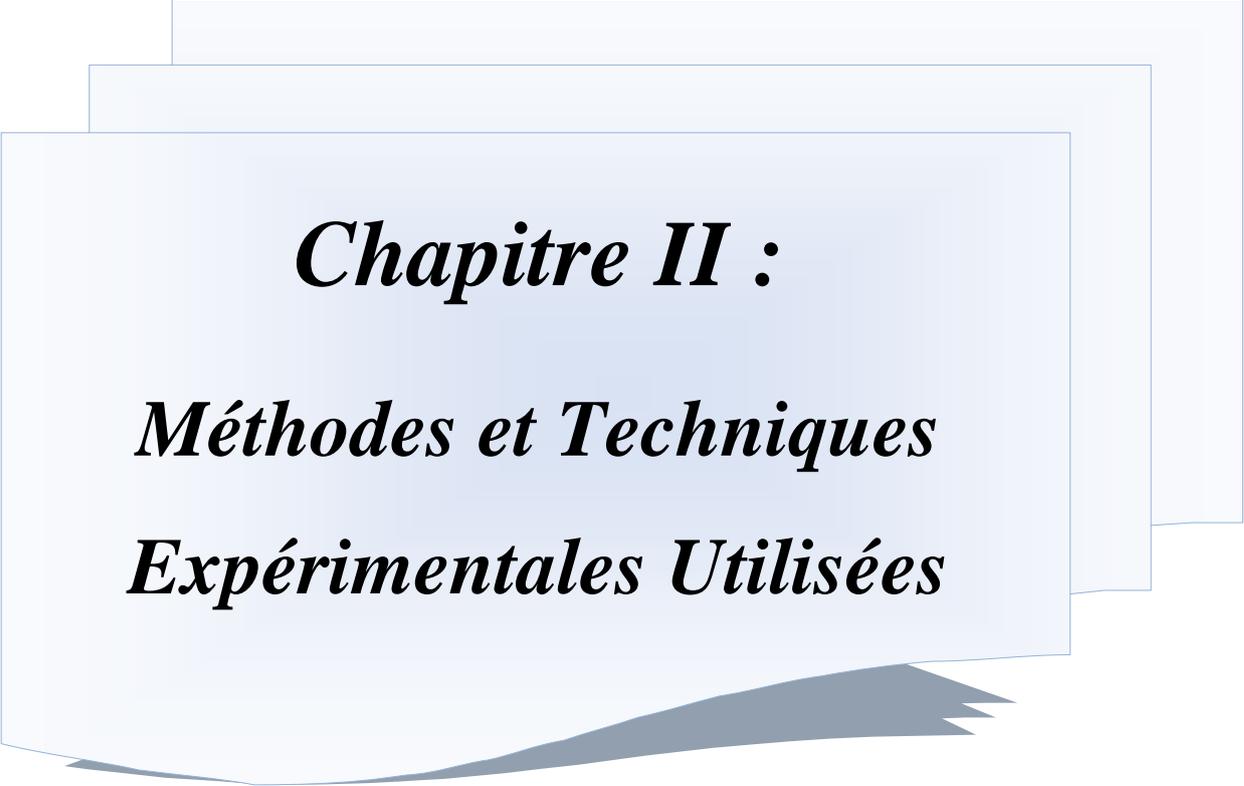
[31] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000*. H. Shirakawa *The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2581 -2590. A.J. Heeger *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40 (14), 2591 -2611

[32] A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (14), 635-636.

- [33]:K.A. Baghdouche, (2011) : Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteurs dérivant de l'aniline. Thèse Magister. Université Mentouri Constantine. P 95.
- [34] S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, *Ind. J. Chem.*, 33A, 524, (1994).
- [35] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating, *Synth. Met.*, 146, 127, (2004).
- [36] J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Pron, Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene), *Synth. Met.*, 156, 815, (2006).
- [37] T.G. Bäccklund, H. G.O. Sandberg, R. Osterbacka, H. Stubb, T. Mäkelä, S. Jussila, Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials, *Synth. Met.*, 148, 87, (2005).
- [38] S. Pienimaa, R. Ronkka, Towards Printed Products, Printed Electronics Europe 2005, Cambridge, UK, April 19-20, 2005.
- [39] T. Remonen, Organic Electronics: From Basic Research to Production, Printed Electronics, September 14-15, 2004.
- [40] B.J de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, Inkjet Printing of Polymers : State of the Art and Future Developments, *Adv. Mater.*, 16, 203, (2004).
- [41] G.B. Blanchet, Y.L. Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher, Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 463, (2003).
- [42] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, Electrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: Injection enhancement in organic transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 113501, (2005).

- [43] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004).
- [44] Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković, Tomislav Pokupčić, Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology *Electrochimica Acta* Volume 54, Issue 10, (2009), pp. 2941-2950.
- [45] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline : Structural analysis and application for battery *Synthetic Metals* Volume 28, Issues 1-2, (1989), pp. 629-638.
- [46] Jean-Claude Dubois, Philippe Michel, Polymères conducteurs *Techniques de l'ingénieur*, vol. 1, noE1860, (1993), pp. E1860.1-E1860.12 .
- [47] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution *Synthetic Metals* Volume 159, Issue 13, (2009), pp. 1247-1254.
- [48] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaich, M. Delamar, P.C. Lacaze, Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 581, Issue 1, (2005), pp. 111-121
- [49] Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang, Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices *Applied Surface Science* Volume 255, Issue 7, (2009), pp. 4329-4333 .
- [50] Renaud Payerne, Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004)

[51] Hür E , Bereket G , Duran B , Özdemir D , Şahin Y . L'électropolymérisation du m-aminophénol sur l'acier doux et son effet de protection contre la corrosion . Programme. Org. Manteau. 2007 ; 60: 153 – 160



***Chapitre II :***  
***Méthodes et Techniques***  
***Expérimentales Utilisées***

**D**ans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

## **II-A) Méthodes spectroscopiques :**

### **II-A-1) Spectroscopie infrarouge (IR) :**

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences des macromolécules pour les raisons suivantes :

Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.

La présence de constituants tels que les protéines et les hydrates de carbone a pu être mise en évidence.

La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.

La spectroscopie IR est adaptée aux analyses quantitatives.

En parallèle à ces études structurales, la spectroscopie IR est aussi très employée dans l'étude d'interaction entre matière organique et métaux <sup>[1]</sup>.

#### **II-A-1-1) Principe :**

L'IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à laquelle une fréquence de vibration est associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ( domaine du moyen infrarouge ) ; l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires.

**II-A-1-2) Théorie classique des interactions vibrationnelles :**

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance  $x_0$  en gardant le centre de gravité du système fixe. A la superposition des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante de raideur K du ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée.

$$\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{0,5} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$  étant la masse réduite

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation  $x_0$  peut varier de manière continue

$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence  $\nu$  ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroît de  $\Delta E = h\nu$ . D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de vibration d'une liaison sont :  $E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$ .

V : nombre quantique de vibration (en absorption  $\Delta V = +1$ ).

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

Les fréquences de vibrations moléculaires et celles des radiations, sont comprises entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

### II-A-1-3) Les modes de vibration :

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement  $3N-5$  et  $3N-6$  fréquences de vibration dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et assymétriques) et les vibrations de déformations angulaires [2].

Les spectres infrarouges de substances humiques (des polymères beaucoup plus complexes) et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires [3,4,5].

La spectroscopie IR va permettre d'apporter des informations sur les fonctions carboxyliques et phénoliques, principaux groupements impliqués lors d'interaction avec les métaux. Le spectre infrarouge constitue une investigation au niveau moléculaire [1].

Le spectromètre (FTIR) est constitué de deux compartiments interconnectés : Le banc optique et le compartiment de l'ordinateur.

Le banc optique contient : une source, un interféromètre et un détecteur.

La figure II.1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

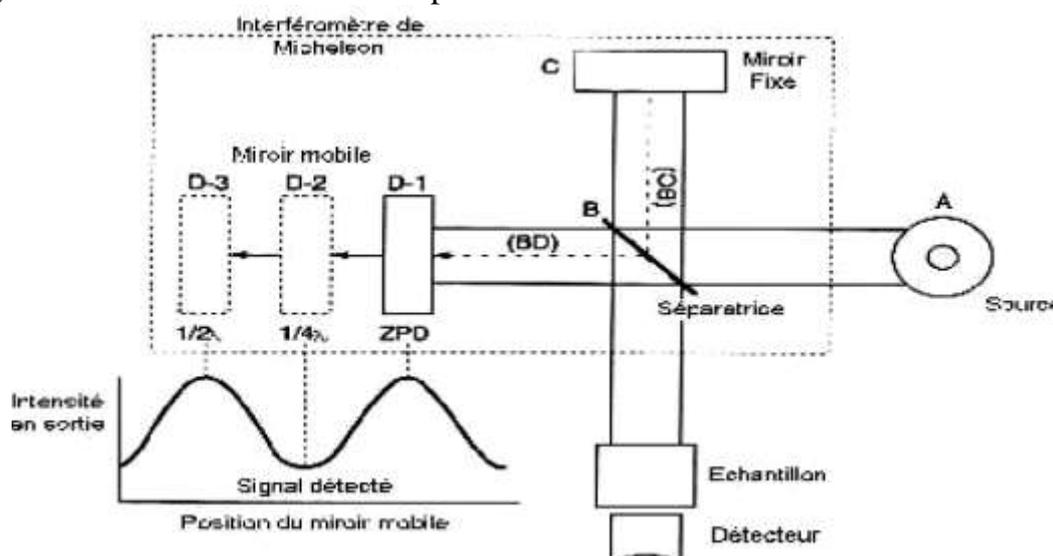


Figure II.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

**II-A-2) Spectroscopie UV-VIS :****II-A-2-1) principe :**

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert).

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre d'absorption, désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales.

Elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration dans ce domaine, par application de la loi de Beer et Lambert, constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

Le spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique [2].

**II-A-3-2) Spectre électronique :**

Les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  et les doublets non-liants  $n$  des atomes tels H, C, O, N.

**Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :**

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie.

**Transition  $n \rightarrow \sigma^*$  :**

Le saut d'un électron d'un doublet  $n$  des atomes O, N, S, Cl.. dans une OM  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

**Transition  $n \rightarrow \pi^*$  :**

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante  $n$  à une OM anti-liante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm.

**Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  :**

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm.

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. (Figure II.2) représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible double faisceau.

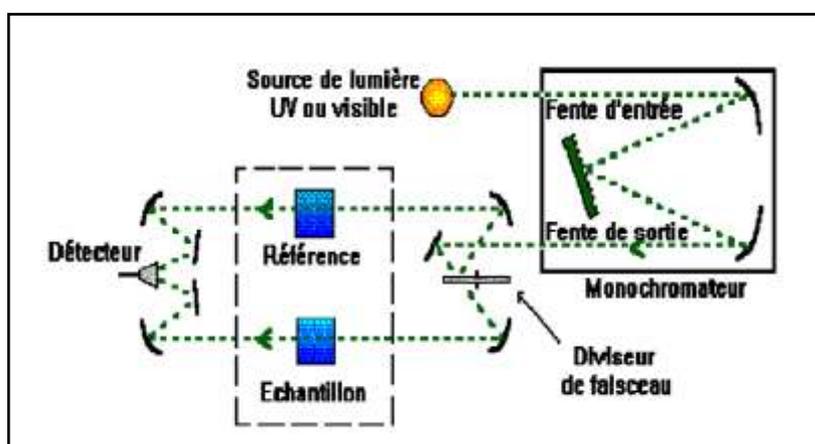


Figure II.2 : Schéma représentatif d'un spectromètre UV.

## II.2. Techniques d'analyse morphologique :

### II.2.a. 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<sup>[7p]</sup>.

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<sup>[8]</sup> :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

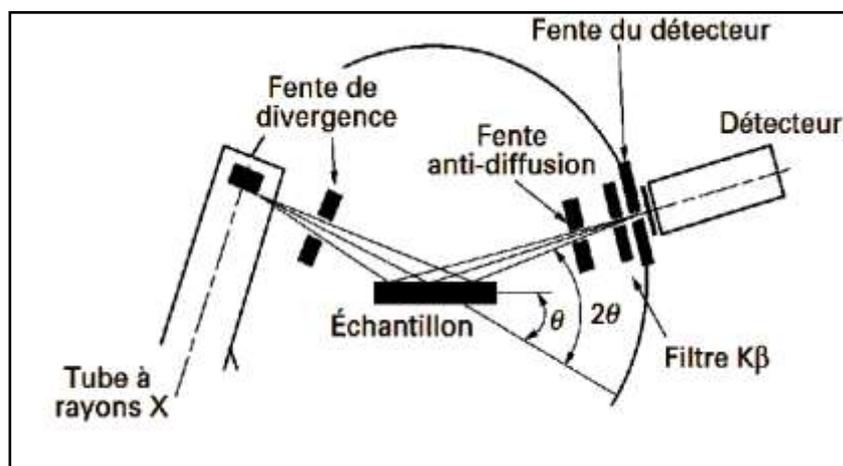


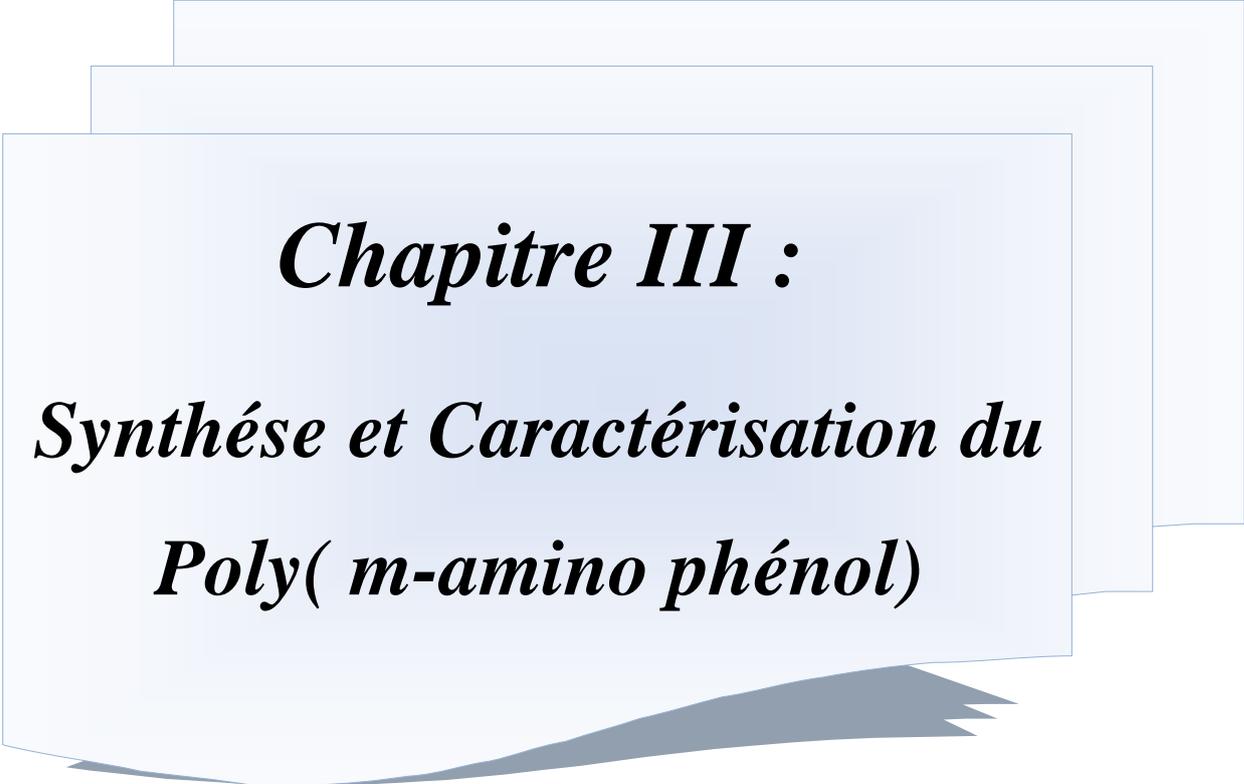
Figure II.3 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

## Références Bibliographiques

- [1] Gossart P., Thèse de doctorat, Université de Lille (2001).
- [2] Francis Rouessac. ,« Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition Dunod, Paris (2000), p 133-151.
- [3] Stevenson F. J. et Butler J. H. A., Organic chemistry, Springer-Verlag, New York (1969) pp 534-557.
- [4] Schnitzer M., Soil Biochemistry, Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1971) pp 60-95.
- [5] Stevenson F. J. and Goh K. M., Soil Science, 113 (1972) pp 34-47.
- [6] Maciel, G.E. 1984. Science, 226, 282-288.
- [7] J-J. Rousseau, A. Gibaud : Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3<sup>ème</sup> édition).Dunod, Paris, 2000, 2007. P362.
- [8] O. Boubekka,( 2011) : Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.



# ***Partie Expérimentale***



***Chapitre III :***  
***Synthèse et Caractérisation du***  
***Poly( m-amino phénol)***

Cette partie de la partie expérimentale est consacré à la synthèse et la caractérisation du poly(*m*-aminophénol)

### III.1) Synthèses du poly( meta-aminophénol ) :

La poly( *m*-aminophénol ) est un polymère constitué d'unités amine et hydroxyle, qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conduction électronique<sup>[1]</sup>. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique. Chacune consiste à oxyder le *m*-aminophénol en milieu acide. Bien que la méthode électrochimique s'avère utile pour obtenir le polymère sous forme de films, on utilise généralement un oxydant chimique pour produire facilement de grandes quantités de polymère sous forme de poudre. Dans chacun des cas, le produit final est le résultat d'un couplage préférentiel tête –queue entre les molécules oxydées de *m*-aminophénol.

#### III.1.1) Matières premières le monomère( meta-aminophénol ):

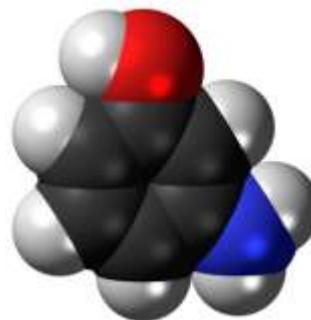


Figure 1 : La molécule on 2D

Figure 2 : La molécule on 3D

##### III.1.1.1) Propriétés physico-chimiques de *m*-aminophénol

Le *m*-aminophénol est un composé organique de formule  $C_6H_4(NH_2)(OH)$ . C'est une amine aromatique et phénol. C'est isomères sont le 2-aminophénol et le 4-aminophénol il se trouve sous forme cristal solide blanc

Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO
Poids moléculaire	109,1259 g/mol
Masse volumique	1,02 g·cm <sup>-3</sup>
T° ébullition	164 ° C à 11 mmHg
T° fusion	120-124 ° C
Le solvant	DMSO
État physique	Solide
Coefficient de partage (eau/huile)	0,69
Solubilité dans l'eau	Elle est légèrement soluble dans l'eau (3.5% en volume à 50°C ; 6.4% à 90°C) et elle est rganiques.
synonymes	3-aminophenol , m-aminophénol

### III.1.1.2) Réactivité :

#### ➤ Stabilité :

Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Lorsque chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques de phénol et d'oxydes d'azote. Il brunit lorsqu'il est exposé à l'air <sup>[3]</sup>.

#### ➤ Incompatibilité :

Ce produit est incompatible avec ces substances: Les agents oxydants forts, les acides forts, les anhydrides d'acides, les chlorures d'acides, les chloroformates<sup>[3]</sup>.

#### ➤ Solubilité :

Le m-aminophénol est librement soluble dans l'alcool amylique et l'eau chaude ; soluble dans 40 parties d'eau froide ; très légèrement soluble dans l'éther de pétrole<sup>[4]</sup>.

**III.1.2) protocole de Synthèse du poly(m-aminophénol) :**

Le poly(m-aminophénol) est synthétisée selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et al, c'est à dire par oxydation de m-aminophenol ( $C_6H_7NO$ ) on utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) ou Dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ), dans une solution d'acide sulfurique

Le m-aminophenol est synthétise avec un rapport molaire oxydant/monomère de 1. Dans un ballon de 250ml on introduit (0.02 M) (2.18 g) m-aminophenol et 50 ml d'acide sulfurique 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 minutes. Dans une ampoule de 100 ml on introduit une solution contenant 0.913g de le peroxydisulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) et 50 ml de  $H_2SO_4$  de concentration 1N. le montage est illustré dans la figure III ( 2 ). Après avoir dissoudre le m-aminophenol on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et température constante pendant 5heurs .

Au début, la solution est incolore, après quelques minute de l'ajout de la deuxième solution une coloration brune va apparaitre et une solution colloïdale donne un précipité . après le produit final a une couleur noir

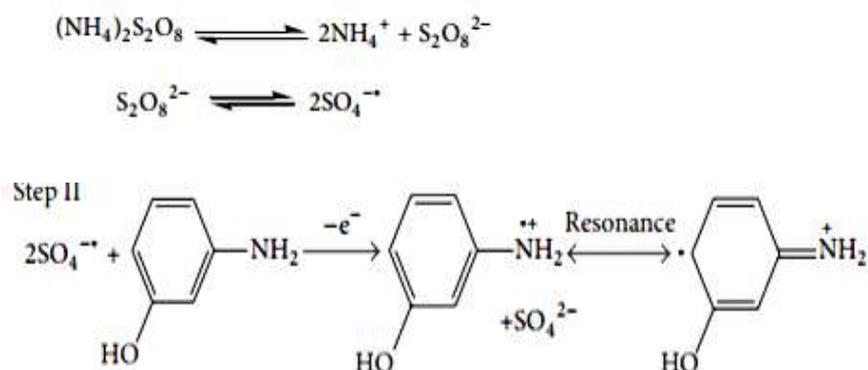


**Figure III.3 : Montage de la synthèse**

**Purification :** Le précipité formé est filtré sous vide puis lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore est ensuite transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés .

III.1.3) Mécanisme de la polymérisation de poly(*meta*-aminophénol) :

le mécanisme proposé de la polymérisation d'après la littérature est le suivant<sup>[5]</sup> La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).



Dans la prochaine étape, des mécanismes de couplage sont proposés:

Couplage de deux cations radicaux.

Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère-type cation radical. La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus

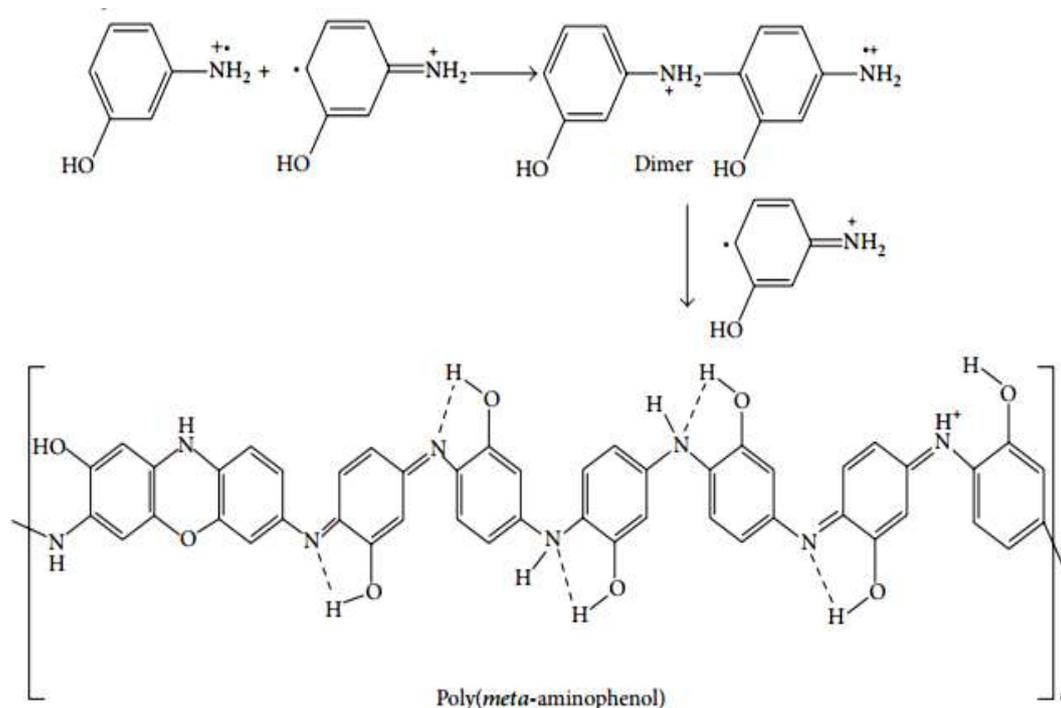


Figure III.04 : Mécanisme de la polymérisation de Le polym-aminophénol

- **Le rendement de la réaction** : le rendement de la réaction est calculé après l'élimination des oligomères de la poly( *m*-aminophénol ).

$$R = \frac{\text{Masse expérimentale}}{\text{Masse théorique}} * 100\%$$

$$R = \frac{0.97}{2.18} * 100\% = 44.49\%$$

## III.2.Caractérisation de Poly(*m*-aminophénol) :

### III.2.1: Matériels utilisés :

#### Spectrophotométrie UV-visible :

L'analyse UV-visible effectuée au laboratoire de génie physique de l'université IBN KHALDOUN TIARET dans un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 PC) à doubles faisceaux. Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1000 nm

#### Spectroscopie IR :

les spectres des produits ont été réalisés sur un appareil FTIR MATTAN GN62 au laboratoire de chimie des organique à l'université es-senia Oran les nombres d'ondes sont exprimés en cm<sup>-1</sup>.

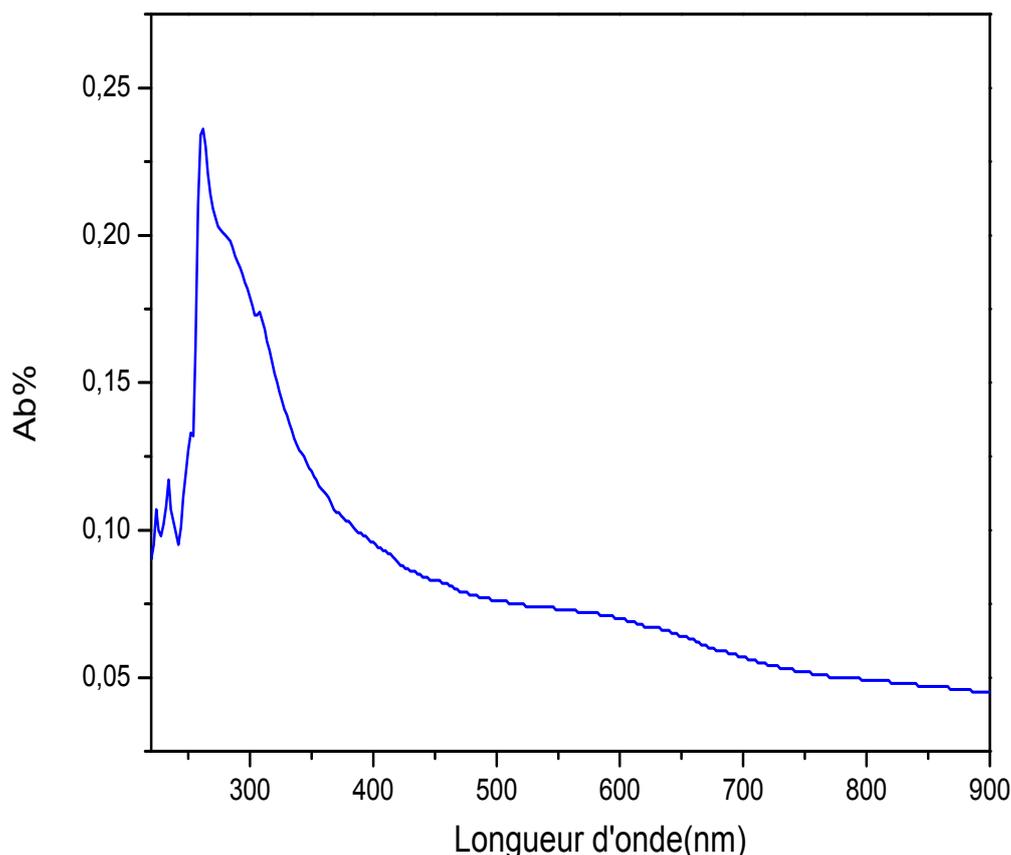
#### Diffraction des rayons X (DRX) :

l'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au sein du laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W.

### III.2.1.Caractérisation Optique :

#### III.2.1.1.Spectroscopie UV-Visible :

Le polymère est réduite en poudre est bien dispersée dans le DMSO (0.0001g dans 10ml de DMSO) dans la gamme de longueur d'onde (200-1000)nm. Le spectre UV-visible du polymère est présenté dans la figure III.3.

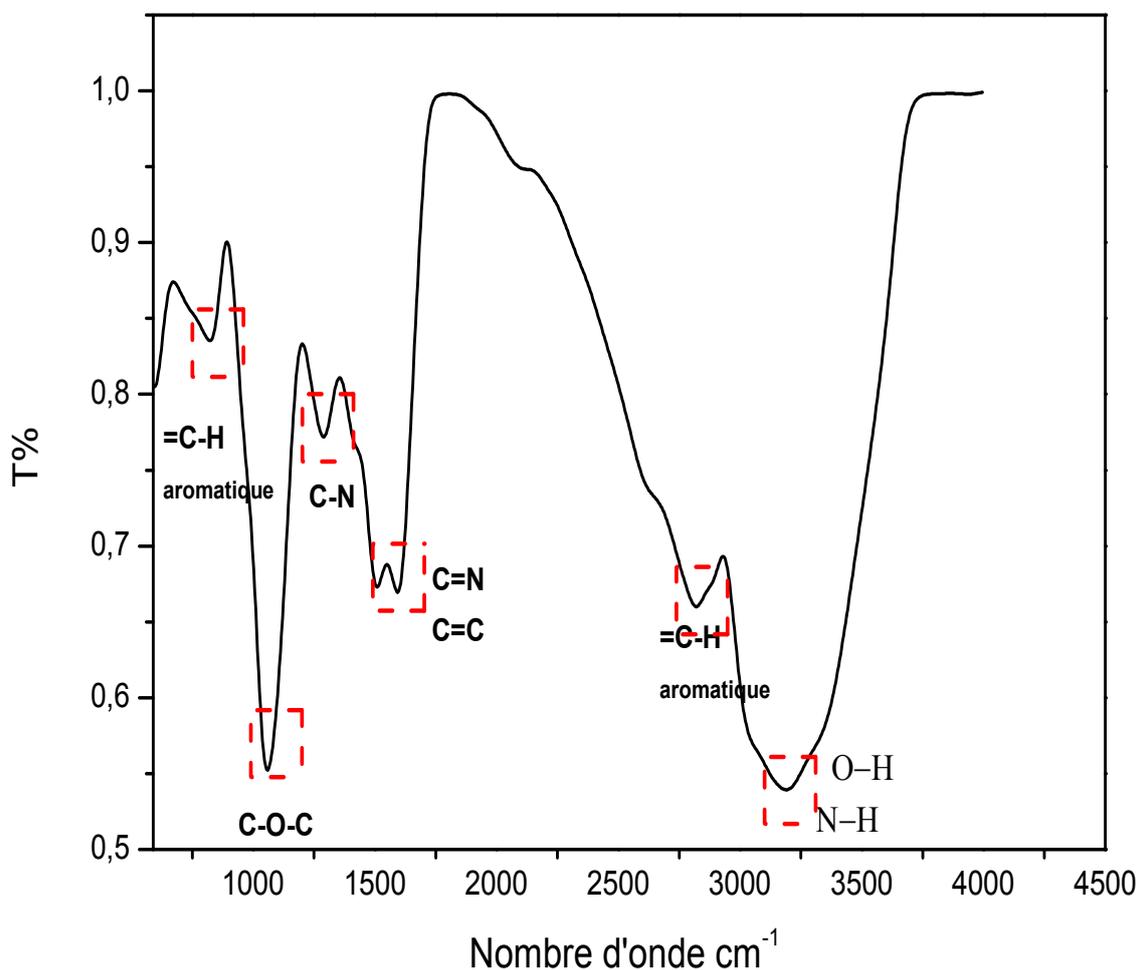


**Figure III.05: Spectre UV-Visible de PMAP dans le DMSO.**

Le spectre UV-visible présenté dans la figure III.05 consiste en un pic d'absorption majeur, ce pic à (278 nm) est affecté à la transition  $\pi - \pi^*$  du anneaux phényle qui est liée à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phényle dans la chaîne polymère. la conjugaison étendue de l'orbitale  $\pi$  est dit être responsable pour la conductivité qui nécessite la coplanarité des atomes impliqué dans la délocalisation  $\pi$ -électron .

### III.2.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge :

L'analyse par infrarouge permet de repérer les bandes d'absorption caractéristiques .Le spectre infra rouge de poly(*m*-aminophénol) est présenté dans la figure III.6.



**Figure III.06 : Spectre IR de la PMAP**

Le spectre IR de PMAP présenté dans la figure III.06 représente des bandes **842  $\text{cm}^{-1}$**  correspondent à la vibration de déformation des liaisons **=C-H** aromatique et le pic à **1140  $\text{cm}^{-1}$**  est attribué à l'étirement des liaisons **C-O-C** et d'autres supports que le méta-aminophénol est devenu PMAP.

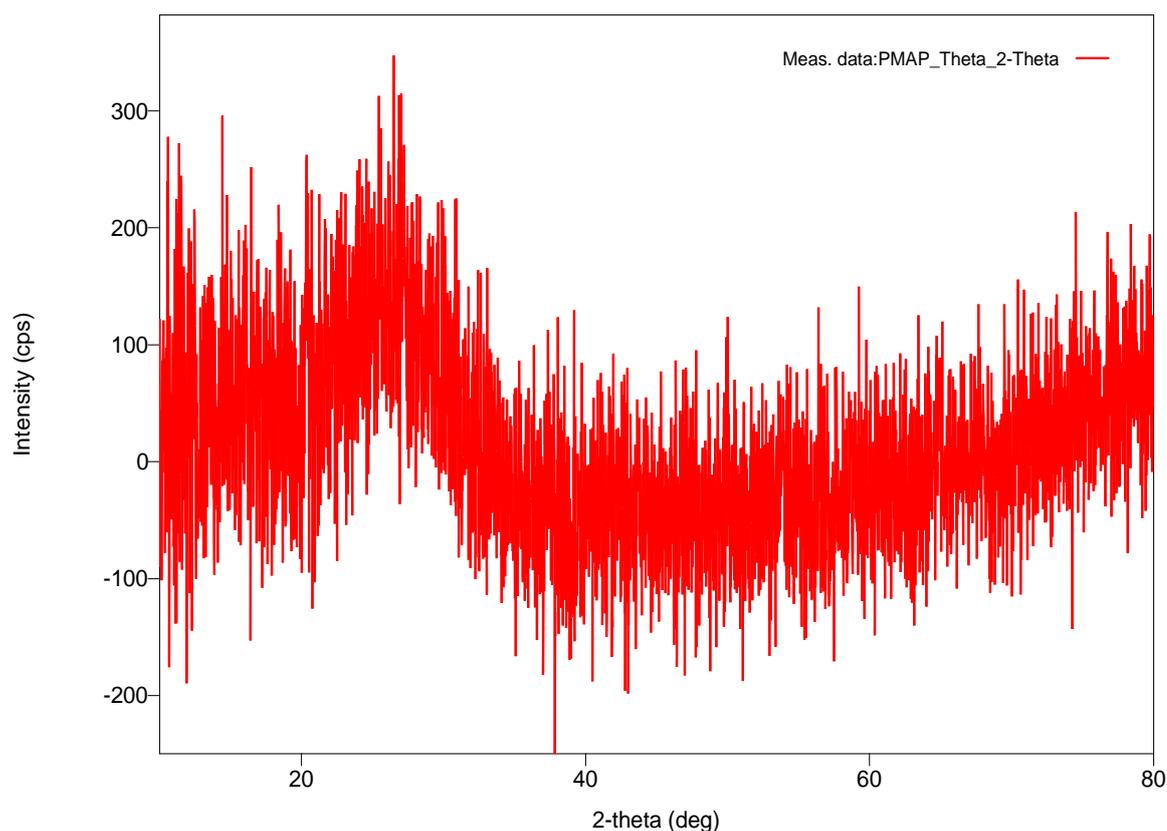
La bande de vibration **1290  $\text{cm}^{-1}$**  correspondent à de liaison **C-N** de amine aromatique, indiquant formation d'une structure **C-N-C** dans le polymère. et aussi les bandes entre **1516  $\text{cm}^{-1}$**  à **1610  $\text{cm}^{-1}$**  sont attribués à des vibrations de la double liaison **C=N** et **C=C**

La bande de vibration **3400  $\text{cm}^{-1}$**  correspondent à la vibration d'élongation des liaisons **O-H** et **N-H** finalement les bandes entre **3100  $\text{cm}^{-1}$**  correspondent à la vibration d'élongation des liaisons **=C-H aromatique**.

### III.2.2. Caractérisation morphologique :

#### III.2.2.1. DRX :

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.



**Fig.III.07 : Diffractogramme RX de la PMAP .**

D'après la figure III.07 , le diffractogramme du poly(*m*-aminophénol) est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées, ce qui montre que le poly(*m*-aminophénol) a une structure amorphe.

**Conclusion :**

Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible ) dans la caractérisation de ce matériau nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature.

La caractérisation par DRX nous à permet d'identifier la structure amorphe du polymère.

## Références Bibliographiques

[1] M.Gerard, A. Chaubey, and B.D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, 345, 2001.

[2] *Nomenclature of Organic Chemistry : IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book)*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2014. p. 690. doi:10.1039/9781849733069-FP001. ISBN 978-0-85404-182-4. Only one name is retained, phenol, for C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH, both as a preferred name and for general nomenclature. The structure is substitutable at any position. Locants 2, 3, and 4 are recommended, not o, m, and p.

[3] O'Neil, MJ (éd.). *L'index de Merck - une encyclopédie des produits chimiques, des drogues, et des produits biologiques*. Station Whitehouse, New Jersey: Merck and Co., Inc., 2006., p. 78

[4] Lide, DR *CRC Manuel de chimie et de physique 88TH Edition 2007-2008*. CRC Press, Taylor et Francis, Boca Raton, FL 2007, p. 3-22

[5] E. Hur, G. Bereket, B. Duran, D. Ozdemir, and Y. S ¸ahin, "Electropolym - erization of *m*-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect," *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, no. 2, pp. 153–160, 2007.

***Chapitre IV :***  
***Etude de Dopage du***  
***Poly(m-aminophénol)***

### IV.1. Dopage de la *m*-aminophénol :

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de poly(*m*-aminophénol) peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ .

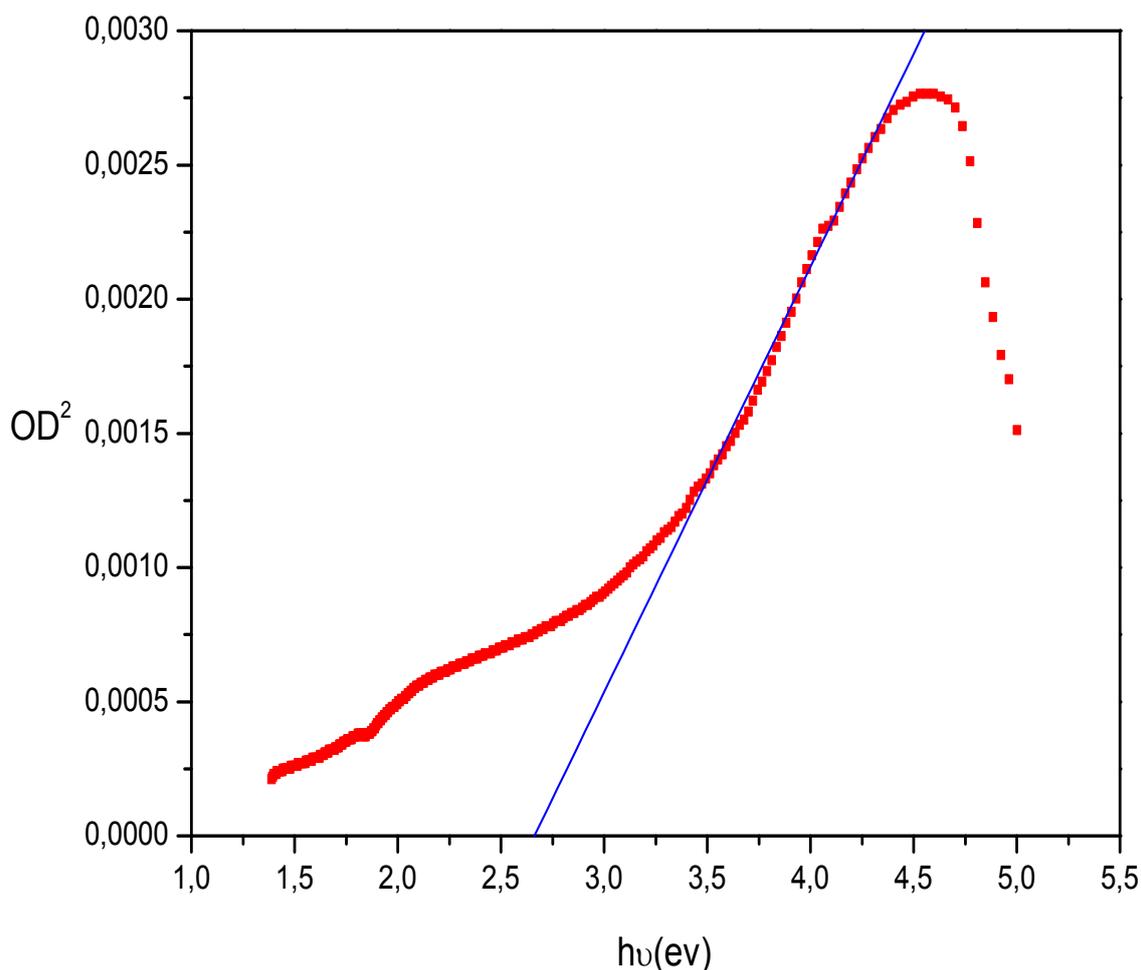
Le polym-aminophénol peut également être rendue conductrice par dopage protonique, de type acide selon lequel le nombre d'électron demeure le même.

Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PMAP. En effet, des études ont montré que le PMAP possède deux pKa égaux à 2,5 et 5,5 respectivement attribués aux fonctions quinone diamines et benzène diamines. Dans la littérature les auteurs s'accordent sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ( $-N=$ ) de la structure puisque leur basicité est plus forte.

La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité.

### IV.2. :Détermination du gap optique du Poly (meta-aminophénol):

La méthode consistée à émerger une plaque en verre dans une solution concentrée du polymère pendant 30minutes; puis cette plaque est introduit dans l'étuve, après évaporation du solvant on obtient une couche mince du polymère déposée sur le verre. À l'aide d'un spectrophotomètre on mesure la transmission. Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de génie physique université d'IBN KHALDOUN -TIARET. A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de la densité optique, les valeurs du gap optique sont déterminées pour chaque échantillon, en traçant  $(OD)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  et en extrapolant jusqu'à  $(OD)^2=0$  Les résultats obtenus sont présentés dans la (**Figure IV. 01**).



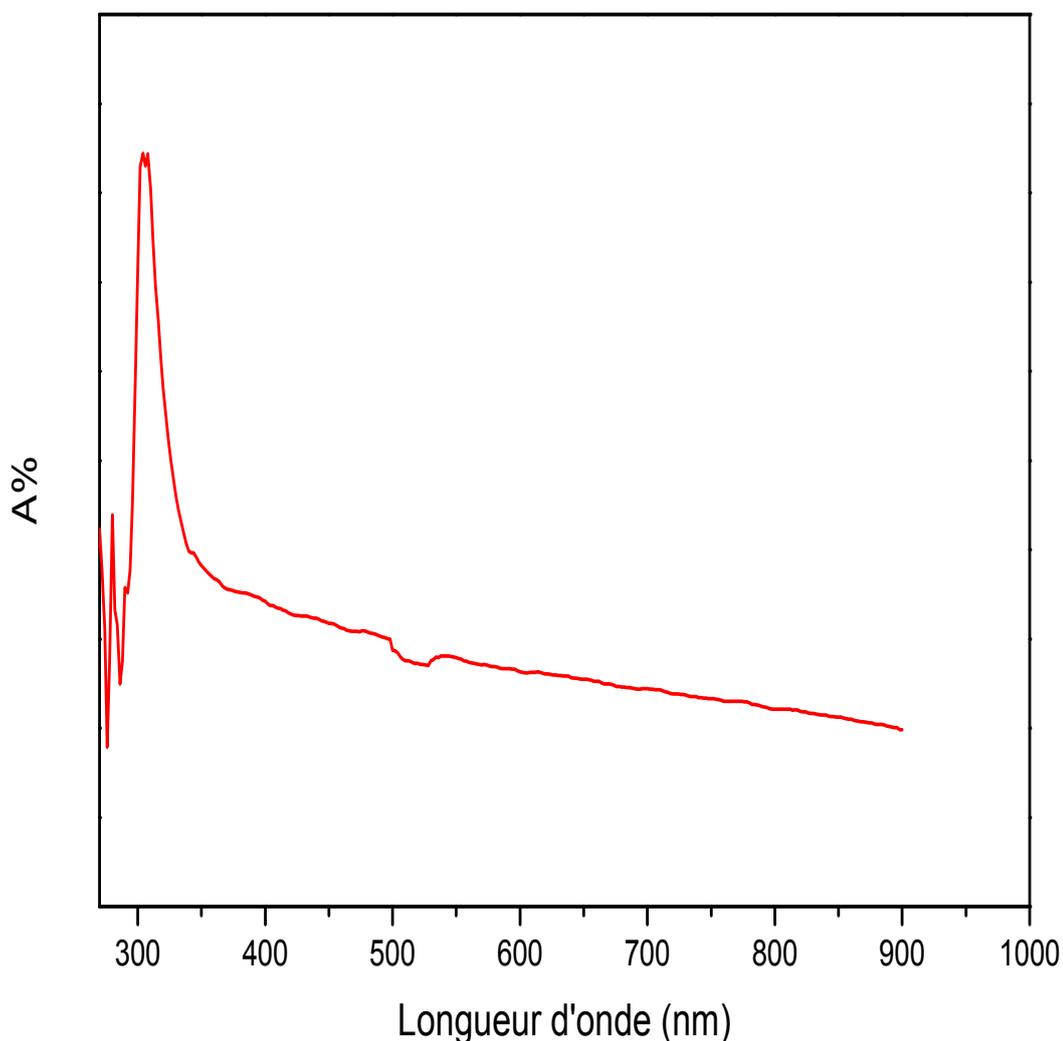
**Figure IV.01: l'énergie de gap de la PMAP déterminée à température ambiante.**

D'après le graphe présenté dans la figure IV.01 l'énergie de gap optique obtenu par extrapolation est de 2,68 eV.

## **IV. 2 Etude de dopage du Poly(meta-aminophénol):**

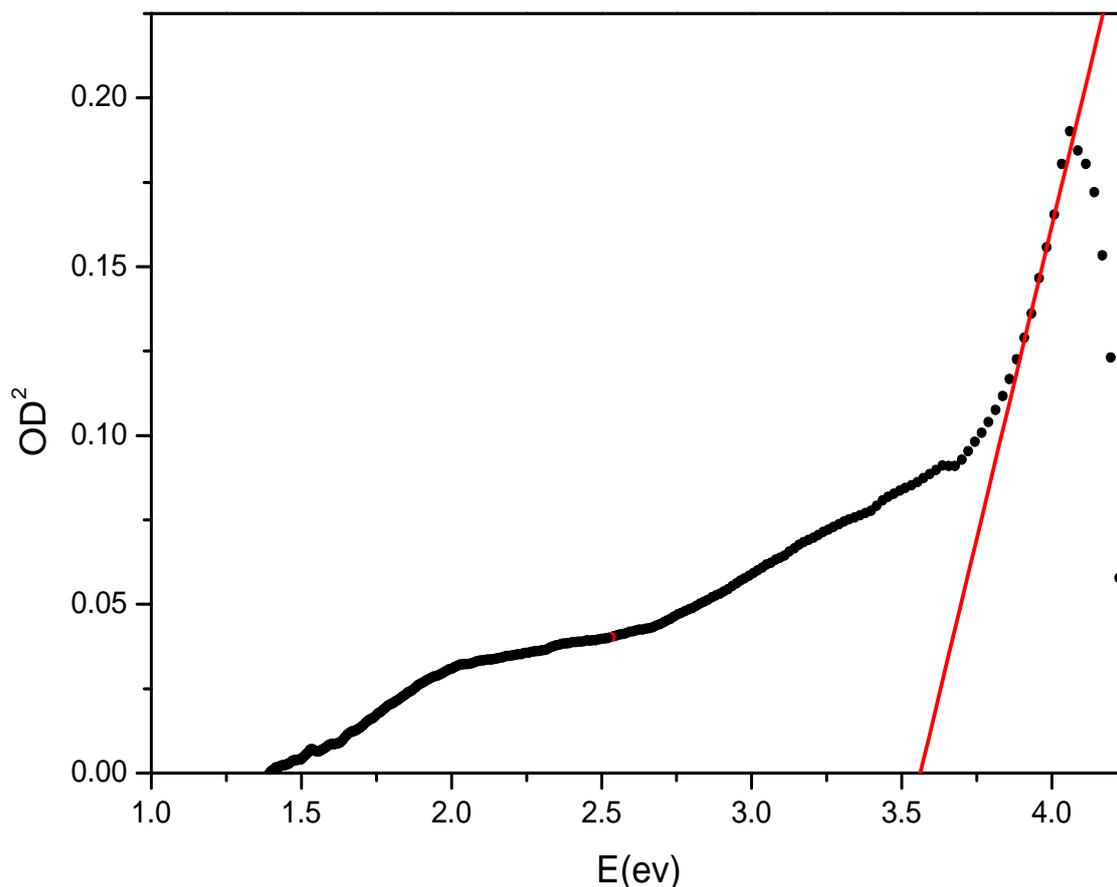
### **IV.2.1.Dopage de PMAP avec (FeCl<sub>2</sub>) :**

La forme dopée de la PMAP est obtenue par traitement de PMAP (0.1 g) avec une solution (50ml) de (0.1 M de FeCl<sub>2</sub> et 0.2M de NH<sub>4</sub>OH) sous agitation pendant 30min. Après le précipité formé est filtré sous vide, solubilisé dans le DMSO et analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre du poly(*m*-aminophénol) dopé est présenté dans la figure VI.2.



**Fig.IV. 02 : spectre UV-visible du PMAP –dopé avec ( FeCl<sub>2</sub>)**

Le spectre présenté dans la figure VI.02 consiste en un seul pic d'absorption majeurs, cette pic à 305nm est affecté à la transition  $\pi - \pi^*$  du anneaux phényle qui est liée à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phényle dans la chaîne polymère. le conjugaison étendue de  $\pi$  orbitale est dit être responsable pour la conductivité qui nécessite la coplanarité des atomes impliqué dans la délocalisation  $\pi$ -électron.

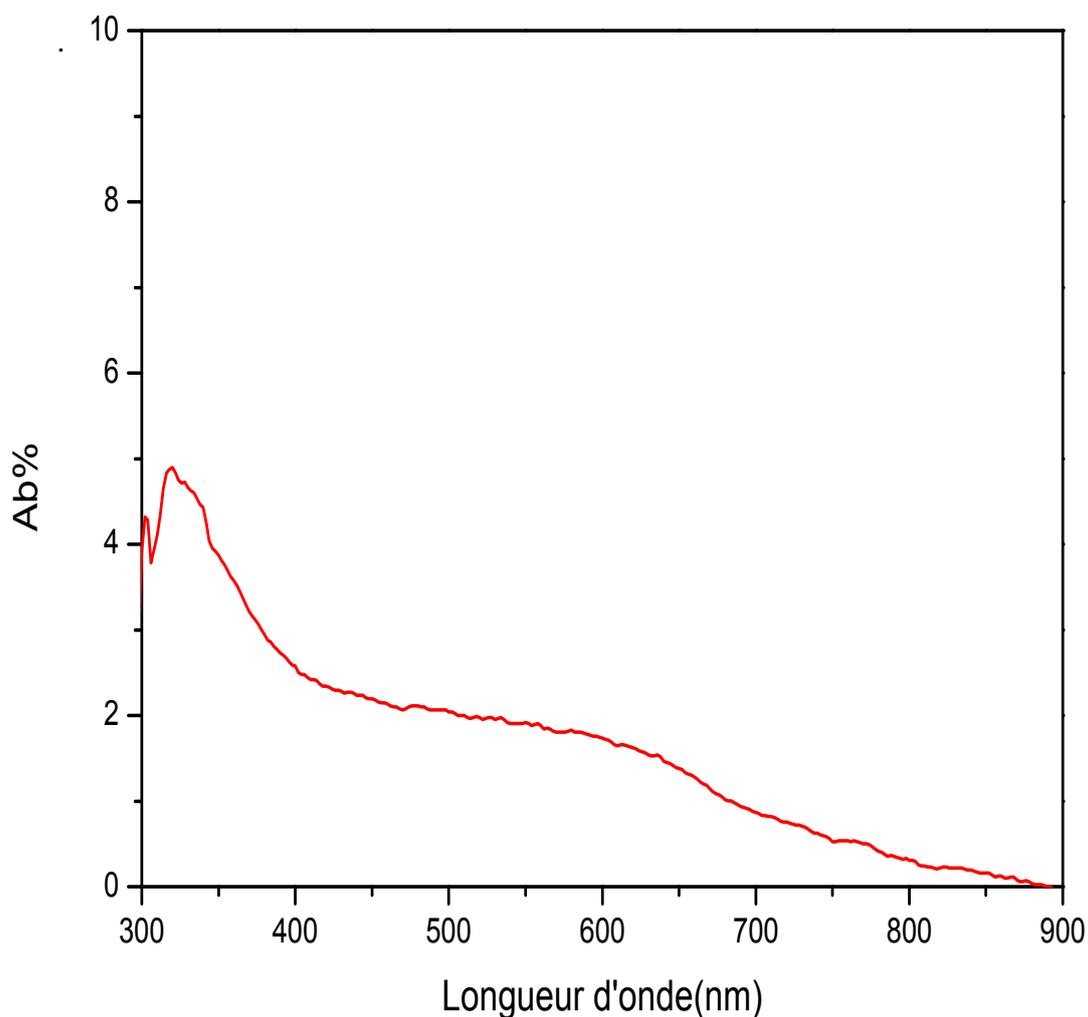
**Détermination du gap optique :**

**Fig.IV. 03 : l'énergie de gap du PMAP dopé avec FeCl<sub>2</sub> déterminée à température ambiante.**

Afin d'extrapoler ce gap optique, nous avons tracé la racine carrée de l'absorbance et la densité optique en fonction de l'énergie (**Fig.IV. 03**). On voit ici que le gap du PMAP dopé avec FeCl<sub>2</sub> tiré de ce graphe est de **3.55eV**.

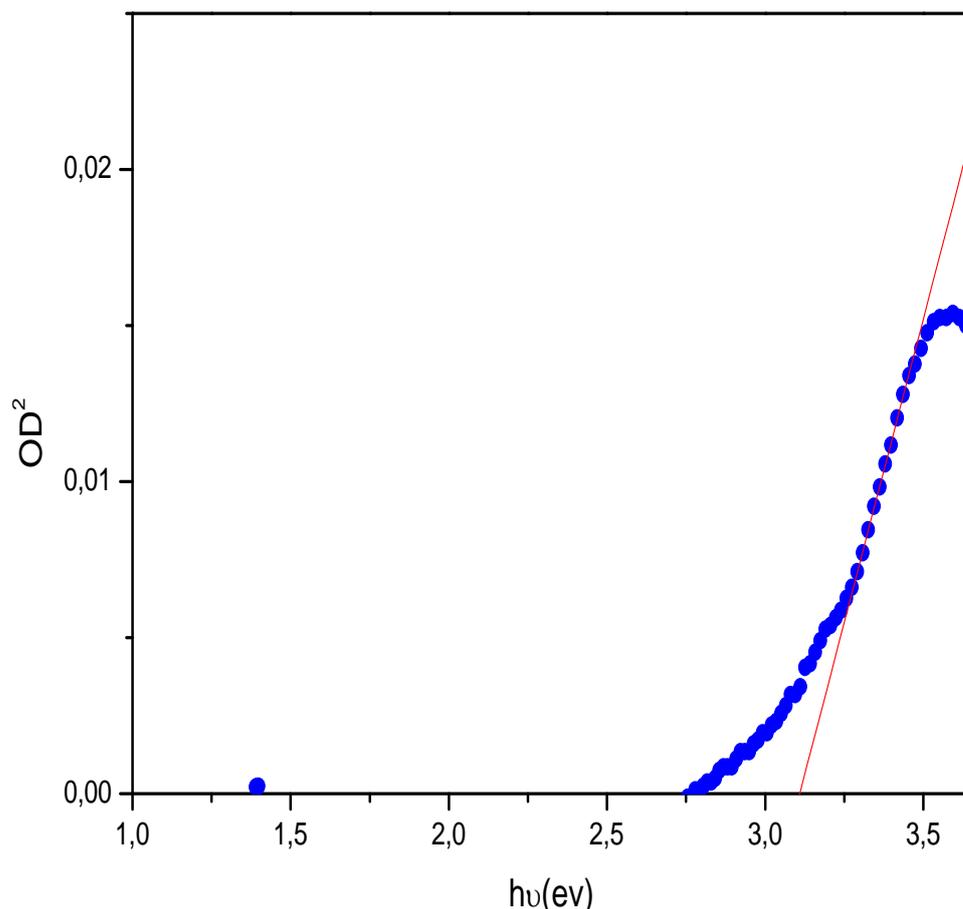
**IV.1.2.Dopage de PMAP avec (I<sub>2</sub>) :**

La forme dopée de la PMAP est obtenue par traitement de PMAP (0.05 g) avec 0.05g de I<sub>2</sub>) dans 25 ml d'une solution de cyclohexane sous agitation pendant 120min. après le précipité formé est filtré sous vide et, solubilisé dans le DMSO et analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre du poly(m-aminophénol) dopé par I<sub>2</sub> est présenté dans **la figure IV. 04**.



**Fig.IV. 04: Evolution de absorption en fonction de longueur d'onde PMAP dope avec I<sub>2</sub>**

Le spectre consiste en un seul pic d'absorption majeurs, cette pic à 322 nm est affecté à la transition  $\pi - \pi^*$  du anneaux phényle qui est liée à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phényle dans la chaîne polymère. le conjugaison étendue de  $\pi$  orbitale est dit être responsable pour la conductivité qui nécessite la coplanarité des atomes impliqué dans la délocalisation  $\pi$ -électron .

**Détermination du gap optique :**

**Fig.IV. 05: l'énergie de gap de PMAP dopé avec I2 déterminée à température ambiante.**

L'énergie de gap tiré du graphe de la figure IV.4 montre que le PMAP dopé avec I2 a un gap optique de 3.1eV

**Conclusion :**

l'étude de l'évolution du gap optique du poly( *m*-aminophénol ) synthétisé montre que le polymère avait un gap de 2,68 , puis il passe à 3,55 lors d'un dopage par un réducteur le  $FeCl_2$ , ensuite le gap diminue suite au dopage par un oxydant l'iode de 3.1 l'étude des propriétés optiques et la détermination des gaps optiques des différents polymères dopés nous donne une idée sur le comportement redox du poly( *m*-aminophénol ) .

## **Conclusion générale**

Cette étude étant destinée à la sélection de polymères pour une application en tant que matières actives dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

Au sein de ce travail nous avons synthétisés le poly(m-aminophénol) par voie chimique par oxydation avec le persulfate d'ammonium. Le polymère obtenu se présente sous forme de poudre noire, soluble dans le DMSO avec un rendement de 44.49%. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible ) dans la caractérisation de ce matériau nous à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature.

La caractérisation par DRX nous à permet d'identifier la structure amorphe du polymère.

La spectroscopie d'absorption UV-visible nous a également permis d'étudier les transitions électroniques dans les matériaux synthétisés ainsi que la détermination du gap optique.

La poly(m-aminophénol) synthétisé présente une énergie de gap déterminée par extrapolation de 2.68 eV alors que l'énergie de gap déterminée pour le poly(m-aminophénol) dopé avec un réducteur le  $\text{FeCl}_2$  est de 3.55eV, ensuite le gap diminue suite au dopage du polymère par un oxydant l'iode de 3.1 l'étude des propriétés optique et la détermination des gap optique des différents polymères dopés nous donne une idée sur le comportement redox du poly(m-aminophénol) .

## Résumé :

Le présent mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveau matériau dérivé de la polyaniline. Ce matériau possède dans sa structure des groupes hydroxyles afin de remédier à des problèmes de solubilité que présentent la polyaniline et ces dérivés, sans pour autant modifier de façon significative la structure de la polyaniline. Le poly(m-aminophénol) est synthétisé par oxydation avec le persulfate d'ammonium. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible et DRX) dans la caractérisation de ce matériau nous ont donné des résultats en accord avec ceux obtenus dans la littérature.

L'étude des propriétés optiques et la détermination des gaps optiques des différents polymères dopés nous donne une idée sur le comportement redox du poly(m-aminophénol). Le gap optique du polymère synthétisé augmente avec le dopant réducteur (3,55eV), et diminue avec le dopant oxydant (3,1eV).

**Mots clés:** poly(m-aminophénol), dopage ; gap optique

## Abstract :

This thesis deals with the synthesis and characterization of new material derived from polyaniline. This material has in its structure hydroxyl groups in order to overcome solubility problems that polyaniline and these derivatives present, without significantly modifying the structure of the polyaniline. poly (m-aminophenol) is synthesized by oxidation with ammonium persulfate. The analysis methods used (IR, UV-Visible and DRX) in the characterization of this material give us results in agreement with those obtained in the literature.

The study of the optical properties and the determination of the optical gap of the various doped polymers gives us an idea about the redox behavior of poly (m-aminophenol). The optical gap of the synthesized polymer increases with the reducing dopant (3.55eV), and decreases with the oxidizing dopant (3.1eV).

**Key words:** poly (m-aminophenol), doping; optical gap

## ملخص :

تتناول هذه المذكرة كيفية الصناعة مع التحليل والتوصيف لمادة جديدة مشتقة من ( متعدد الألينيون أو البوليانيل **polyaniline**). حيث تحتوي هذه المادة على مجموعات هيدروكسيل من أجل التغلب على مشاكل الذوبان التي يحدثها البوليانيل وهذه المشتقات، دون تعديل البنية المرغوبة بشكل ملحوظ.

يتم صنع البولي أمينوفينول (**polym-aminophenol**) عن طريق الأكسدة مع كبريتات الأمونيوم، كما أن طرق التحليل المستخدمة (IR، UV-Visible و DRX) في توصيف هذه المادة تعطينا نتائج مماثلة تماما مع تلك التي تم الحصول عليها في الأدبيات.

إن دراسة الخواص البصرية وتقدير الفجوة البصرية لمختلف البوليمرات تعطينا فكرة عن سلوك الأكسدة للبولى أمينوفينول (**poly(m-aminophenol)**). كما تزداد الفجوة الضوئية للبوليمر المركب مع الإشابة بالمرجع (3.55eV)، وتتنقص مع الإشابة بالموكسد (3.1eV).

**الكلمات المفتاحية:** البولي أمينوفينول (**poly (m-aminophenol)**)، الإشابة؛ الفجوة البصرية.