

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



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

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. OULED MOHAMED Leila

M^{elle}. RABAH Fatima Zohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

Synthèse et Caractérisation d'un Nanocomposite Polythiophène /Oxyde de Cadmium

Soutenu le : 25/06/2019

Devant le jury:

M ^r . DEBDAB Mansour	Président	Pr à UNIV -Tiaret
M ^r . DAHO Bouabdelah	Examineur	MAA à UNIV -Tiaret
M ^r . BADAoui Mohamed	Promoteur	MCB à UNIV -Tiaret
M ^r . BOUHADJAR Larbi	Co- Promoteur	MCB à UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de graduation de chimie de la faculté de sciences de la matière, département de chimie à l'université Ibn Khaldoun - Tiaret.

En premier lieu j'aimerais bien remercier mon dieu de m'avoir donné la patience et le Courage pour réaliser ce travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur **Mr : BADAOUI**. De nous avoir proposé ce thème, de nous avoir encadrés, de nous avoir témoigné son soutien et sa confiance, de nous avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il nous a apportés, pour sa disponibilité et son rire communicatif, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ce mémoire. Grâce à vous nous avons beaucoup appris.

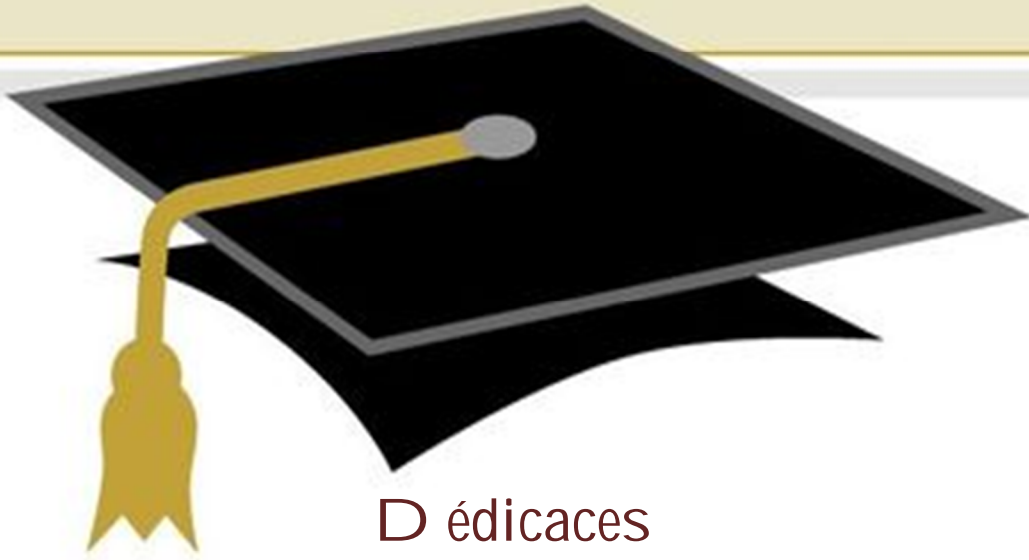
Nos vifs remerciements vont également à l'égard des membres du jury **Mr : DEBDEB, Mr : DAHO**, Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail.

Merci aussi à Monsieur **Mr : BOUHADJAR .Mr : MAHI. Mr : CHADLI**, Pour l'aide qu'elle nous a apporté lors de la préparation de nos échantillons.

Nos remerciements vont aux **Mr: A. LARBI, Mr: A. HADIDI, Mme: F.BABOU, Melle : N. SAHNOUNE, Melle : S.KOUADRIA, Melle : k. BENZERROUK** Techniciens du Laboratoire de graduation pour leur aide.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes Qui ont participé de près ou de loin À la réalisation de ce travail.





D édicaces

A mes parents.

A mon père qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire

Pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

*A ma mère qui ma toujours soutenu et encourager en reconnaissance
de tous les sacrifices pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie.*

*A me aimable sœur « lunda » Vous avez contribué à ma formation
depuis tout petit.*

*A mes aimables frère « Amar ,Nabil ,Salah » En témoignage de mon
amour fraternel et de mon attachement éternel.*

A tous mes chère amis de la promotion 2019 Chimie Organique.

*Merci pour votre gentillesse et tous les bons moments qu'on
a passé ensemble.*

A mes chers amis « Nour Elhouda , Nacira »

A tous ceux qui me sont chère.

Je dédie ce travail

L iela





Dédicace

A mes chers parents « Benyoub lalia et Amhamed », pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A ma chère sœur Amira.

A mes chers frères Nour el yakin et Mohamed takey Eddine.

A ma chère cousine chaymaà.

A mon cher cousin Abderrahmane.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire, que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible.

A mes chères amies et mes camarades: « Nour el Houda et Nacira».

A tous mes chères amies de la promotion 2019 Chimie Organique.

Merci pour votre gentillesse et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

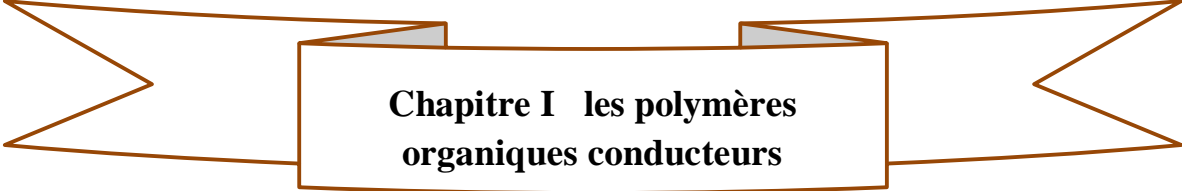
RABAH FATIMA ZOHRA





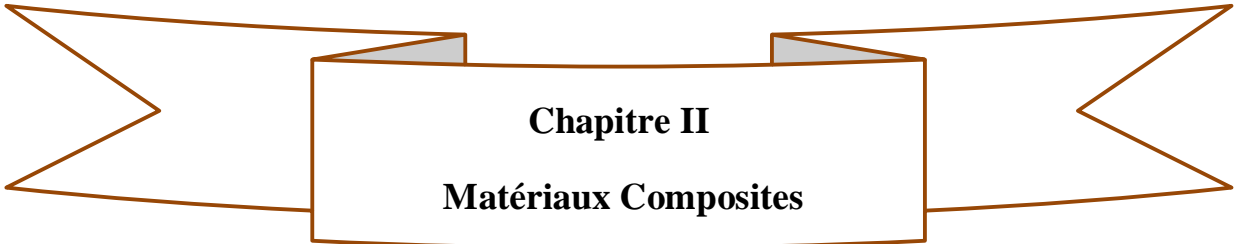
SOMMAIRE

1 ère partie : Etude Bibliographique



Chapitre I les polymères organiques conducteurs

I.1 Introduction	3
I.2 Définition	4
I.3 Types des polymères conducteurs	4
I.3.1 Polymères conducteurs ioniques.....	4
I.3.2 Polymères conducteurs électroniques	5
I.3.2.1 Polymères conducteurs extrinsèques	5
I.3.2.2 Polymères conducteurs intrinsèques.....	5
I.4 Intérêts des polymères conducteurs	5
I.5 Applications des polymères organiques conducteurs	5
I.6 Introduction a la chimie du polythiophène.....	7
I.6.1.stabilité et comportement des polymères conducteurs	7
I.6.2.Régiorégularité des polythiophènes	7
I.6.3 Méthodes des synthèses	9
I.6.3.1 Electropolymérisation	9
I.6.3.2 Polymérisation par voie oxydante	12
I.6.3.3 Polymérisation par couplage via un métal de transition.....	14
I.6.4 Applications des polythiophènes	16



Chapitre II
Matériaux Composites

- II.1 Introduction..... 17
- II.2 Définition 17
- II.3 Constituant des matériaux composites 18
 - II.3.1 La matrice 19
 - II.3.1.1 Les composites à matrices organiques (CMO)..... 20
 - II.3.1.2 Les composites a matrice minérale20
 - II.3.1.2.1 Les composites à matrice céramique (CMC) 20
 - II.3.1.2.2 Les composites à matrices métallique (CMM) 20
 - II.3.2 Les renforts..... 20
 - II.3.2.1 Géométrie des renforts 21
 - II.3.3 Charges et Additifs 22
 - II.3.4 L’interface 22
- II.4 Méthodes des Synthèses 22
 - II.4.1 L’extrusion 23
 - II.4.2 La synthèse chimique 24
- II.5 Application..... 24

2ème partie : Partie Expérimentale



Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	30
III.2 Les Précurseurs.....	30
III.2.1 Thiophène.....	30
III.2.2 Chlorure de fer (III)	31
III.2.3 Dichlorométhane.....	31
III.2.4 Oxyde de cadmium	32
III.3 Synthèse de Polythiophène.....	32
III.3.1 Distillation de Thiophène	32
III.4 Mode opératoire.....	33
III.5 Synthèses des nanocomposites PTH /CdO	35
III.6 Méthode de Caractérisation des nanocomposites.....	37
III.6.1 Spectroscopie FT-IR	37
III.7 La diffraction des rayons X.....	40



Liste des figures

Figure I-1	Conductivité électrique des différents matériaux	3
Figure I-2	Structures de polymères conjugués sous leurs formes neutres respectives.....	4
Figure I-3	Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	6
Figure 1-4	Principe de la batterie polyaniline développée par Bridge stone.....	6
Figure 1-5	Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.....	6
Figure I-6	Arrangements possibles au sein d'une triade.....	8
Figure I-7	Arrangement des chaînes de polythiophène a la surface de l'électrode.....	8
Figure I-8	Mécanisme par couplage radical-radical.....	10
Figure I-9	Mécanisme par couplage radical-monomère.....	10
Figure I-10	Mécanisme de synthèse électrochimiques.....	10
Figure I-11	Structure schématiques du polaron positif (a), bipolaron positif (b), deux polarons positifs(c) dans le poly thiophène.....	11
Figure I-12	Mécanisme possibles conduisant à des chaînes à régiorégularité contrôlée ou aléatoire (schéma d'après Amou et al.).....	13
Figure I-13	Exemples de monomère polymérisation via chlorure ferrique.....	14
Figure I-14	Mécanisme réactionnel proposé par McCullough d'une polymérisation contrôlée de poly (3-alkylthiophènes).....	15
Figure II-1	Schéma illustratif d'un composite.....	18
Figure II-2	Constituant d'un composites	19
Figure II-3	Types de matrice.....	19

Figure II-4	Types de renfort.....	21
Figure II-5	Les structures géométriques des composites :(a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particule.....	22
Figure II-6	Schéma simplifié d'une extrudeuse monovis.....	24
Figure II-7	Matériaux composite dans les avions.....	24
Figure II-8	Matériaux composites dans la structure d'une voiture.....	25
Figure II-9	Organe humain en composite.....	26
Figure II-10	Une carte de circuit imprimé électronique.....	27
Figure II-11	Raquettes de badminton carlton.....	28
Figure III-1	Distillation de thiophène.....	33
Figure III-2	Présentation du protocole de la synthèse Polythiophène.....	34
Figure III-3	Mécanisme de polymérisation du thiophène	35
Figure III-4	Présentation du protocole de la synthèse du composite.....	36
Figure III-5	Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR	37
Figure III-6	Les spectres IR de CdO, Pth, nanocomposites (5%,10%).....	38
Figure III-7	Les spectres IR du nanocomposites (15%,20%,30%,40%).....	39
Figure III-8	Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans Le Montage de Bragg-Brentano.....	41
Figure III-9	Spectre DRX de CdO, Pth.....	41
Figure III-10	Spectre DRX du nanocomposites (5%,10%,15%,20%,30%).....	42
Figure III-11	Superposé des spectres DRX de CdO, Pth, nanocomposites (5%,10%,15%, 20%,30% ,40%)	43



Liste des tableaux

Tableau III-1	Propriétés physico-chimiques du Thiophène.....	29
Tableau III-2	Propriétés physico-chimiques du chlorure de fer (III).....	30
Tableau III-3	Propriétés physico-chimiques du Dichlorométhane.....	30
Tableau III-4	Propriétés physico-chimiques du oxyde cadmium	31
Tableau III-5	Représentes les conditions opératoires.....	33
Tableau III-6	Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux obtenus.....	38
Tableau III-7	Valeurs de la taille des particules du défèrent produit synthétises.....	41



Liste des abréviations

CdO : Oxyde cadmium.

DRX : diffraction des rayons X.

FeCl₃ : Chlorure de fer (III).

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

KBr : Bromure de potassium.

m: masse d'adsorbant en gramme.

PTH : Polythiophène.

DRX : Diffraction des Rayon X.

DRS :

X% : taux de charge de CdO (5% ,10%,15, 20,30,40).

T% : transmittance.

λ : longueur d'onde.

σ : nombre d'onde.

OLED : diode électroluminescente organique.

Introduction générale

À la fin des années 1970, les polymères ont été annoncés et occupent une place très importante dans notre vie quotidienne. Il en existe de nombreuses formes, allant des bouteilles en polyéthylène (PE) aux tuyaux en plastique et aux textiles industriels (par exemple, l'élastine pour les vêtements de sport ou le kevlar). Matériaux composites, etc. Le squelette de polymères ordinaires est constitué de simples liaisons. Par conséquent, il est connu qu'ils ont de très bons isolants électriques (10^{-13} et 10^{-16} S • m⁻¹) et sont particulièrement utilisés pour cette propriété dans différentes applications. (Câbles isolés, tables, armoires ...). Outre ces polymères courants, il existe une catégorie de polymères moins connue mais tout aussi importante: les polymères sont liés les uns aux autres. Les polymères sont associés à une classe spécifique de matériaux polymères. Les premiers polymères sont riches en doubles liaisons et en cycles aromatiques. Cette propriété a pour effet de rendre la température électronique plus ou moins importante en fonction de la nature du polymère. Les propriétés des polymères peuvent ensuite être combinées à la conductivité électrique, ce qui est utile dans des domaines tels que la protection des circuits antistatiques, la protection contre la corrosion, le traitement des matières plastiques et la production de nouveaux capteurs ou de la fabrication de matériaux. , Plastiques, Éléments chauffants [1], Parmi ces polymères:

Le polythiophène (PT) a été identifié comme l'un des polymères prometteurs à conjugaison π du fait de sa grande stabilité de et de la modification facile de sa structure, ainsi que de ses propriétés optiques et électrochimiques contrôlables. Tels que la fusion, la conductivité électrique, la mobilité, etc [2].

De nouvelles stratégies créatives pour la conception et le développement de nouveaux polythiophènes ont conduit à la création de nouveaux matériaux intéressants et à l'amélioration des performances de certains dispositifs. La capacité des concepteurs moléculaires à commencer à comprendre comment contrôler la structure, les propriétés et la fonction du polyéthylène lors de la synthèse du polyéthylène reste un problème critique dans le développement de nouveaux matériaux avancés [3].

Pour la synthèse de nouveaux matériaux, nous avons créé des matériaux composites qui sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant

et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent [4].

L'objectif de nos travaux est de synthétiser et caractériser les matériaux nanocomposites de l'oxyde de cadmium. Notre travail est divisé en trois chapitres :

- le premier chapitre est une synthèse bibliographique du polymère conducteur décrit (définition, méthodes d'application, application).
- Le deuxième chapitre est consacré aux concepts de base des matériaux composites (définition, composition, application, etc.)
- Le troisième chapitre est une étude expérimentale présente une procédure pour préparer un nanocomposites à différents taux de charge. et caractérisation telles que DRX et IR .

Enfin, nous avons terminé nos travaux par une conclusion et une perspective générale.

I-1 Introduction

À travers son Histoire, l'homme a toujours utilisé les macromolécules, principalement sous leur forme naturelle, tels que le bois, les peaux et les fibres textiles. La rareté et le coût élevé de certains d'entre eux ont ouvert la porte au développement de nouveaux matériaux de remplacement. C'est ainsi que les 19^{ème} et 20^{ème} siècles ont vu l'émergence de nouveaux polymères naturels et synthétiques. Ces derniers étaient connus pour être des matériaux isolants. Cette vision changea en 1977 avec les travaux d'Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Ieki shirakawa et leurs collaborateurs [5], dans la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymère conducteur » [6] qui est ty/LKMdécouvert par shirakawa lorsque il démontré que le poly acétylène devenait conducteur, affichant un saut de conductivité de 10^{-9} à 10^3 S/cm, lors de l'oxydation ou de la réduction des liens insaturés du squelette du polymère. Cette découverte majeure a été récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000 et a marqué le début de l'ère des « métaux synthétiques ». Depuis, plusieurs polymères conjugués ont été développés et investigués. Dans certaines conditions, ces derniers présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux (**Figure I-1**). [5]

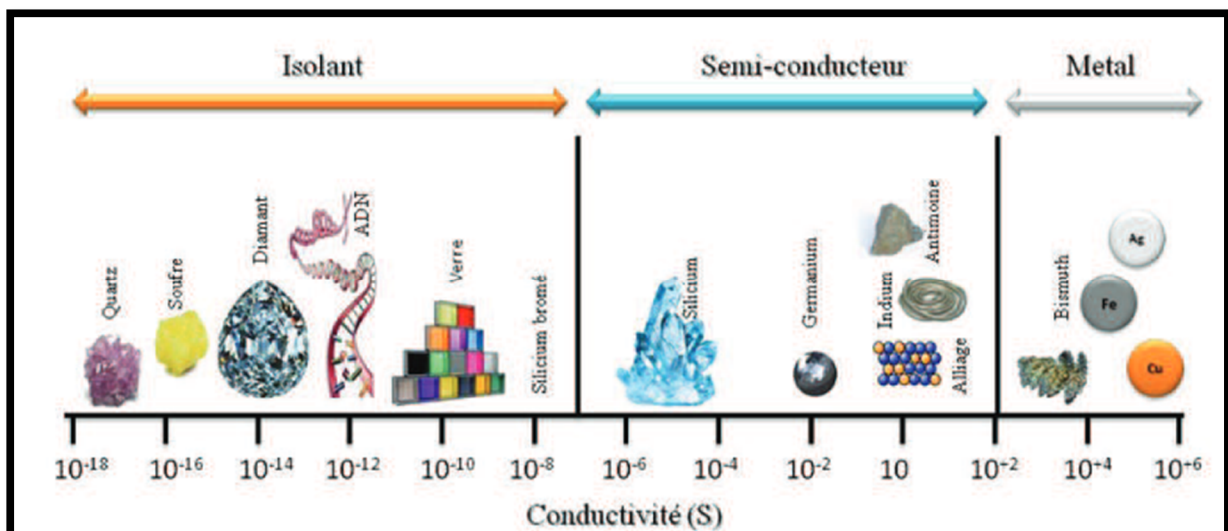


Figure I-1 : Conductivité électrique des différents matériaux.

I-2 Définition

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [7]. Un système π conjugué se traduit par alternance des liaisons simples et doubles dans l'épine dorsale et un lien délocalisé π - structure électronique [8]. Ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques [7].

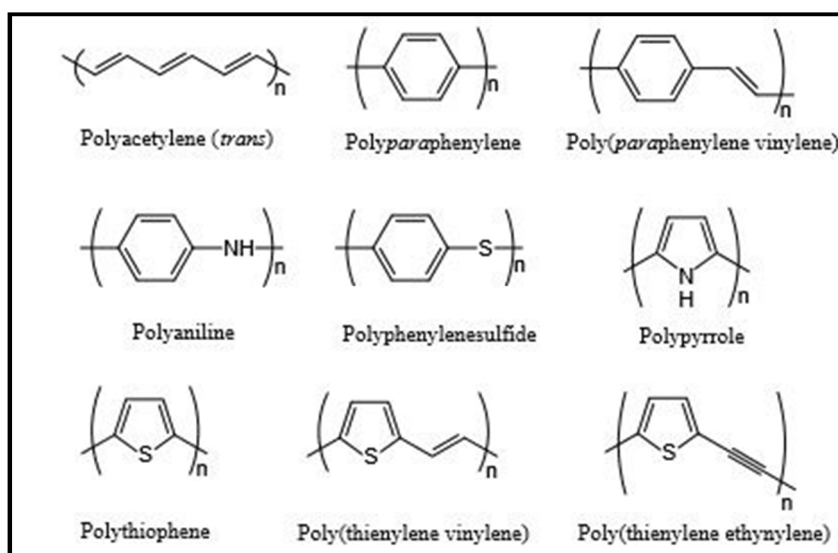


Figure I-2 : Structures de polymères conjugués sous leurs formes neutres respectives.

I-3 Types des polymères conducteurs

Suivant la nature de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

I-3-1 Polymères conducteurs ioniques

Sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge.

Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [9].

I-3-2 Polymères conducteurs électroniques

- **Polymères conducteurs extrinsèques** : ce sont des systèmes composites à base de polymères isolants contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, etc.). Les valeurs des conductivités, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S.cm^{-1} .
- **Polymères conducteurs intrinsèques** : se caractérisent par la présence d'un système π -conjugué sur leur chaîne principale. La présence de liaisons doubles et simples alternées, le recouvrement des orbitales π , zones ou la probabilité de trouver un électron dans le plan de la chaîne n'est pas nulle, entraîne la formation d'un super orbital où les charges peuvent circuler et assurer ainsi la conductivité intra chaînes. Mais le polymère seul n'est pas pour autant conducteur, en effet, la conductivité n'apparaît qu'à l'introduction de « dopants », des espèces chimiques liées au polymère induisant un excédent de charge sur la chaîne, assurant ainsi la conductivité inter chaînes [10].

I-4 Intérêts des polymères conducteurs

Le succès des polymères conducteurs dépend de considérations économiques évidentes: leur cout par rapport à celui des charges minérales et des performances supplémentaires qu'ils confèrent aux matériaux chargés :

- ❖ Meilleures propriétés mécaniques par compatibilité de mélanges de polymères.
- ❖ Meilleures performances d'absorption aux gammes de fréquence élevées [11].

C'est dans le secteur des composants électrique que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur faible cout en fait de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) [12].

I-5 Applications des polymères organiques conducteurs

- Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) [13-14].
- Optique non linéaire, transistors organiques.
- Afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes) [15].

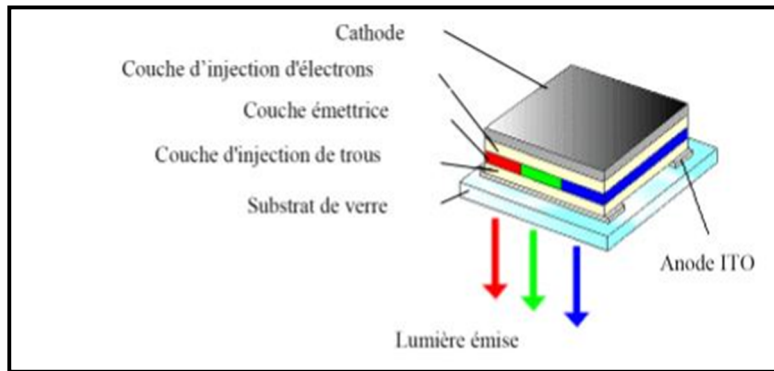


Figure I-3 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.

- Applications dans les générateurs électrochimiques : pour le stockage d'énergie des Batteries et piles au lithium sont commercialisées [16].

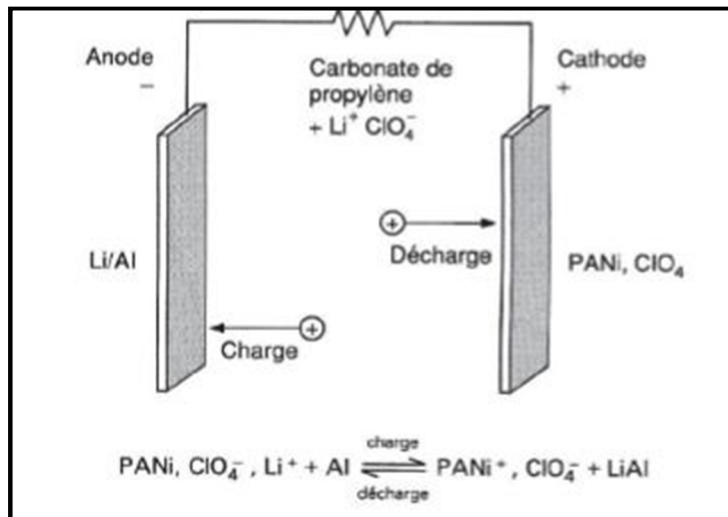


Figure I-4 : Principe de la batterie polyaniline développée par Bridge stone.

- Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) [17].
 - Protection contre la corrosion [18].

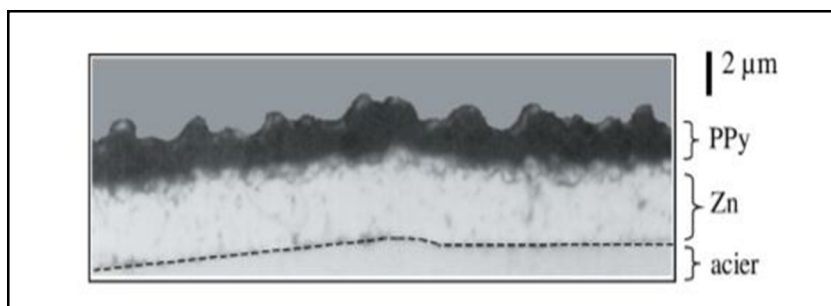


Figure 1-5: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.

I-6 INTRODUCTION À LA CHIMIE DU POLYTHIOPHÈNE

La synthèse de polythiophènes a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature. Malgré leur diversité, ces méthodes ne permettent pas d'accéder directement à des polyélectrolytes possédant un squelette conjugué thiophène. Pour obtenir ce type de polymère, il est nécessaire de synthétiser au cours d'une première étape un polythiophène porteur de groupements ester, soluble en milieu organique et dans une deuxième étape d'effectuer l'hydrolyse de ces fonctions portées par les groupements latéraux.

Ce passage par un intermédiaire soluble en solvant organique présente un avantage indéniable. En effet, il permet de caractériser les échantillons à partir de l'ensemble des techniques de caractérisation (GPC, RMN...) couramment utilisées pour les polymères organo-solubles. Avant d'aborder les différentes méthodes de synthèse à proprement parler, il est indispensable de définir un paramètre souvent évoqué dans la littérature : la régiorégularité. En effet, celle-ci joue un rôle tant au niveau de la différenciation des synthèses de polymères conjugués qu'au niveau des propriétés physicochimiques des chaînes [19].

I-6-1 Stabilité et comportement des polymères conducteurs

Les polythiophènes sont thermodynamiquement stables [20-21]. Ils sont plus stables en présence d'oxygène et d'humidité que leur homologue polypyrrole [22]. Leurs usages dans les batteries rechargeables, les films électrochromiques et les appareils électroniques ont été démontrés [22-23].

I-6-2 Régiorégularité des polythiophènes

La régiorégularité est le taux d'enchaînement régulier de motifs monomères asymétriques le long de la chaîne polymère. Elle permet une bonne organisation des chaînes polymères entre elles qui se traduit par un π stacking et l'obtention d'une structuration lamellaire du polymère favorisant le transport de charge. Le taux de régiorégularité constitue le paramètre caractéristique des chaînes formées. Deux monomères peuvent s'enchaîner de trois manières différentes. L'enchaînement tête-queue (TQ) résulte d'un couplage entre les positions 2 et 5' de deux monomères successifs. Les enchaînements tête-tête (TT) et queue queue (QQ) sont issus de couplages entre les positions 2 et 2' et 5 et 5'

respectivement. La régiorégularité de la chaîne est définie à partir des enchaînements possibles de trois monomères successifs. Il existe statistiquement quatre différents arrangements possibles au sein d'une triade.

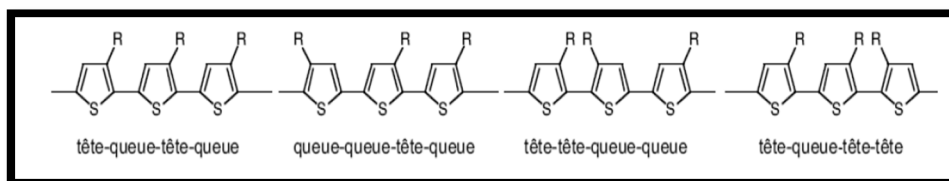


Figure I-6: Arrangements possibles au sein d'une triade.

La régiorégularité des chaînes a une influence directe sur la délocalisation des électrons π . Celle-ci est maximale lorsque tous les motifs monomères sont en conformation planaire. L'introduction de groupements latéraux génère une répulsion stérique entre eux et une rotation des unités répétitives le long de la chaîne. La planéité de la macromolécule est considérée comme maximale si l'enchaînement TQTQ prédomine. En première approximation, une maîtrise de la régiorégularité TQTQ des chaînes est donc essentielle pour maximiser les propriétés électroniques des polythiophènes. Toutefois, une plus grande conjugaison présente un inconvénient non négligeable. En effet, plus la délocalisation n'est importante, plus la polarisabilité des chaînes augmentent.

Dans le cas où la répulsion stérique due au groupement latéral est trop faible, les chaînes s'agrègent. Afin d'aboutir à des chaînes moléculairement dispersées possédant des caractéristiques satisfaisantes, il est nécessaire de trouver un compromis entre la taille du groupement latéral, la régiorégularité des chaînes et la délocalisation des électrons π . La (Figure I-7) représente l'arrangement des chaînes de polythiophènes à la surface de l'électrode [24].

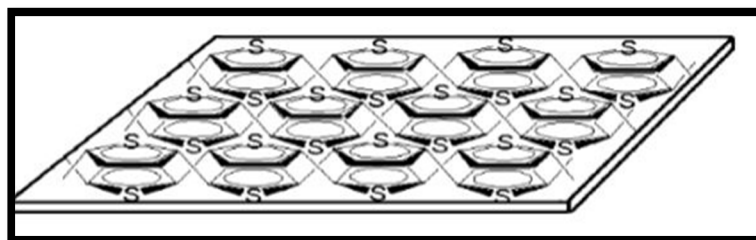


Figure I-7 : Arrangement des chaînes de polythiophène à la surface de l'électrode.

Les propriétés physiques (c'est à dire : conductivité, stabilité... etc) dépendent de la nature et de la régiorégularité des polymères. Il a été démontré que le degré de régiorégularité a une influence sur la conformation, la longueur de la conjugaison, la cristallinité et les propriétés des porteurs de charge. Siringhaus et al ont également démontré que le degré de régiorégularité et la masse molaire ont un impact majeur sur l'organisation des chaînes de polymères (lorsque ceux-ci sont préparés par spin coating). Par exemple, lorsque l'on a une bonne régiorégularité (~ 96% de liaison T-Q) et une masse moléculaire élevée, le poly (3hexylthiophène produit des cristallites dans lesquelles les chaînes ont une direction d'empilement π parallèle au plan du film. Ce qui est le contraire dans le cas des faibles masses moléculaires et faible régiorégularité (~81 % T-Q), où le poly (3hexylthiophène forme de petites cristallites avec un empilement π perpendiculaire au plan du film [25].

I-6-3 Méthodes des synthèses

Trois voies de synthèse sont généralement utilisées des polythiophènes :

- L'électropolymérisation
- La polymérisation par voie oxydante
- La polymérisation par couplage

I-6-3-1 Electropolymérisation

1- Mécanisme d'électropolymérisation

Dans une polymérisation électrochimique, le monomère, dissous dans un solvant approprié contenant le sel dopant est oxydé à la surface de l'électrode par application d'un potentiel anodique (d'oxydation). Le choix du solvant et de l'électrolyte (sel dopant) est d'une importance capitale car ils doivent être stables au potentiel d'oxydation du monomère et produire un milieu ionique conducteur. Deux mécanismes possibles sont proposés pour l'électropolymérisation oxydative des composés hétérocycliques à 5 atomes : Le couplage radical- radical et le couplage radical- monomère [26].

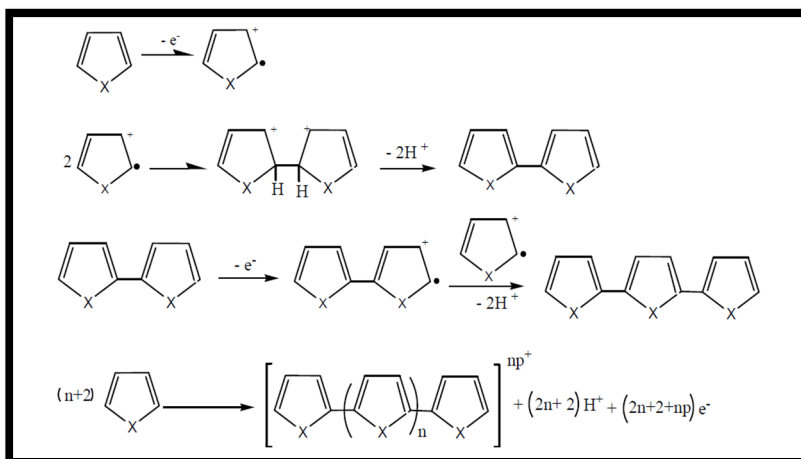


Figure I-8: Mécanisme par couplage radical-radical.

!

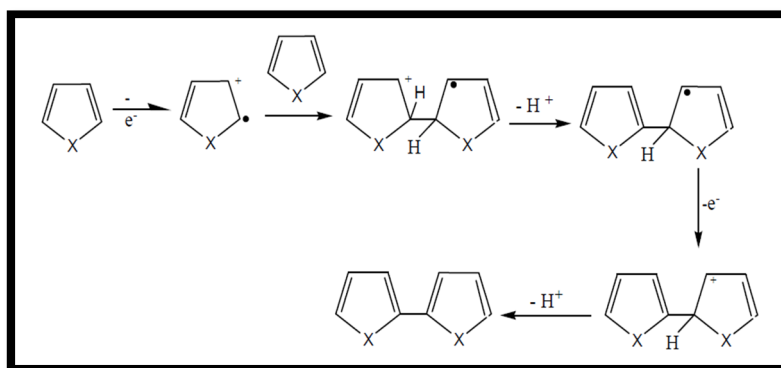


Figure I-9: Mécanisme par couplage radical-monomère.

le mécanisme final suivant pour la synthèse électrochimique du polythiophène

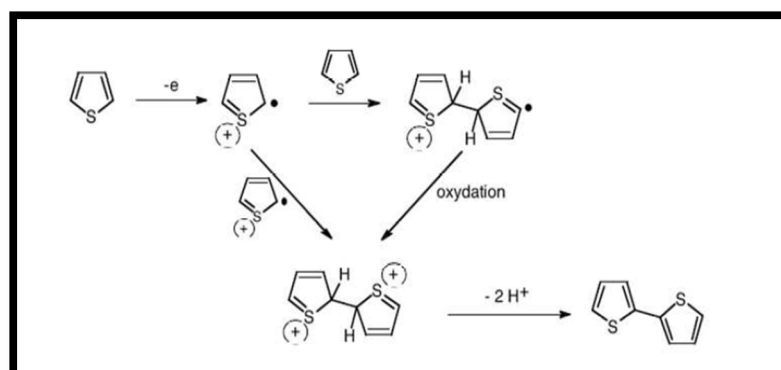


Figure I-10: Mécanisme de synthèse électrochimique.

2- Dopage du polymère

Comme mentionné précédemment, le polymère conducteur à son état initial peut être semi-conducteur ou isolant. Pour le rendre conducteur, on procède à un dopage par un accepteur ou un donneur d'électron. Dans le cas d'accepteur d'électron, plusieurs électrons sont enlevés de la chaîne polymère. Lorsque la longueur de la chaîne du polymère est importante, les changements géométriques allant de l'état neutre à l'état ionique (monovalent ou divalent) sont limités à quelques cycles. La charge positive $+e$ et le spin $\frac{1}{2}$ sont localisés sur quelques cycles avec un changement de géométrie. Cette espèce ainsi formée est appelée polaron positif et correspond au radical cation [27] (**Figure I-11**).

Le changement de géométrie et le transfert de charge sont dus aux interactions électron-trou. Lorsqu'un autre électron est enlevé au polaron positif, on obtient une charge $+2e$ localisée sur plusieurs cycles. L'espèce ainsi formée est appelée bipolaron positif (possède une charge $+2e$, le spin 0) et porte l'acronyme bication. Si le bipolaron est instable, il va conduire à la formation de deux polarons. Dans le cas du dopage par un donneur d'électron, le polaron négatif et le bipolaron négatif sont formés [24].

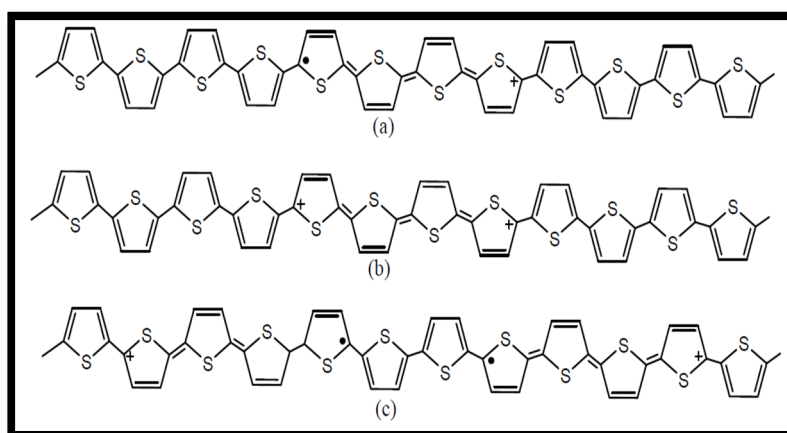


Figure I-11: Structure schématiques du polaron positif (a), bipolaron positif (b), deux Polarons positifs(c) dans le poly thiophène.

I-6-3-2 Polymérisation par voie oxydante

La polymérisation par voie oxydante a été décrite pour la première fois par Yoshino et Sugimoto et al [28-29]. Depuis, elle a été largement reprise et développée. Le concept en est relativement simple. Il consiste en une réaction chimique entre le monomère et un acide de Lewis. La plupart du temps, l'acide de Lewis considéré est le chlorure ferrique FeCl_3 mais d'autres réactifs sont également efficaces comme le chlorure de molybdène MoCl_5 , le chlorure de ruthénium RuCl_3 , le perchlorate de fer $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ou l'acétylacétonate de vanadium ($\text{VO}(\text{acac})_2$) [30] par exemple.

Cette voie de synthèse présente toutefois deux inconvénients : un faible taux de régiorégularité et l'absence de contrôle des masses molaires. Le premier de ces paramètres a fait l'objet de nombreuses études afin d'optimiser les conditions opératoires et aboutir à des chaînes présentant des taux d'enchaînements TQTQ plus élevé. En 1994, Andersson et al [31]. Ont observé que plus l'addition du chlorure ferrique sur des monomères de type thiophène d'octyle phényle est lente, plus les chaînes présentent un enchaînement TQ. De même en ajustant le rapport entre le catalyseur et le monomère, la régiorégularité est également augmentée dans le cadre de la polymérisation du thiophène

de 3-dodécyle [32]. Enfin, lorsque la température de réaction est fortement abaissée [33] (de 20 à -45°C), la régiorégularité TQ des chaînes de poly (3-hexylthiophène) est améliorée (de 68 à 76%). À partir des travaux de Leclerc et al [34]. Sur des thiophènes d'alkyle, Amou et al [29] Ont également mis en évidence plusieurs couplages au cours de la polymérisation. Ceux-ci sont induits par les conditions opératoires et conduisent à des chaînes qui sont soit alternées soit à régiorégularité contrôlée.

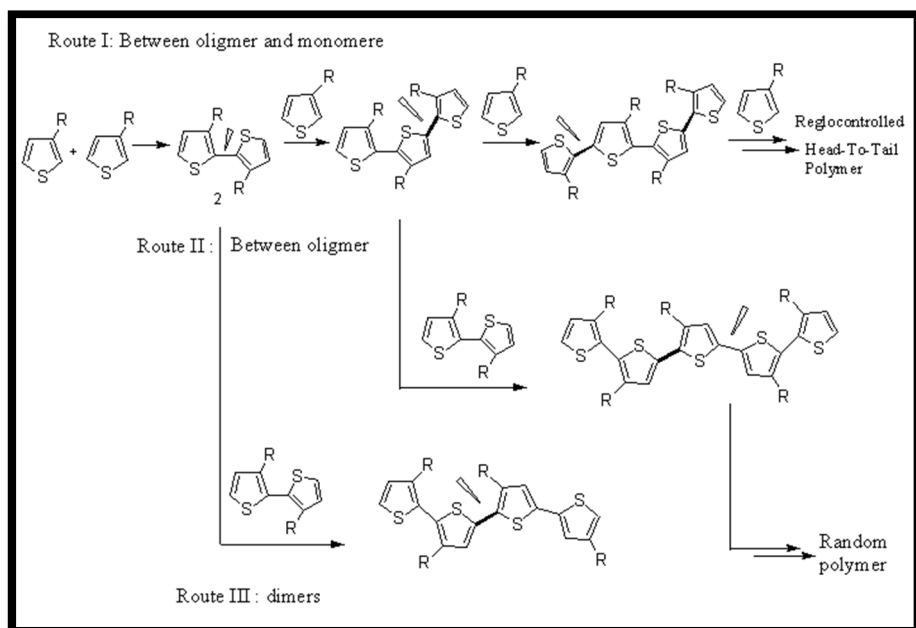


Figure I-12: Mécanisme possibles conduisant à des chaînes à régiorégularité contrôlée ou Aléatoire (schéma d'après Amou et al).

Outre la maîtrise des paramètres réactionnels, il est également envisageable de synthétiser un oligomère présentant des enchaînements spécifiques [35]. La polymérisation de ce dernier conduit à un polymère dont la régiorégularité est directement liée à celle de l'oligomère précurseur. Malgré le nombre important d'études réalisées sur la polymérisation par voie oxydante, le mécanisme exact des réactions mises en jeu n'est pas encore parfaitement défini de même que les conditions expérimentales permettant un contrôle des masses molaires [36- 31-37]. Dans la littérature, il est généralement admis que la réaction a lieu à la surface des grains de chlorure ferrique FeCl_3 . L'encombrement stérique et la nature chimique du monomère ont donc nécessairement une influence sur cette interaction en phase hétérogène. De ce fait, il est difficile de définir des conditions opératoires identiques pour l'ensemble des monomères de type thiophène. Ces dernières doivent être systématiquement optimisées pour chaque monomère étudié. Malgré la difficulté de contrôler la régiorégularité et la masse molaire des chaînes, la polymérisation par voie oxydante reste largement utilisée car elle est relativement simple à mettre en œuvre. De plus, la réaction est applicable à plusieurs types de monomères à base thiophène et notamment au thiophène porteur de fonctions esters directement utilisables dans le cadre de notre étude [38].

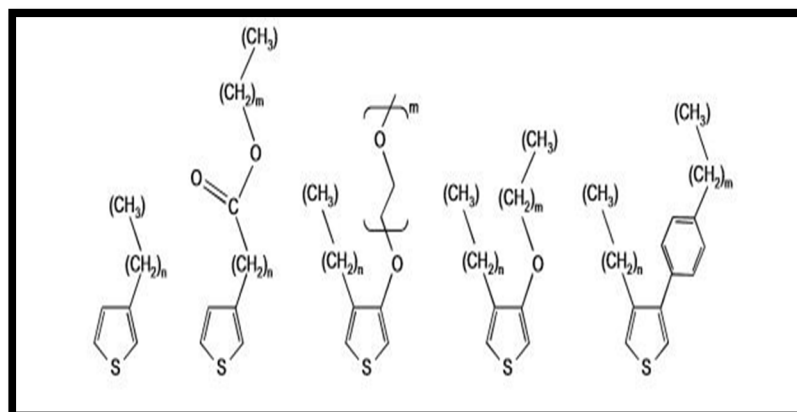


Figure I-13: Exemples de monomère polymérisation via chlorure ferrique.

I-6-3-3 Polymérisation par couplage via un métal de transition

Pour parvenir à des chaînes présentant exclusivement un enchaînement TQTQ, différentes méthodes de synthèse ont été mises au point. L'idée principale est de synthétiser un monomère asymétrique pour lequel la réactivité des sites diffère. Dès le début des années 1990, l'utilisation d'halogènes pour fonctionnaliser les monomères a été largement développée [39-40-41-42]. Cette méthode permet l'obtention de chaînes 100% régiorégulières TQ. L'activation du monomère doit être effectuée à très basse température (entre -40 et -80°C) pour n'aboutir qu'à un seul type de monomère substitué par un halogène (en position 2) et un organo-magnésien (en position 5). La polymérisation a lieu par ajout de catalyseur à température ambiante. Les conditions opératoires sont donc sévères. De plus, bien que la régiorégularité des chaînes soit améliorée, les produits synthétisés par cette méthode présentent une grande polydispersité. Une étape de fractionnement est donc indispensable comme dans le cas d'une synthèse par voie oxydante [19]. Une voie prometteuse a été ouverte à partir de travaux de Loewe sur la synthèse des poly (3-alkylthiophènes) [43]. Dans cette approche, la stratégie de synthèse consiste à faire réagir un catalyseur à base de nickel ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) avec un monomère thiophène substitué en position 2 et 5 par un halogène et un organomagnésien respectivement via un couplage de Kumada. L'élément mécanistique essentiel de ce type de réaction est la création d'une paire non diffusible composée de la chaîne en croissance et du catalyseur $\text{Ni}(0)$. La croissance de la chaîne se fait alors par ajout d'un monomère à chaque cycle [19].

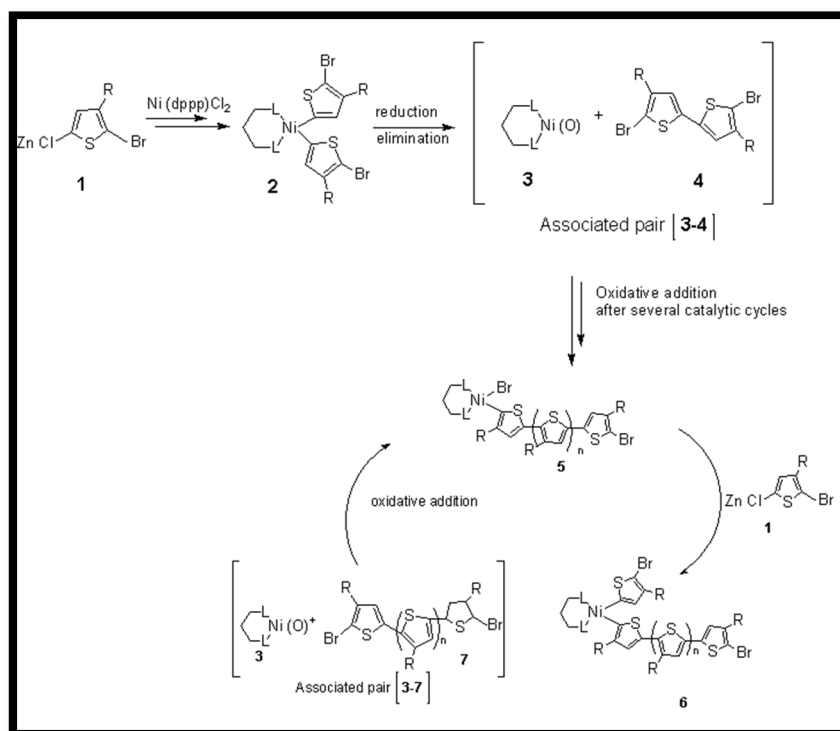


Figure 1-14: Mécanisme réactionnel proposé par McCullough d'une polymérisation contrôlée De poly (3-alkylthiophènes).

Les études cinétiques de telles réactions de polymérisation ont conduit parallèlement Yokoyama et al [44]. Et Sheina et al [45]. À la conclusion que cette polymérisation est contrôlée. En effet, la masse finale des chaînes est directement liée au rapport molaire entre les monomères et le catalyseur. De plus, la polydispersité des échantillons reste faible (de l'ordre de 1.2) quelles que soient les masses des chaînes obtenues. Par cette méthode, il devient donc possible de synthétiser des poly (3-alkylthiophènes) à masse et à régiorégularité contrôlée. Cette voie est d'autant plus intéressante que les conditions réactionnelles sont peu exigeantes. En effet, la synthèse du monomère activé est faite à 0°C tandis que la polymérisation a lieu directement à température ambiante. A priori, cette stratégie de synthèse peut s'appliquer à d'autres substituant des thiophènes que les chaînes alkyles. Par la suite, nous vérifierons qu'elle est également applicable à des monomères présentant des fonctions ester sur la chaîne latérale [19].

I-6-4 Applications des polythiophènes

Le polythiophène et ses dérivés obtenus par oxydation chimique ou électrochimique du monomère ont fait ces dernières années l'objet d'un grand nombre d'études de par leurs potentielles applications : dans les capteurs et biocapteurs, en électrochimie [46] et dans les cellules photovoltaïques[47-48], pour le stockage d'énergie, les transistors à effet de champs, les diodes électroluminescentes [49-48-50] (on peut émettre de la lumière en appliquant une tension électrique à une fine couche d'un polymère conducteur), pour les capteurs de gaz [51]. Cette découverte a permis la mise au point d'écrans ultraplats, tels que les écrans utilisant des OLED (organic light emitting diode), des panneaux solaires ou des amplificateurs optiques et les protections de revêtements, les applications de stockage de mémoire [47-48-52-53-50-54-55]. Ces polythiophènes présentent plusieurs avantages : faible coût de fabrication, flexibilité de leurs structures et peuvent ainsi substituer la technique traditionnelle utilisant le silicium[56-57-58]. Ces polymères conjugués peuvent passer répétitivement de l'état isolant à l'état conducteur avec un fort contraste en couleur.

Ce sont ainsi des matériaux électrochromiques dans la technologie d'outils électrochromiques [59]. En général, on peut considérer deux catégories d'applications pour les polymères conducteurs : Les applications statiques et les applications dynamiques. Les applications statiques sont basées sur la conductivité électrique intrinsèque des matériaux, combinée avec la facilité de traitement et les propriétés communes aux polymères. Les applications dynamiques utilisent les modifications des propriétés optiques (photo et électroluminescence, susceptibilité non-linéaire) et de conduction dues soit à l'application de potentiels électriques, soit à des stimuli environnementaux. Comme application statique, nous avons le poly (3,4-éthylènedioxythiophène)poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) employé de manière extensive comme revêtement antistatique (comme matériau d'emballage pour composants électronique). Le PEDOT peut aussi être employé en application dynamique lorsqu'un potentiel est appliqué au film de polymère. Dans ce cas, les propriétés électrochimiques du PEDOT sont utilisées pour produire des miroirs pouvant devenir opaques ou réfléchissants lors de l'application respective d'un courant électrique [24]. Pour l'application des polythiophènes dans les transistors, les porteurs de charges doivent présenter une grande mobilité, un rapport de courant entrant/sortant élevé et une grande stabilité à long terme [56]. L'intérêt particulier des polythiophènes réside dans la possibilité de les fonctionnaliser en position 3 et 4 du cycle thiophène par un autre groupement fonctionnel, ce qui modifie également leurs propriétés physiques [60-61]. Ils sont très stables et peuvent être dopés positivement et négativement.

Les oligothiophènes sont très prometteurs pour les semiconducteurs organiques de type p (capacités à donner les électrons). La facilité de modification de la structure chimique de ces composés permet de moduler leurs propriétés optiques et électriques [62].

II-1 Introduction

En raison de la croissance rapide des industries manufacturières, il est nécessaire de disposer de matériaux offrant de meilleures propriétés en termes de résistance, rigidité, densité, coût réduit et durabilité accrue. Les matériaux composites sont l'un des matériaux possédant de telles propriétés. Au cours des dernières décennies, les polymères ont remplacé nombre de matériaux classiques tels que les métaux dans diverses applications. Ceci est possible grâce aux avantages offerts par le polymère par rapport aux matériaux conventionnels. Les plus importants sont la facilité de traitement, la légèreté, l'augmentation de la productivité et la réduction des coûts. Pour nombre de ces applications, les propriétés des polymères sont modifiées à l'aide de charges et de fibres afin de répondre aux exigences de module de résistance élevé. Les fibres naturelles sont extraites de diverses sources végétales et animales. Les matrices polymères utilisées dans la préparation des composites sont classées en thermoplastiques et thermodurcissables.

En général, les fibres sont les principaux membres des porteurs de charge, tandis que la matrice les maintient en place et à l'orientation souhaitée, elle sert de moyen de transférer la charge entre elles et les protège des dommages environnementaux. La production de matériaux composites à matrice polymère plus simples et plus faciles est souhaitable par rapport à celle de composites à matrice céramique, composites à matrice de carbone ou composites à matrice métallique. Un inconvénient majeur de ces polymères est qu'ils ne sont pas biodégradables après l'utilisation finale, ce qui pourrait être résolu dans une certaine mesure en fabriquant des matériaux composites de polymères avec des fibres naturelles. Les thermoplastiques et les thermodurcissables présentent certains avantages et inconvénients en tant que matériaux de matrice dans la préparation composite [63].

II-2 Définition

Un matériau composite est un matériau hétérogène constitué d'un mélange de matériaux différents dans la structure, les composants individuels conservant leurs identités indépendantes. Ces composants séparés travaillent ensemble pour fournir une résistance mécanique ou une rigidité à la pièce composite [64].

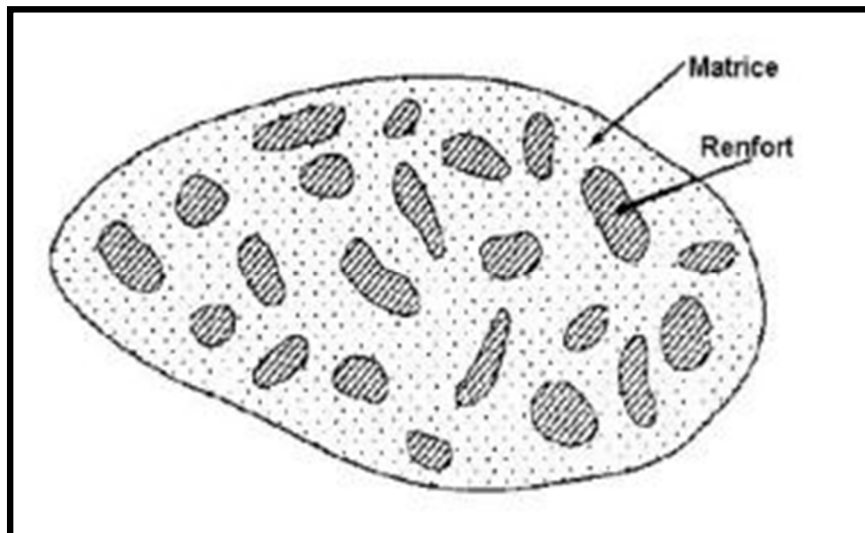


Figure II-1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.

- **Composites hautes performances** : concerne des matériaux syntactiques, constitués d'un assemblage de couches ayant une matrice métallique ou plastique (élastomère) renforcés (partiellement ou totalement) par des fibres continues, dont les propriétés mécaniques spécifiques.
- **Composite grande diffusion** : concerne les matériaux composites n'entrant pas dans la catégorie «hautes performances ». Cette distinction est quelque peu arbitraire dans la mesure où tous les composites renforcés par des fibres longues obéissent aux mêmes lois physiques et sont réalisés par des techniques sensiblement identiques au niveau de leur principe [65].

II-3 Constituant des matériaux composites

À partir de l'analyse de la composition et de la structure interne des matériaux composites, nous avons constaté qu'il comprenait phases physiques fondamentales. L'une s'appelle la phase de matrice qui est continue, l'autre s'appelle le renforcement qui est dispersé et entouré par la matrice. L'autre est appelée interface composite, interface entre la phase de renforcement et la phase de matrice [66] et les charges et additifs.

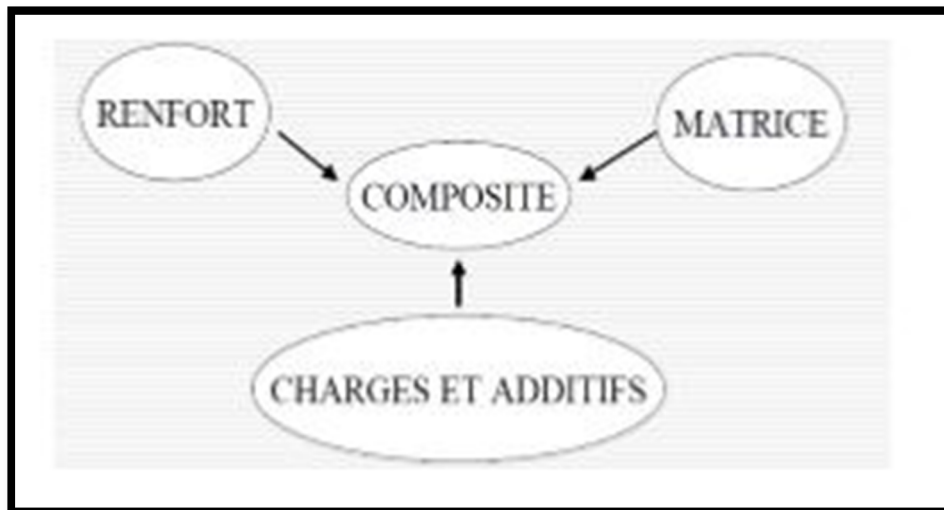


Figure II-2 : Constituant d'un composites.

II-3-1 La matrice

Phase continue qui assure la cohésion, transfère et répartit les contraintes, protège des agressions extérieures les renforts et commande la mise en œuvre [67]. Il existe plusieurs types de matrices (résines), qui peuvent être classées en matrices organiques (thermoplastiques ou thermodurcissables), minérales (céramique ou métallique). Représentée par cette (Figure II-3).

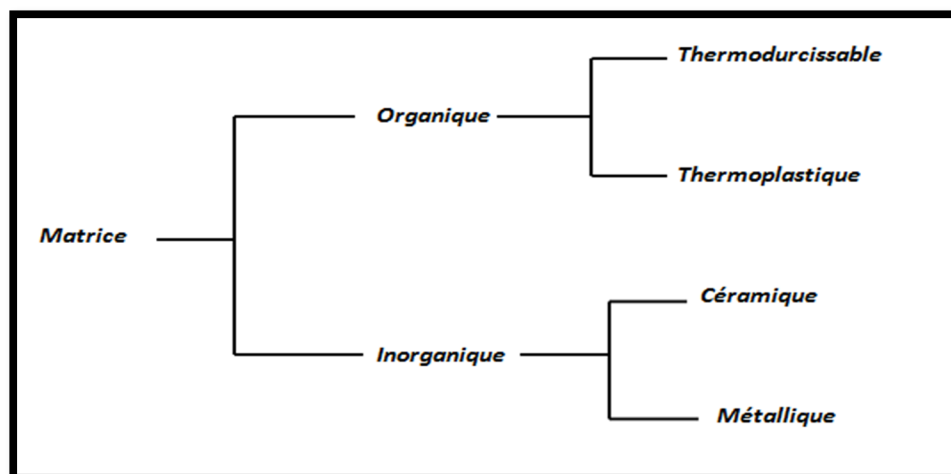


Figure II-3 : Types de matrice.

II-3-1-1 Les composites à matrices organiques (CMO)

Qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle. Caractérisé par des propriétés mécaniques élevées et une bonne résistance à la corrosion [68-69], le comportement du composite à matrice organique dépend de la température [70].

Il en existe deux types, qui possèdent des propriétés foncièrement différentes et sont employées dans des filières distinctes :

- **Les thermoplastiques** : qui se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) et que l'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement
- **Les thermodurcissables** : qui se présentent sous forme liquide visqueuse et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification [71].

II-3-1-2 Les composites à matrice minérale

II-3-1-2-1 Les composites à matrice céramique (CMC)

Sont élaborés à température plus modérée pour ménager les fibres. Ils sont constitués d'une architecture fibreuse céramique densifiée [72-73]. Sont des céramiques tenaces et résistantes aux chocs. En revanche, ils sont sensibles à l'oxydation [74].

II-3-1-2-2 Les composites à matrices métallique (CMM)

- Une meilleure tenue en température qui permet de reculer les limites d'utilisation en environnements moteurs ou structures hypersoniques.
- De meilleures propriétés physiques (par exemple mécanique, thermique, électrique) intrinsèques de la matrice, permettant le renfort localisé ou unidirectionnel.
- Une meilleure tenue au vieillissement et au feu [75].
-

II-3-2 Les renforts

Assurent une part importante de la tenue mécanique (rigidité et résistance) du composite, tandis que la matrice maintient les renforts en position, transfère les efforts entre eux, et assure toutes les autres fonctions techniques. Il peut par exemple s'agir

d'une protection contre diverses agressions (thermiques, chimiques, chocs...), de fonctions esthétiques (couleur, aspect...), de donner sa forme extérieure au produit fini.... Les renforts peuvent avoir plusieurs géométries, et les deux constituants peuvent être réalisés dans de nombreux matériaux [76].

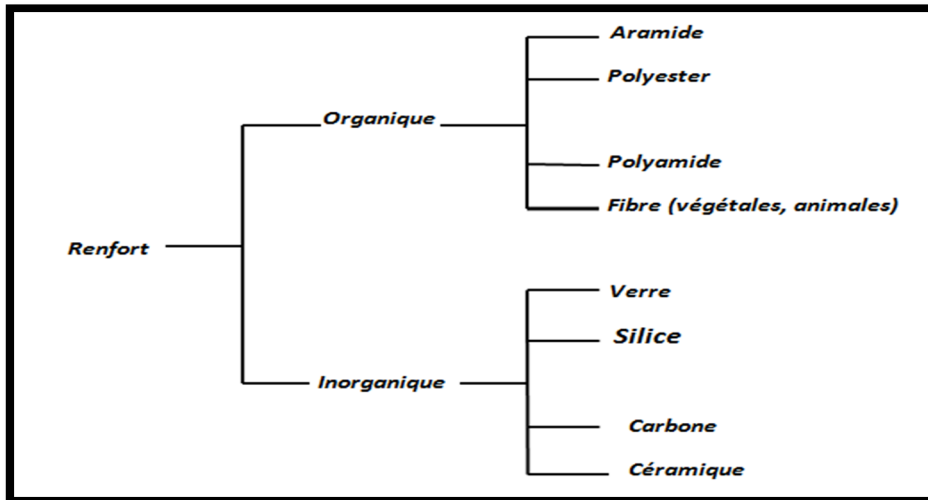


Figure II-4 : Types de renfort.

Il existe deux types de renforts: les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être:

- Inorganiques: verre, silice, carbone, céramiques.
- organiques: aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

En fonction des propriétés mécaniques recherchées, on rencontre plusieurs.

II-3-2-1 Géométrie des renforts

D'un point de vue géométrique, on peut distinguer trois grands types de renforts :

- Les fibres longues (i.e. longueur comparable aux dimensions de la pièce, **(Figure II-5.a)**).
- Les fibres courtes (i.e. de longueur faible devant les dimensions de la pièce, **(Figure II-5.b)**).
- Les particules, ou charges renforçantes **(Figure II-5.c)**.

Tous ces renforts sont inclus au sein d'une matrice qui répartit les efforts entre eux et les protège des agressions extérieures, comme indiqué ci-dessus. En outre, lorsque les renforts sont des fibres, celles-ci peuvent être soit orientées dans une direction précise, soit disposées aléatoirement [77].

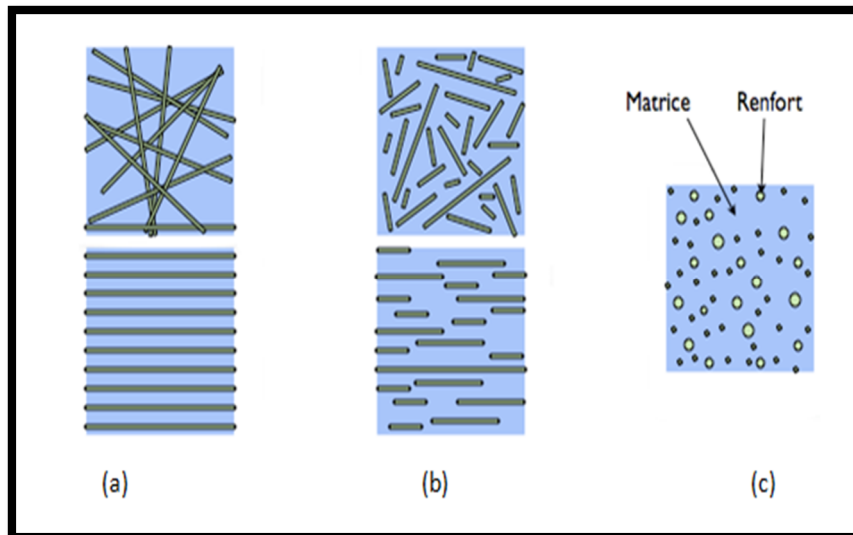


Figure II-5 : Les structures géométriques des composites :(a) fibres longues, (b) fibres Courtes, (c) particule.

II-3-3 Charges et Additifs

Les charges, généralement sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquides, sont incorporées à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques, et s'utilisent en générale de la même façon que dans les plastiques "traditionnels". Des charges non renforçantes peuvent être également utilisées pour diminuer le coût des matrices.

Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées de matériaux composites [77].

II-3-4 L'interface

Le rôle principal de l'interface fibre / matrice dans les matériaux composites est de transférer les charges vers la matrice de renforcement, en évitant ainsi le décollement de la fibre / matrice pendant le chargement. C'est pourquoi nous essayons souvent d'améliorer cette interface pour obtenir une bonne adhésion fibre / matrice [78].

II-4 Méthodes des Synthèses

Actuellement, il existe deux grandes méthodes d'obtention des matériaux composites. La première, la plus commune, consiste à extruder les différentes matières premières. La seconde consiste à synthétiser chimiquement le composite souhaité.

II-4-1 Méthode l'extrusion

Les produits à extruder sont préchauffés et introduits en amont d'une vis d'extrusion. Au sein de l'extrudeuse, la température augmente progressivement, conduisant à un Changement d'état des produits. L'utilisation de vis d'extrusion de différentes morphologies Permet d'effectuer un mélange intime entre les différents composés et de disperser l'un au sein de l'autre de manière homogène. Cette technique est très utilisée pour la fabrication des Briques, des pâtes, des tuyaux en plomb, ... Les matières plastiques extrudées peuvent se Présenter sous forme de poudres, flocons, paillettes, granulés...

Néanmoins, tous les mélanges de produits ne sont pas réalisables. Il est nécessaire D'avoir une certaine compatibilité thermique entre les différents constituants. Notamment, Dans le cas de l'association de deux polymères, il ne faut pas dégrader un produit alors que le Second n'est pas encore fondu. De plus, l'uniformité du mélange final est très importante. Il Faut éviter la formation d'agglomérats de charge (qui conduirait à la formation de points de Concentration de charge au sein de la matrice, entraînant ainsi des zones de rupture Préférentielles) en appliquant des contraintes de cisaillement importantes. La maîtrise des conditions de fonctionnement de ce type d'appareil est donc très importante et influe considérablement sur les propriétés du produit final [79].

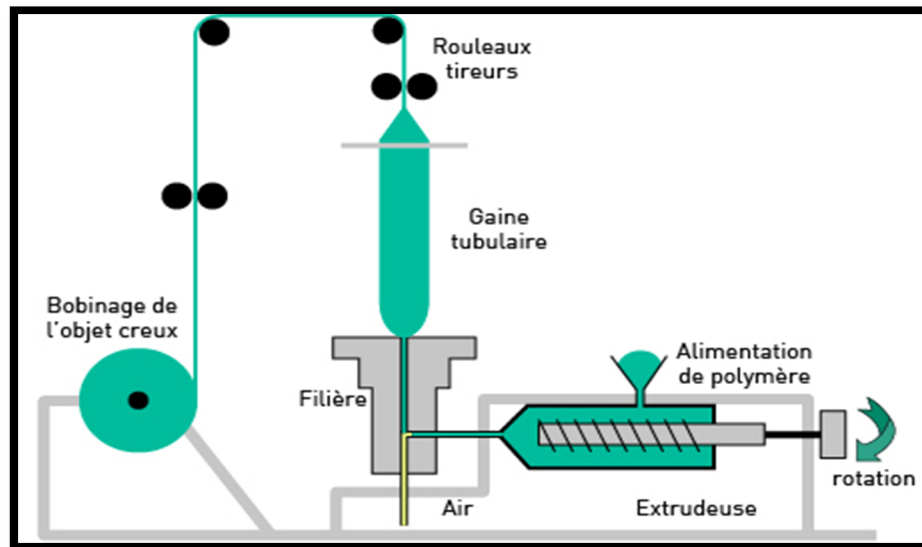


Figure II-6 : Schéma simplifié d'une extrudeuse mono vis.

II-4-2 Méthode chimique

Une deuxième méthode d'obtention des composites consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, la matrice est dissoute ou mise en suspension dans un solvant et la charge est activée in situ à l'aide d'un agent souvent oxydant. Les particules de composite sont ensuite filtrées puis séchées. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des polymères conducteurs électriques [80]. En revanche, elle est très peu utilisée pour les composites à grande diffusion car elle nécessite des installations très onéreuses.

Il est relativement complexe de synthétiser chimiquement des matériaux composites car il est nécessaire que les constituants initiaux possèdent des propriétés chimiques très proches, notamment une solubilité dans le même solvant. Mais il faut aussi que les particules de composite formées restent sous forme solide, donc insolubles dans ce même solvant.

De plus, une limitation liée à l'agitation du système apparaît, celle-ci ne permettant pas de produire des particules de charges suffisamment petites de manière à obtenir des propriétés les plus homogènes possibles [79].

II-5 Application

- **En aérospatiale** : Environ 50% de l'espace aérien est composé de matériaux composites. Les principaux avantages des composants composites sont un poids réduit et une simplification de l'assemblage. L'utilisation à grande échelle

de composites dans le programme actuel de développement d'hélicoptères, d'avions de combat militaires, de petits et grands avions de transport civil, de satellites, de lanceurs et de missiles. Divers composants d'aéronef sont fabriqués à l'aide de composites, par exemple. gouvernail, spoilers, aérofreins, ascenseurs, portes LG, capots de moteur, poutre de quille, cloison arrière, nervures d'aile, ailes principales, aubes de soufflante de turbomachine, hélices, composants intérieurs, etc [81-82].

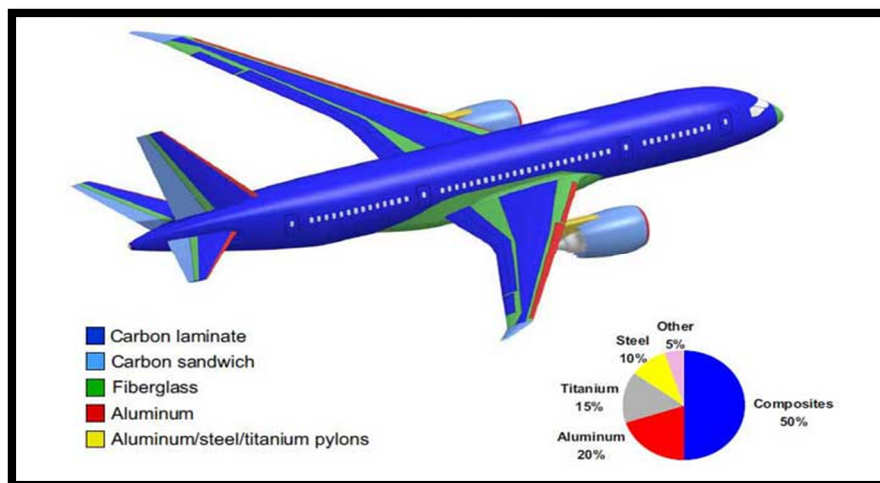


Figure II-7 : matériaux composite dans les avions.

- **Dans l'automobile :** Les matériaux composites sont considérés comme des véhicules plus légers, plus sûrs et plus économes en carburant. Un composite est composé d'une fibre à haute résistance (carbone ou verre) dans un matériau de matrice (polymère époxy) qui, lorsqu'elle est combinée, confère des propriétés magnifiées par rapport aux matériaux individuels eux-mêmes. De nombreux composants tels que volant, tableau de bord, siège, toit, écoutille, tapis, absorbeur d'énergie, combiné d'instruments, panneaux intérieurs et extérieurs, ressorts à lames, roues, cache moteur, etc. fabriqués en matériaux composites [83-84].

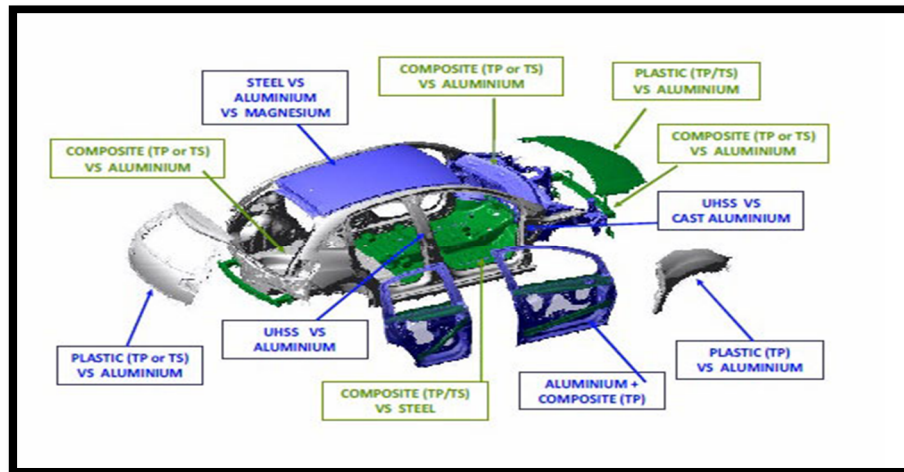


Figure II-8 : Matériaux composites dans la structure d'une voiture.

- En médecine :** Un composite est un matériau non viable utilisé dans un dispositif médical et destiné à interagir avec le système biologique. Au fil des siècles, les progrès réalisés dans les matériaux synthétiques, la technique chirurgicale et les méthodes de stérilisation ont permis l'utilisation de matériaux composites à bien des égards. La pratique médicale utilise aujourd'hui un grand nombre de dispositifs et d'implants. Composites sous forme de sutures, prothèses osseuses et articulaires, prothèses vasculaires, valves cardiaques, lentilles intraoculaires, implants dentaires, stimulateurs cardiaques, biocapteurs, cœurs artificiels, etc. largement utilisés pour remplacer et / ou restaurer le fonctionnement de tissus ou d'organes perturbé ou dégénérés, améliorer la fonction, aider dans la guérison, pour corriger les anomalies et ainsi améliorer la qualité de vie des patients [85-86].



Figure II-9 : Organe humain en composite.

- **Dans le champ électrique :** les matériaux composites ont une résistance, un module élevé; Les composites électroniques mettent l'accent sur une conductivité thermique élevée, une faible dilatation thermique, une faible constante diélectrique et une conductivité électrique élevée / faible, en fonction des applications électroniques particulières. Les composites électroniques peuvent utiliser des charges coûteuses, telles que des particules d'argent, qui permettent d'obtenir une conductivité électrique élevée. Parmi les applications des composites en électronique figurent les interconnexions, les cartes de circuits imprimés, le diélectrique inter couches, les cosses à sertir, les couvercles, les matériaux d'interface thermique, les contacts électriques, les connecteurs, les dissipateurs de chaleur, les boîtiers, etc [87-88-89].

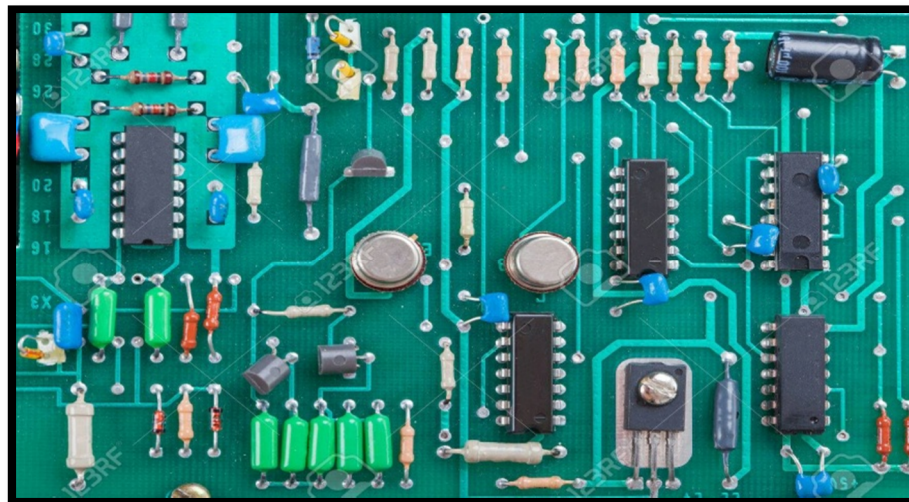


Figure II-10 : Une carte de circuit imprimé électronique.

- **Dans les Sports :** Les matériaux composites sont utilisés dans les équipements de sport car ils offrent une facilité de transport, une résistance, poids, peu d'entretien et de durabilité. Initialement, des matériaux naturels, comme le bois, ont été utilisés en raison de son bon choc l'absorption, mais ces matériaux avaient certains inconvénients. La nature anisotrope a entraîné une faible résistance et la variation des propriétés et l'absorption d'humidité élevée attribuent diverses déformations. Le matériau composite a caractéristiques de résistance à la fatigue résistance à la rupture, stabilité thermo supérieure, résistance au frottement, résistance à l'abrasion et atténuation des vibrations, légèreté, haute résistance et grande liberté

de conception, pouvant être traitées et mises en forme facilement, il est donc largement utilisé dans les équipements sportifs. Il existe divers produits en matériaux composites, y compris les bateaux de planification, les voiliers, les raquettes de tennis, les raquettes de badminton, les battes de softball, les bâtons de hockey sur glace, les arcs et les flèches, etc [90-91].



Figure II-11 : Raquettes de badminton carlton.

- **Dans l'industrie chimique :** Avantages des composites en termes de résistance au feu, de légèreté, de résistance à la moisissure et la résistance aux produits chimiques a rendu le matériau utilisé dans l'industrie chimique. Les composites sont largement utilisés dans caillebotis industriels, épurateurs, conduits, tuyauterie, colonnes d'échappement, pompes et soufflantes, supports structurels, stockage réservoirs, colonnes, réacteurs, etc. pour les environnements alcalins et acides. Certaines applications sont l'arbre d'entraînement, les pales de ventilateur, conduits, cheminées, réservoirs de stockage enterrés, cuvelages, cuves composites, etc. à l'échelle internationale, les composites les applications dans l'industrie chimique constituent un segment relativement petit par rapport à l'utilisation totale des composites [92].
- **Autres :** Les composites sont utilisés depuis longtemps dans la construction de supports industriels, de bâtiments et de toits à longue portée structures, réservoirs, composants de ponts et systèmes complets de ponts. Avec des composites présentant une excellente résistance au milieu marin. Avec l'aide

du composite, nous fabriquons des portes, des fenêtres, meubles, bâtiments, ponts, etc. à usage domestique et de construction [93].

III-1 Introduction

Dans ce chapitre nous les présentons précurseurs et la méthode de synthèse des nano composites (polythiophène /oxyde cadmium) avec différents taux de charge. Puis ils sont caractérisés par des différentes techniques de caractérisations telles que DRX et IR pour identifier leurs structures.

III-2 Précurseurs

III-2-1 Thiophène



Structure	
—Formule moléculaire	C ₄ H ₄ S
Poids moléculaire	84.136g/mol
Point d'ébullition	84 °C
Point de fusion	-38 °C
Pureté	98%
Source	FLUKA AG
Sécurité chimique	

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques du Thiophène.

- Le thiophène est un liquide organosulfuré hétérocyclique incolore à odeur désagréable.

III-2-2 Chlorure de fer (III)

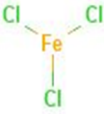

Structure	
Formule moléculaire	FeCl ₃
Poids moléculaire	162.195 g/mol
Point d'ébullition	315 °C
Point de fusion	306 °C
Pureté	97%
Source	SEGMA-ALDAICH
Sécurité chimique	

Tableau III-2 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de fer (III).

- Il s'agit d'un acide Lewis que hautement hygroscopique de couleur noir à brun, de couleur jaune quand il est hexahydraté et de couleur brune en solution.

III-2-3 Dichlorométhane



Structure	
Formule moléculaire	CH ₂ Cl ₂
Poids moléculaire	84.927g/mo
Point d'ébullition	40 °C
Point de fusion	-95,1 °C
Impureté	99,9
Source	HONEYWELL
Sécurité chimique	

Tableau III-3 : Propriétés physico-chimiques du Dichlorométhane.

- Le chlorure de méthylène est un hydrocarbure chloré liquide transparent, incolore, ininflammable, volatil, à odeur agréable et joue rôle d'un solvant.

III-2-4 Oxyde cadmium



Structure	
Formule moléculaire	CdO
Poids moléculaire	128.413g/mol
Point d'ébullition	1 559 °C
Point de fusion	900 °C
Impureté	99%
Source	Fluka
Sécurité chimique	

Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques du oxyde cadmium.

- oxyde de Cadmium est une poudre cristalline brune métallique utilisé comme charge de nanocomposites.

III-3 Synthèse de Polythiophène

III-3-1 Distillation de Thiophène

Le thiophène pur se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il est souvent coloré en marron par des impuretés dont on peut éliminer par simple distillation. Le thiophène disponible dans le commerce n'est pur qu'à 99 %. Il est de couleur brune et doit être conservé au froid (environ 4°C) et à l'abri de la lumière. La température d'ébullition du thiophène est un peu élevée et on préconise souvent sa distillation sous pression réduite.



Figure III-1 : Distillation de thiophène.

III-3-2 Mode opératoire

Avant son utilisation le thiophène est distillé et met dans le réfrigérateur. Dans un ballon de 200ml on dissout 6,5 g de FeCl_3 anhydre dans 50ml de dichlorométhane afin d'obtenir une solution saturée. La suspension de FeCl_3 lest agitée afin d'obtenir un milieu oxydant homogène. Ensuite 2,5 g de monomère le thiophène sont dissous dans 50 ml de dichlorométhane, Le monomère est ensuite ajouté lentement au milieu oxydant. Ainsi, durant tout le temps de l'ajout, l'oxydant est en excès par rapport au monomère. On laisse la réaction se poursuivre pendant (6 heures) dans la glace (0°C) sous agitation la coloration de la solution devient noir. Après cela, on a laissé le mélange réactionnel à la température ambiante agité pendant (18 heures). La réaction est stoppée par l'ajout de 200 ml de méthanol Celui-ci neutralise l'oxydant en excès et dédope partiellement le polymère. La poudre est ensuite filtrée et lavé plusieurs fois au méthanol. Le lavage est estimé suffisant lorsque le filtrat est limpide. Le polymère est séché 24 heures à 100°C . Il se présente sous la forme d'une poudre fine de couleur rouge brique.

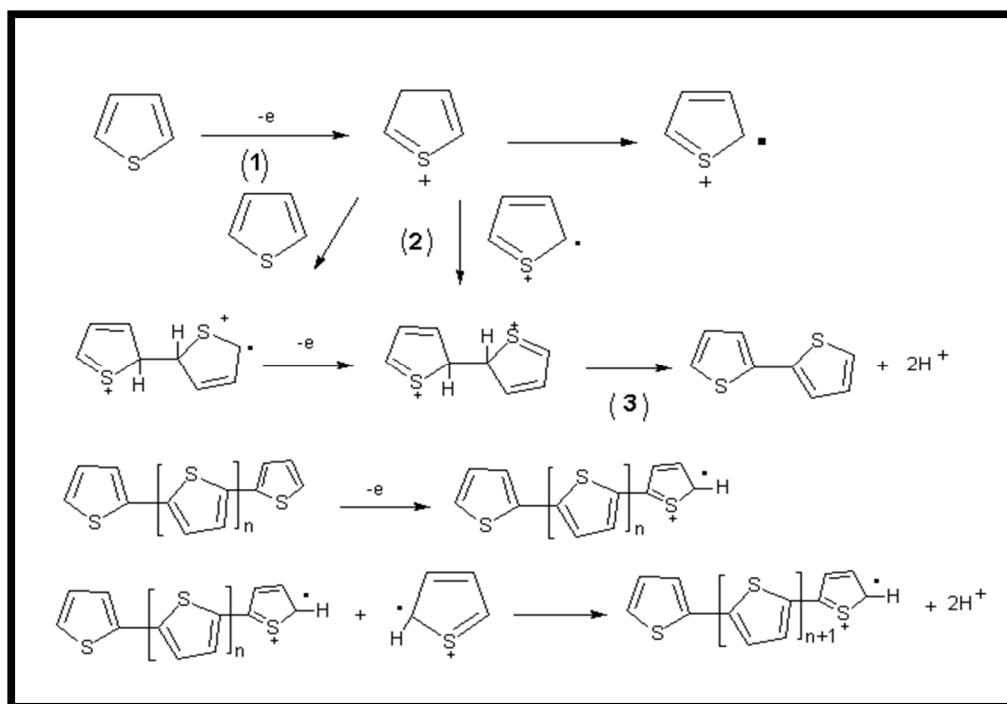


Figure III-2 : Mécanisme de polymérisation du thiophène.

Produit	Quantité	Rendement
Thiophène théorique (g)	2,5	48%
Thiophène expérimentale (g)	1,2	
FeCl ₃ (g)	6,5	
CH ₂ Cl ₂ (ml)	50	

Tableau III-5 : Représentes les conditions opératoires.

III-4 Synthèses des nanocomposites PTH /CdO

Le nanocomposite PTh/CdO est préparé par polymérisation in-situ par oxydation du thiophène en présence de CdO. Dans un ballon de 100ml ont introduit 6.5g de FeCl₃ dans 50ml dichlorométhane sous agitation pendant 3h. Ensuite introduit X% de CdO (5% ,10%,15% ,20% ,30%,40%) avec 2.5g de thiophène distillé et additionné 50 ml de dichlorométhane sous agitation pendant 3h après ajouter a la solution précédente sous agitation constante à la température de 0C° pendant 6heures.et après 18h a température ambiante, Pendant ce temps la couleur du mélange change du noir vers le rouge brique .

La poudre du composite est obtenu par précipitation du produit dans le méthanol ensuite filtré sur bucher et séché.

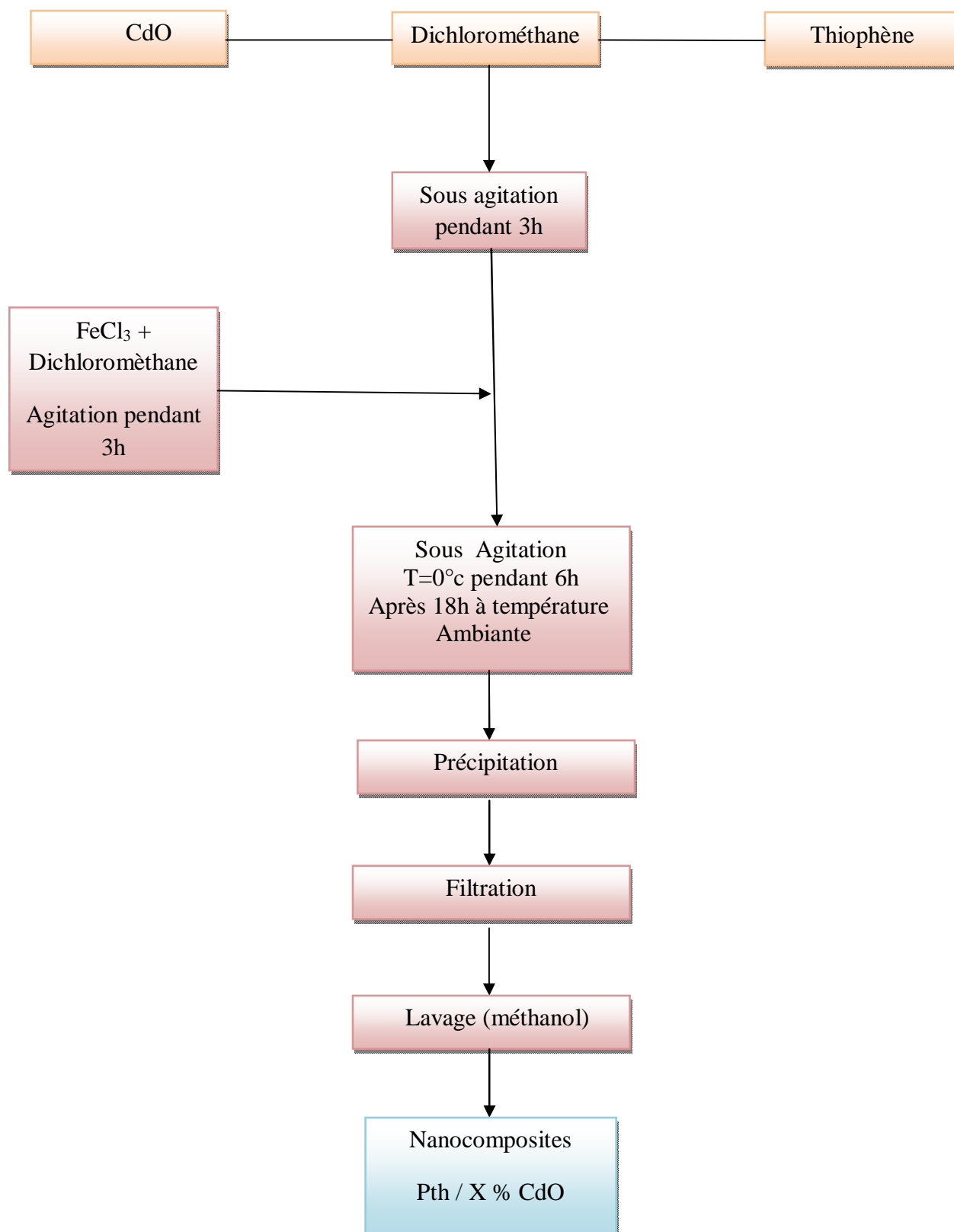


Figure III-3 : Présentation du protocole de la synthèse du nanocomposites.

III-5 Méthode de Caractérisation des nanocomposites

III-5-1 Spectroscopie FT-IR

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu.

Le spectre IR peut être divisé en trois sous-régions :

- Le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de $14\ 000$ à 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 μm en longueurs d'onde).
- L'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm).
- l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25-1000 μm)

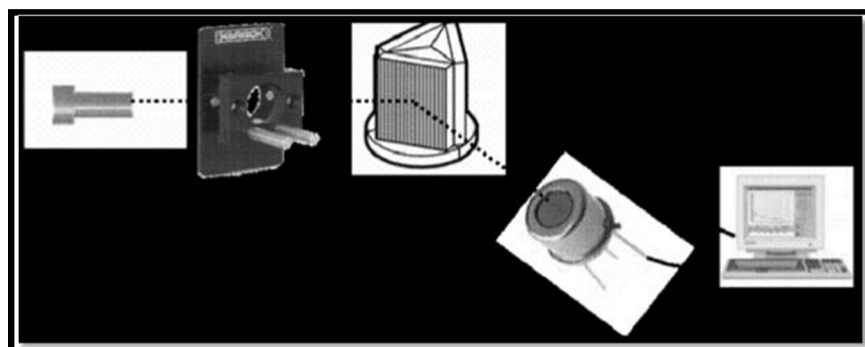


Figure III-4 : Schéma général d'un spectromètre d'absorption IR.

III-5-1-1 Préparation des pastilles pour la caractérisation FT-IR

La caractérisation FT-IR nécessite à préparer des pastilles sous forme de disque de diamètre 1cm et d'épaisseur 1 mm pour cela il faut compresser un échantillon contenant 0.002 g de notre poudre préparée précédemment avec 0.2 g de bromure de potassium (KBr). Le mélange obtenu sera par la suite brouiller, sécher et compresser à l'aide d'une pastilleuse à la pression 60KN.

III-5-1-2 Caractérisation

Dans cette étape, les pastilles préparées précédemment sont fixées devant un faisceau IR ou le domaine de nombre d'ondes est compris entre 1000 et 4000 cm^{-1} . Les figures Ci-dessous (**Figure III-6 et III-7**) (représente la variation de la transmittance (T%) en fonction du nombre d'onde (σ)) sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 au niveau de laboratoire de recherche de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

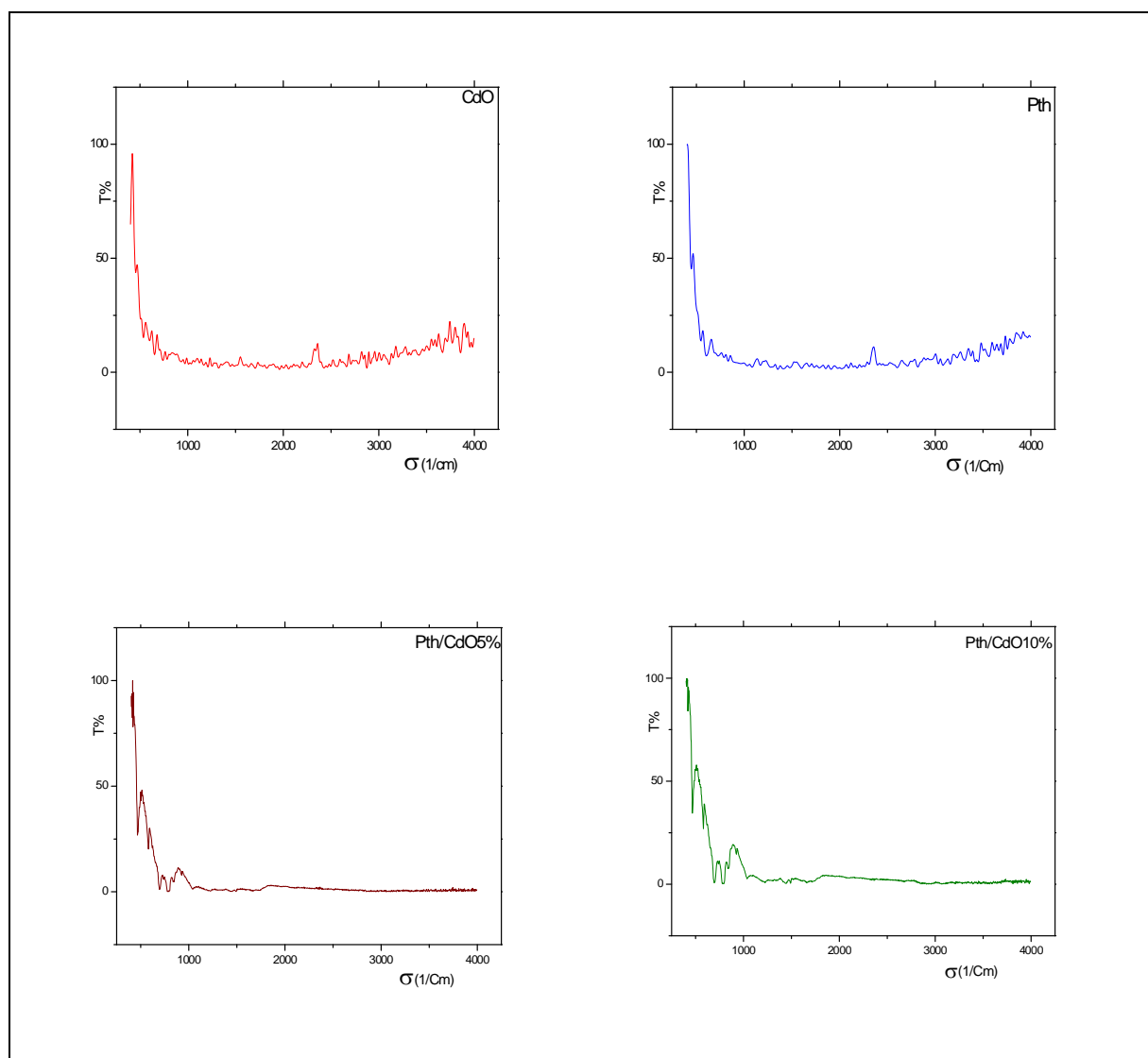


Figure III-6 : Les spectres IR de CdO, Pth, nanocomposites (5% ,10%)

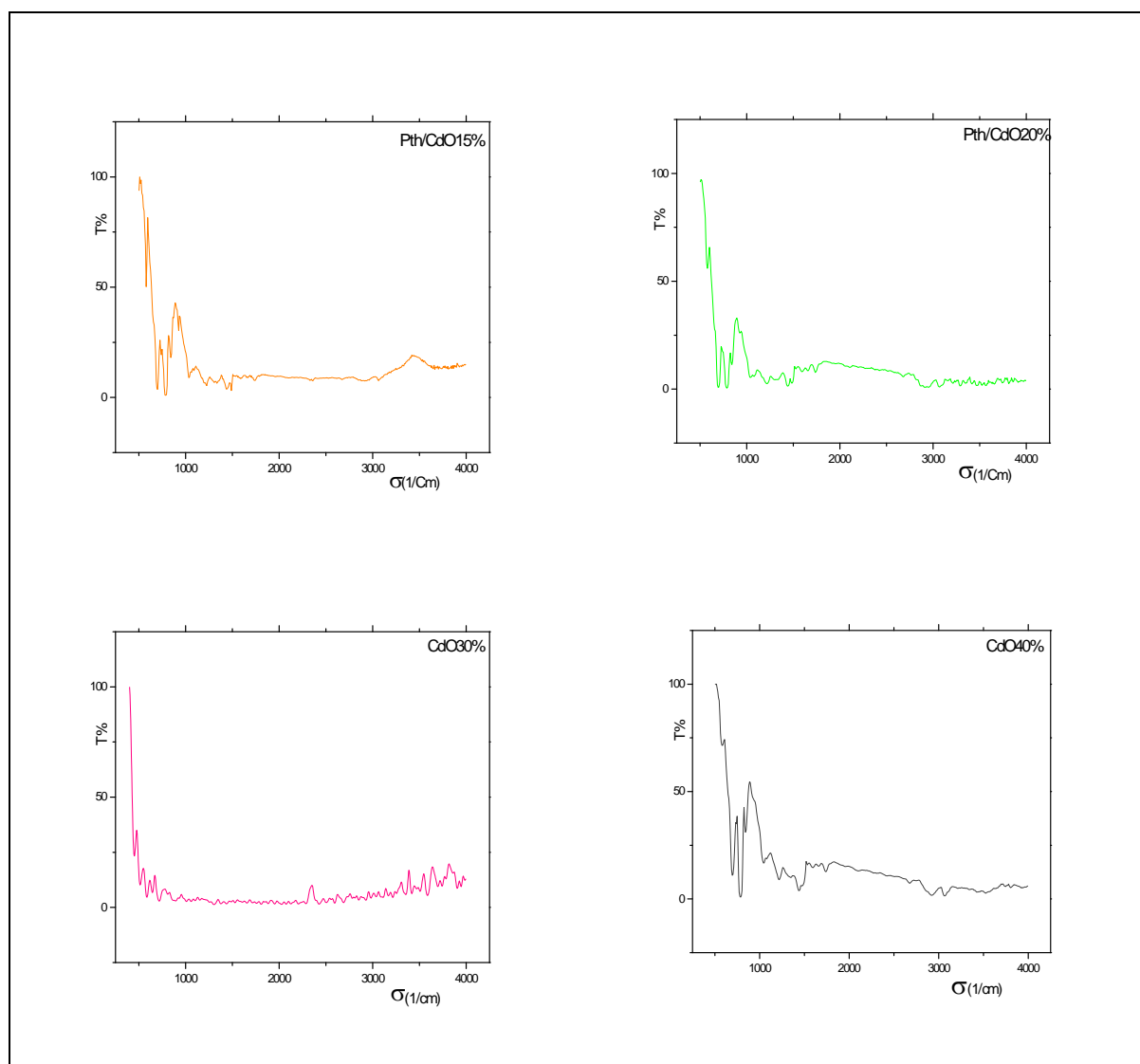


Figure III-7 : Les spectres IR de nanocomposites (15%,20%,30%,40%).

A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessus, nous avons observé :

Les spectres IR du polythiophène et nanocomposites Pth/X% CdO qui sont établis entre 400 et 4000 cm^{-1} , et montrent des bandes de transmission des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Il apparaît sur le spectre la plupart des bandes caractéristiques et conformément à la littérature. Nous retrouvons Les vibrations de C=C vers 1608 cm^{-1} , les élongations des =C-H vers 3305 cm^{-1} , et les déformations le des liaisons C-H vers 1175 cm^{-1} , les élongations des Cd-O vers 693 cm^{-1} et 870 cm^{-1} .

Les nombres d'ondes correspondent aux différents fonctions citées ci-dessus sont listés Dans le Tableau **III-6**.

Attribution	Fréquence (cm^{-1})
C-H	3351
C-C	1215
Déformation S-C	695
Déformation C- H	1211
Cd=O	693
	870

Tableau III-6: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux Obtenus.

III-5-2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode reine pour obtenir des informations sur la structure atomique de la matière. Parce que les rayons X ont des longueurs d'onde λ de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, des interférences sont possibles entre les faisceaux diffusés par les atomes. Ces interférences donnent naissance à des diagrammes de diffraction composés de taches, les taches de Bragg, dont la position et l'intensité sont reliées à la position relative des atomes dans le cristal. Étonnamment, un faisceau de rayons X n'a pas besoin d'être très cohérent pour donner telles taches : il suffit qu'il le soit sur quelques distances interatomiques [100].

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer la cristallinité et l'incorporation des atomes dans la matrice. Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) Cu $K\alpha$ rayonnement ($\lambda = 1,5412 \text{ \AA}$).

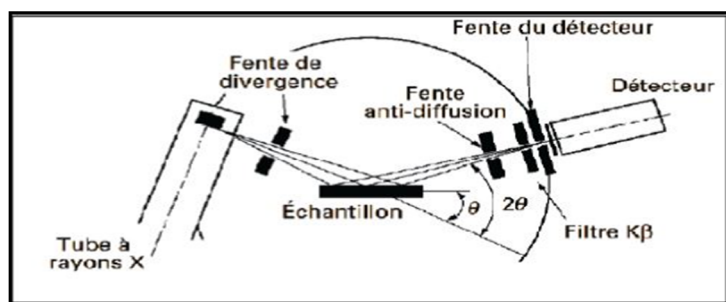


Figure III-7 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre et définition des angles dans Le Montage de Bragg-Brentano.

Les analyses nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés par comparaison avec celles obtenues sur les fiches ASTM de la base de donnés.

Les figures suivantes (**Figure III-9, III-10, III-11**) représente les diffractogrammes DRX (la variation de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction).

Ces diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre RX MiniFlex 600 W (Rugaku), au sein du laboratoire de synthèse et catalyse, à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

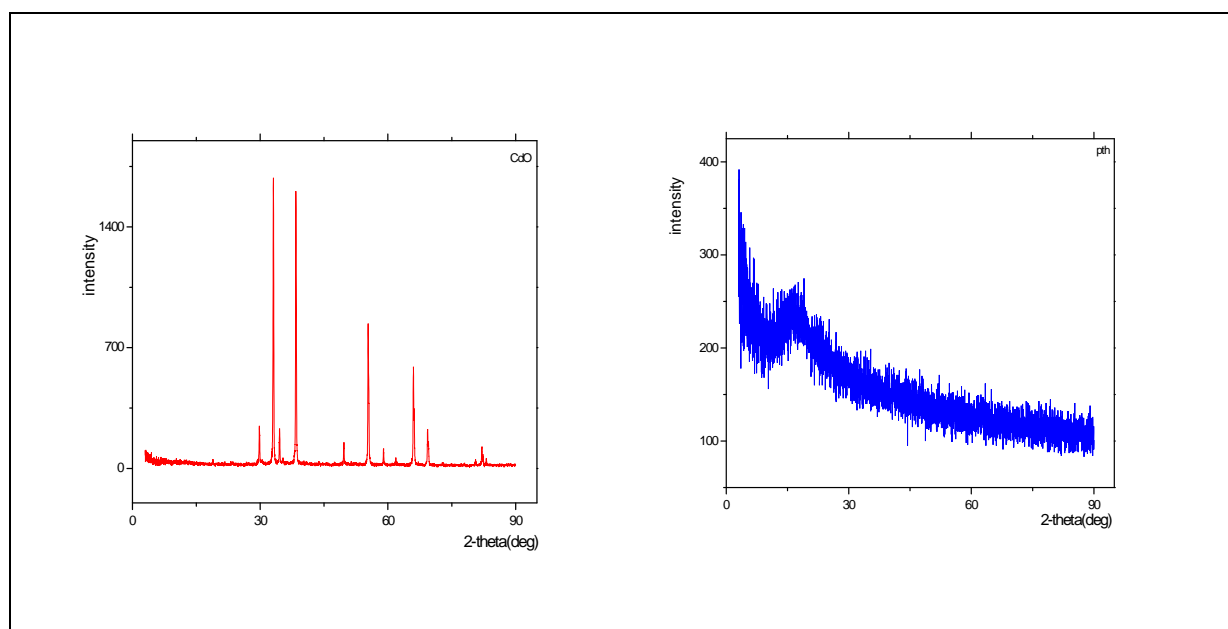


Figure III-9: Spectre DRX de CdO, Pth.

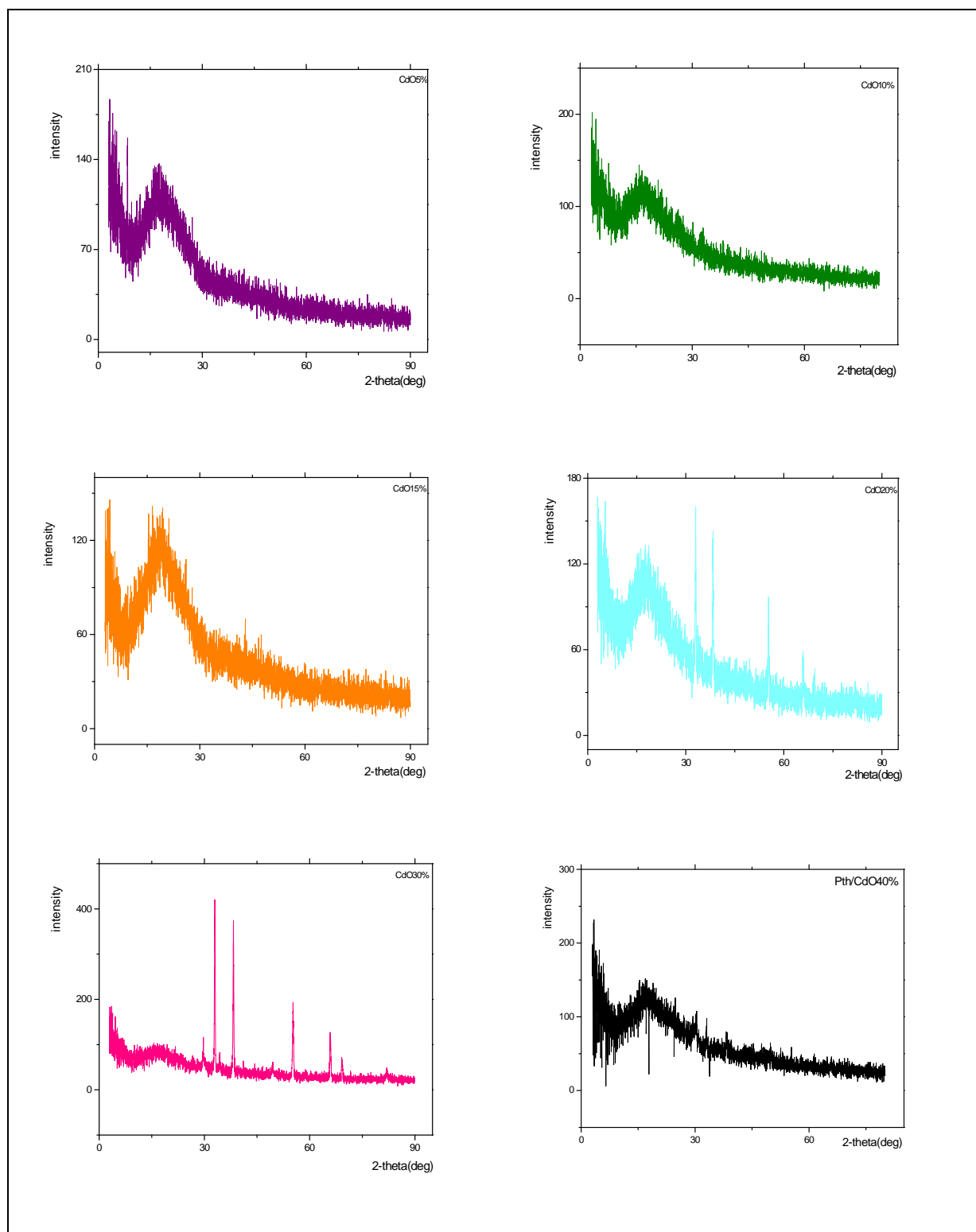


Figure III-10: Spectre DRX du nanocomposites (5%,10%,15%,20%,30%,40%).

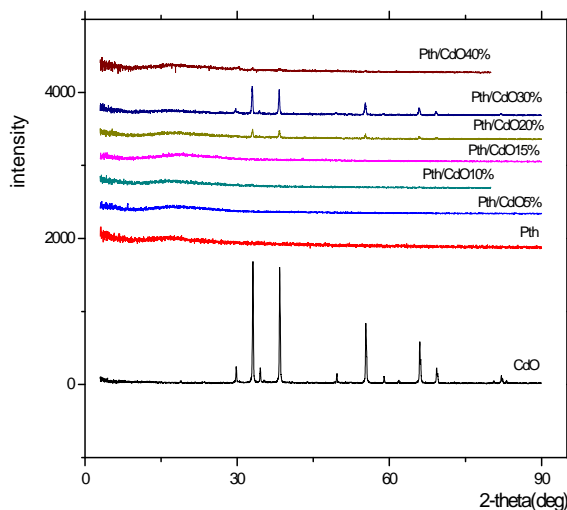


Figure III-10: Superposé des spectres DRX de CdO, Pth, composite (5%,10%,15%,20%,30%).

➤ Interprétions des spectres DRX

Le diffractogramme de la **Figure III-8 et III-9** est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence de zones désordonnées ce qui montre que le poly thiophène est amorphe.

Lors de l'ajoute de CdO, la phase reste amorphe dans les nanocomposites (5%).

Dixièmement semi cristallin dans (10%,15%,20%,30%,40%) qui montre l'incorporation du CdO.

Conclusion générale et perspectives

Les nanocomposites polymère/oxyde sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration des propriétés macroscopiques du polymère que peut apporter un renfort pour de faibles fractions volumiques introduites.

Dans ce travail nous avons synthétisé et caractérisé des nanocomposites polythiophène-oxyde de cadmium.

L'étude a été consacrée, d'une part, nous avons synthétisés le polythiophène neutre par voie chimique par oxydation avec le FeCl_3 anhydre. Le polymère obtenu se présente sous forme de poudre rouge brique, insoluble ce qui traduit des masses molaires moyennes importantes avec un rendement de 48%. Et d'autre part, nous avons traité d'un matériau nanocomposites avec différent taux de charge par polymérisation in-situ du thiophène en présence de CdO.

La caractérisation des matrices de polymères avec et sans ajout du CdO a été faite par la technique de spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), et par la diffraction de rayons X (DRX), la première montre les modifications structurales des produits finaux par rapport aux composés initiaux, alors que la deuxième technique montre la pour suivre l'état de la dispersion de la charge dans la matrice.

Les perspectives à ce travail de mémoire sont nombreuses et concernent différents champs d'application actuels comme l'environnement et l'énergie.

Références bibliographiques

- [1]. Mireille Defranceschi. Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration. 2013.
- [2]. Bianca X. Valderrama-García 1, Efraín Rodríguez-Alba 1, Eric G. Morales-Espinoza 1, Kathleen Moineau Chane-Ching 2,3, and Ernest Rivera Synthesis and Characterization of Novel Polythiophene Containing Pyren Chromophores: Thermal, Optical and Electrochemical Properties. 2016.
- [3]. Richard D. McCullough. The Chemistry of Conducting Polythiophene. 1998.
- [4]. Berthelot D. "Matériaux composites", Masson 1996.
- [5]. Amelie Champagne. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline. Mémoire. Université Laval Québec. 2011.
- [6]. Liang Ghenghura. Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques polyaniline/polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz). Thèse. Université du Littoral d'Opale. 2010.
- [7]. Bouchareb Youcef. Étude comparative électronique et computationnelle de dérivés d'azométhines. Mémoire magister. Université Mentouri Constantine. 2012.
- [8]. Rajeshwar S. Bobade; Polythiophene composites: a review of selected applications; J Polym Eng. 2011. by Walter de Gruyter • Berlin • Boston. 2011.
- [9]. Djetoui Zohra. Calcul des paramètres cinétiques de la dégradation thermique du poly (N-vinylcarbazole) PNVK modifié par des méthodes numériques. Mémoire Magister. Université Ferhat Abbas Sétif. 2007.
- [10]. Hattab Youcef. Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de Nanocomposites polymères- Argiles en milieux agressifs. Thèses. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- [11]. j.f. Fauvarque. Journée technique. 1992.
- [12]. J. Heinze Topics in current chemistry 152. 1990.
- [13]. R. Rajagopalan, J.O. Iroh, 'A one step electrochemical synthesis of polyaniline Polyrrole composite coatings on carbon fibers Electrochim. 2002.
- [14]. C. Deslonis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, M.E. Orazem, V. Provost et B. Tribollet. Effect of cations on the diffusivity of the charge carriers in polyaniline Membranes. Electrochim. 1999.
- [15]. Fouzia Belaib Epouse Nekaa. Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de Supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des Cations métalliques en solution aqueuse par adsorption Application à la silice et à Certains matériaux naturels. Thèse. Université Mentouri de Constantine. 2006.
- [16]. W.Chen.T.C.Wen, c.c.hu, A.Gopalan. Identification of inductive behavior for Polyaniline via electrochemical independence spectroscopy. 2002.

- [17]. a.François .de lunit en 1/f sur des composites polyaniline / poly méthacrylate de Méthyle. Thèse de doctorat d'état .Université joseph Fourier Grenoble.2003.
- [18]. H. Kebiche. Synthèse et caractérisation électrique et électronique d'un polymère Conducteur intrinsèque et son utilisation comme charge dans les composites Polymères conducteurs extrinsèques (PCI/PCE). Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Sétif.2004.
- [19]. Perrine VALLAT. Synthèse et étude des structures électronique et macromoléculaire D'un polyélectrolyte conjugué: le poly (thiophène3-acide acétique) .Thèse .Université Louis Pasteur de Strasbourg .2006.
- [20]. Hassan, J. Schulz. E. Gozzi, C. and Lemaire. M. Palladium-catalyzed synthesis of Oligo (alkylthiophenes). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2003.
- [21]. Ng. S. C. Ma. Y. F. Chan. H. S. O. and Dou. Z. L. Syntheses and characterisation Of electrically conductive and fluorescent poly [3-(ω bromoalkyl) thiophene]. Synthetic Metals .1999.
- [22]. Hanawa. T. Kuwabata. S. Hashimoto. H. and Yoneyama. H. Gas sensitivities of Electropolymerised polythiophene films. Synthetic Metals .1989.
- [23]. Singh. R. Kaur. A. Yadav. K. L. and Bhattacharya. D. Mechanism of dc Conduction in ferric chloride doped poly (3-methyl thiophene). Current Applied Physics 2003.
- [24]. Kengne - Momo Rosine Pélagie. Mise en œuvre des surfaces spécifiques en vue de La détection de bactéries pathogènes par diffusion Raman. Thèse. Université du Maine. 2011.
- [25]. Leclère. P. Surin.M. Brocorens. P. Cavallini. M. Biscarini. F. and Lazzaron, R. Supramolecular assembly of conjugated polymers: From molecular engineering to Solid-state properties. 2006.
- [26]. Chen. W. and Xue. G. Low potential electrochemical syntheses of heteroaromatic Conducting polymers in a novel solvent system based on fluoborate–ethyl ether. 2005.
- [27]. Furukawa.Y. Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers. 1996.
- [28]. R. Khokhlov J. Phys. A. Math. Gen. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes.1980.
- [29]. E. Raphaël & J.-F.Joanny Europhys. Annealed and quenched polyelectrolytes.1990.
- [30]. J. W. S. Rayleigh Phil. Mag. On the equilibrium of liquid conducting masses charged With electricity Current Applied Physics 2010.
- [31]. Y. Kantor, M. Kardar, H. Li Phys. Rev. Statistical mechanics of polyampholytes 1994. Y. Kantor, M. Kardar Phys. Rev. Instabilities of charged polyampholytes.1995.
- [32]. V. Dobrynin, M. Rubinstein, S. P. Obukhov Macromolecules Cascade of Transitions of polyelectrolytes in poor solvents .1996.

- [33]. W. Essafi, F. Lafuma, D. Baigl, C. E. Williams *Europhys. Anomalous counter-ion Condensation in salt-free hydrophobic polyelectrolyte solutions: osmotic pressure measurements.*2005.
- [34]. S. Uyaver & C. Seidel *Europhys. 1st-order conformational transition of annealed Polyelectrolytes in poor solvents.*2003.
- [35]. M. Castelnovo, P. Sens. J.-F. Joanny .*Charge distribution on Annealed polyélectrolytes.*2000.
- [36]. M. Deserno. *Rayleigh instability of charged droplets in the presence of Couterions*Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenylthiophene) with FeCl₃.
- [37]. M. Castelnovo PhD Strasbourg 2001 *Distribution de charges et complexation de polyélectrolytes.*2001.
- [38]. P. W. Atkins Oxford University Press. *Physical Chemistry* 4th edition.1990.
- [39]. P. M. Doty. A. Wada, J. T. Yang. E. Blout *J. Molecular configurations of poly-L-Glutamic acid in water-dioxane solution.*1957.
- [40]. J. P. Wittmer PhD Strasbourg .*Polymères en solution : effets électrostatiques et greffage.*1994.
- [41]. I Borukhov. D. Andelman. R. Borrega.M. Cloitre. L. Leibler, H.Orlan.*Polyelectrolyte Titration: theory and experiment.*2000.
- [42]. G. N. Patel.R. R. Chance.J. D. Witt J. *A visual conformational transition in a Polymer solution.*1978.
- [43]. K. C. Lim & A. J. Heeger *J. Chem. Phys. Spectroscopic and light scattering studies of The conformational (rod-to-coil) transition of poly (diacetylene) in solution.*1985.
- [44]. M. Rawiso. J.-P. Aimé. J.-L. Fave M. Schott. M. A. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl, G. Wegner .*Solutions of polydiacetylenes in good and poor solvents: a Light and neutron scattering study.*1988.
- [45]. J.-P. Aimé F. Bargain, M. Schott.H. Eckhardt. G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer *Phys. Rev. Structural study of doped and undoped polythiophene in solution by small-angle Neutron scattering.*1989.
- [46]. Zhao. H. Chen. F. Lewis's. W. Price. W. E. and Wallace. G. *Studies of Electropolymerisation of sodium 2-(3-thienyl) ethyl sulfonate. Reactive & FunctionalPolymers.* 1997.
- [47]. Lim.E. Jung. B.-J. Shim. H.-K. Taguchi. T. Noda.B. Kambayashi. T.Mori. T. Ishikawa. K. Takezoe. H. and Do. L.-M. *Nan scale thin-film morphologies andField-effect transistor behavior of oligothiophene derivatives. Organic Electronics.*2006.
- [48]. Kim. S. K. Lee.J.-H. and Hwang. D.-H.. *El properties of an alternating copolymer Composed of phenothazine and thiophene heterocycles. Synthetic Metals* 2005.
- [49]. Ohmori.Y. Morishima. C.Uchida. M. and Yoshino. K. *Dynamic characteristicsOf electroluminescent diodes utilizing conducting polymers. Synthetic Metals.* 1993.

- [50]. Promarak. V. Punkvuang. A. Jungsuttiwong. S. Saengsuwan. S. Sudyoasuk T. and Keawin. T. Synthesis. Optical. Electrochemical. And thermal properties of a, a-Bis (9, 9-bis-n-hexylfluorenyl)-substituted oligothiophènes. Tetrahedron Letters. 2007.
- [51]. Kreja. L. Czerwifiski. W. Kurzawa. J. and Kurzawa. M. Structure and electrical properties of chemically modified poly (3-alkylthiophenes). Synthetic Metals. 1995.
- [52]. Lee. J. Y. Kwon. Y. J. Woo. J.-W. and Moon. D. K. Synthesis and characterization of Fluorine–thiophene-based p-conjugated polymers using coupling reaction. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2008.
- [53]. Pang. I. Kim. H. Kim. S. Jeong. K. Jung. H. S. Yu. C.-J. Soh. H. and Lee. J. Aminosilane monolayer-assisted patterning of conductive poly(3,4-éthylènedioxythiophène) source/drain electrodes for bottom contact pentacene thin film transistors. Organic Electronics .2010.
- [54]. Diane. A. A. Fall. M. Guène. M. Dieng.M. M. Deflorian. F. Rossi. S. Bonora.P. and Volpe. C. D. Electrochemical impedance spectroscopy of polybithiophene films in an aqueous LiClO₄ solution. C. R. Chime. 2007.
- [55]. Odaci. D. Kayahan. S. K. Timur. S. and Toppare. L. Use of a thiophene-based conducting polymer in microbial biosensing. Electrochimica . 2008.
- [56]. Nguyen. P. T. Rammelt. U. Plieth. W. Richter. S. Plötner. M.Fischer. W.-J. Kiriy. N. Kamloth. K. P. and Adler. H.-J. Experiments with organic field effect transistors based on polythiophene and thiophene oligomers. Electrochimica .2005.
- [57]. Urien. M. Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible. Bordeaux I .2008.
- [58]. McConnell. H. M. Rice. P. Wada. G. H. Owicki. J. C. and Parce. J. W.The Microphysio eter biosensor. Current Opinion in Structural Biology. 1991.
- [59]. Nicho. M. E. Hu. H. Lopez-Mata. C. and Escalante. J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electro chromic device. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2004.
- [60]. Liu. X. Knupfer. M. and Huisman. B. –H.Electronic properties of the interface between a.w-dihexyl-quaterthiophene and gold. Surface Science .2005 .
- [61]. Knupfer. M. and Liu. X. Interface electronic properties of oligothiophènes: the effect of chain length and chemical substituants. Surface Science. 2006.
- [62]. Choi. J. H. Cho. D. Park. H. J. Jin. S.-H. Jung.S. Yi. M. Kun Song. C. K. and Chan Yoon.U. C. Synthesis and characterization of a series of bis(dimethyl-noctylsilyl) oligothiophènes for organic thin film transistor applications. Synthetic Metals. 2009.
- [63]. T. G. Yashas Gowda. M. R. Sanjay. K. Subrahmanya Bhat. P. Madhu. P.Senthamaraikannan. B. Yogesha . Polymer Matrix- Natural Fiber composites: An Overview .Journal Cogent Engineering .2018.
- [64]. Edited by Sabu Thomas. Kuruvilla Joseph. Sant Kumar Malhotra. Koichi Goda. and Meyyarappallil Sadasivan Sreekala .Polymer Composites. 2012 .
- [65]. Documents.irevues.inist.fr/bistream/handle/2042/.../c%26T.1985.13.250.pdf?...1

- [66]. Ru-Min Wang. Shui-Rong Zheng and ya-ping Zheng. Polymer matrix composites and technology.
- [67]. Rui Pedro Carreira. Decathlon. les matériaux composites dans l'industrie des sports et loisirs congrès Rfis .2005.
- [68]. Toensmeier P. 'Slimming Down', *Plastics Engineering*, 68,2012.
- [69]. Paduchowicz M. Górski A. Czmochoowski J. Rusiński E. 'Numerical and experimental identification of vibration convection chamber of fluid powerbowl'. *Journal of Vibroengineering*. 14. 2012.
- [70]. j berthe^a. M .brieu^b. E.deletombe^a. Comportement thermomécanique des composites à matrice organique 22^{ème} congrès français de mécanique lyon. 2015.
- [71]. Lionel GENDRE. Les grandes familles de matériaux composites. 2011.
- [72]. Naslain R. Sic-matrix composites: non-brittle ceramics for thermo structural application, *Intern. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005.
- [73]. Naslain R. Ceramic matrix processed by CVI: highly tailor able non-brittle ceramics for thermo structural applications. *The Art of Ceramics: The Blend of Art and Science in Technology*. N. Claussen (ed). Techna.Faenza. 2001.
- [74]. Roger Naslain et Alain Guette. Application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température. *L'actualité chimique* . 2006.
- [75]. Jean François Silvain. Jean Marc. Heinz-Amélie Veillère. Matériaux composites à matrices métallique. 2018.
- [76]. Lionel GENDRE. Matériaux composites et structure composites. 2011.
- [77]. Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. 2010.
- [78]. Moez Frikha . Neila Masmoudi .Chedly Bradai. Comportement de l'interface dans un matériau composite .*Revue des Composites et des matériaux Avancés*. 2006.
- [79]. Zapata-massot Céline. Synthèse de matériaux composites par Co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux. Thèse l'institut national polytechnique de Toulouse. 2004.
- [80]. Cassagnol et coll. 1998. Pouzet et coll. 1993.
- [81]. Hinrichsen. J. The Material Down-selection Process for A3XX.CAES. 19th European Conference on Materials for Aerospace Applications, Munich. 2000.
- [82]. Pora. J. & Hinrichsen. J. Material and technology developments for the Airbus A380. 22nd International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering, La Defense. Paris. France. 2001.
- [83]. Blythe. A.R. Electrical properties of polymer. Cambridge University Press Cambridge. London.1979.
- [84]. Georgios Koronis. Arlindo Silva and Mihail Fontul .Green Composite: A review of adequate materials for automotive application. *Composites*.2013.
- [85]. S Ramakrishna. J Mayer. E Winter mantel. Kam W Leong. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*. 2001.
- [86]. E. Salernitano. C. Migliaresi. Composite materials for biomedical applications: a review. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*. 2003.

- [87]. Suddell B. Industrial Fibres: Recent and Current Developments. In Proceedings of the Symposium on Natural Fibres. 2009.
- [88]. T. Y. Kam. J. H. Jiang. H. H. Yang. R. R. Chang. F. M. Lai. and Y. C. Tseng .Fabrication and Testing of Composite Sandwich Blades for a Small Wind Power System. PEA-AIT International Conference on Energy and Sustainable Development. 2010.
- [89]. M A Drewry.and G A Georgiou .A review of NDT techniques for wind turbines. Wind turbine NDT.2006.
- [90]. J. L. Wang. Application of Composite Materials on Sports Equipments. Applied Mechanics and Materials. 2012.
- [91]. Froes. F. H.Is the Use of Advanced Materials in Sports Equipment Unethical?.JOM.1997.
- [92]. ZJ de Beer. Applications for composite materials in the mining and metallurgy industry. present and future.
- [93]. M.K. Lila. Fanindra Kumar.Sanjay Sharma. Composites from waste for civil engineering applications.i-manager's Journal on Material Science. 2013.
- [94]. La diffraction cohérente des rayons X. Sylvain Ravy . Synchrotron SOLEIL. L'ormes Merisiers.Saint-Aubin. BP 48. 91192 Gif-sur-Yvette Cedex .

ملخص

تحتوي البوليمرات الموصلية على بنية كيميائية معينة (رابطة بديلة مفردة ومزدوجة) تتيح عن طريق الأكسدة والاختزال المنشط للحصول على مواد ذات الموصلية الكهربائية المتغيرة وخصائص فريدة من نوعها.

لقد وجد البوليمر ثيوفين تطبيقه في مختلف المجالات الصناعية بفضل عملية التوليف البسيطة وغير المكلفة ، واستقراره الجيد في الهواء المحيط وخصوصاً خصائصه الجيدة للتوصيل الإلكتروني .

تتميز المركبات النانوية المستندة إلى البوليمر بتشتت المواد (التعزيز) بترتيب نانومتر واحد في مصفوفات البوليمر . هذا يؤدي إلى تحسن في الخواص (الميكانيكية والحرارية) للبوليمر .

مصلحة العمل الحالي هو تحسين خصائص البوليمر ثيوفين من خلال توليف المواد المركبة مصفوفة البوليمر ثيوفين . إن إدخال أكسيد الكاديوم كتعزيز في مصفوفة البوليمر (أ) يجعل من الممكن من ناحية الحصول على مركب نانوي ومن ناحية أخرى تحسين هذه الخصائص . لقد حددت طرق التوصيف المستخدمة وتحويل الأشعة تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية هيكل المركبات النانوية التي تم الحصول عليها .

أكدت نتائج حيود الأشعة السينية للمركبات النانوية بنسبة 5% ، 10% ، 20% ، 30% ، و 40% من المواد النانوية تأكيد تقاطع أكسيد كاديوم في مصفوفة البوليمر ثيوفين . قد يكون عدم وجود قمم أكسيد كاديوم مميزة في حيود الأشعة السينية للمادة المركبة بنسبة 15% بسبب فشل دمج أكسيد في البوليمر . و يلاحظ نفس نتائج في الأشعة تحت الحمراء .

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الموصلية ، البوليمر ثيوفين ، المركبات النانوية ، أكسيد كاديوم

Résumé :

Les polymères conducteurs ont une structure chimique particulière (simple et double liaison alternée) qui permettent par dopage redox d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques.

Le polythiophène a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à son procédé de synthèse simple et non coûteux, sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique.

Les nanocomposites à base de polymère sont caractérisés par la dispersion des matériaux (renfort) de l'ordre du nanomètre dans les matrices polymériques. Ceci engendre une amélioration des propriétés (mécaniques et thermiques) du polymère.

L'intérêt de présent travail est l'amélioration des propriétés de polythiophène par la synthèse de matériau composite à matrice polythiophénique. L'insertion de l'oxyde de cadmium comme renfort dans la matrice de polymère a permis d'une part l'obtention du nanocomposite et d'autre part l'amélioration de ces propriétés. Les méthodes de caractérisation employées, infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR) et diffraction de rayon X (DRX) ont permis d'identifier la structure de nanocomposites obtenus.

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) des nanocomposites à taux de charge de 5%, 10%, 20%, 30% et 40% ont confirmé l'intercalation de CdO dans la matrice polythiophénique. L'absence des pics caractéristiques de CdO dans la DRX pour le matériau composite avec 15% de CdO peut être due au **Ne pas incorporer l'oxyde dans le polymère??** . **Les mêmes résultats sont observés pour l'IR.**

Mots clés : polymère conducteur, polythiophène, nanocomposites, CdO.

Abstract

The conductive polymers have a particular chemical structure (single and double alternate bond) which allows by redox doping to obtain materials having a variable electrical conductivity and unique properties.

Polythiophene has found its application in various industrial fields thanks to its simple and inexpensive synthesis process, its good stability in the ambient air and especially its good properties of electronic conduction.

The nanocomposites based on polymer are characterized by the dispersion of materials (reinforcement) of the order of one nanometer in the polymer matrices. This leads to an improvement in the properties (mechanical and thermal) of the polymer.

The interest of present work is the improvement of polythiophene properties by the synthesis of polythiophenic matrix composite material. The insertion of the cadmium oxide as a reinforcement in the polymer matrix makes it possible on the one hand to obtain the nanocomposite and on the other hand to improve these properties. The methods of characterization used, infrared transform Fourier (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) have identified the structure of nanocomposites obtained.

The X-ray diffraction (XRD) results of nanocomposites at 5%, 10%, 20%, 30% and 40% nanocomposites confirmed the intercalation of CdO in the polythiophenic matrix. The absence of characteristic CdO peaks in the XRD for the composite material with 15% CdO may be due to the failure to incorporate the oxide in the polymer. . The same results are observed for the IR.

Key words: conductive polymer, polythiophene, nanocomposites, CdO.

