

Table des matières

1	Étude bibliographique	3
1	Polymère conducteur	4
2	Matrice polymère	7
3	Préparation des composites	7
3.1	Composites élaborés par polymérisation d'aniline en présence de la matrice (méthode 1)	8
3.2	Composites élaborés par mélange de la polyaniline (PANI) avec la matrice (méthode 2)	10
3.3	Composites obtenus par polymérisation de la matrice en présence de la PANI (méthode 3)	11
3.4	Avantages et inconvénients des différentes méthodes de prépa- ration	12
4	Propriétés des composites conducteurs	13
4.1	Propriétés électriques	13
4.1.1	Influence du pourcentage de PANI : phénomène de percolation des amas conducteurs	13
4.1.2	Influence de l'acide dopant	15
4.2	Propriétés diélectriques	16
4.2.1	Études diélectriques	16
4.2.2	Propriétés diélectriques des composites	18
4.3	Propriétés mécaniques	20
4.4	Morphologie et structure, propriétés thermiques	21
5	Les applications possibles des composites conducteurs à base de PANI	22
2	Composites polymères conducteurs en volume	31
1	Méthode de préparation des composites polymères conducteurs en volume	31
2	Phénomène de percolation	32

3	Propriétés diélectriques	32
3.1	Composites PA-11/PANI-TSA	33
3.2	Dopage additionnel	34
3.3	Vieillissement - dédopage-redopage	35
3.4	Influence de l'acide-dopant et de la taille des particules de la matrice polymère	36
4	Étude par spectrométrie Raman confocale	38
5	Films composites	41
5.1	Élaboration des films composites	41
5.2	Mesures diélectriques des films composites	42
3	Composites polymères conducteurs en surface (PA-6/PANI et PU/PANI).	
	Élaboration et caractérisation	47
1	Elaboration des composites polymères conducteurs en surface : polymérisation <i>in-situ</i> de l'aniline	47
1.1	Méthode d'imprégnation de la matrice polymère	47
1.2	Préparation des films composites polymères	48
2	Les études d'imprégnation	49
2.1	Imprégnation des films de PA-6 dans différentes solutions	49
2.2	Imprégnation dans l'aniline	51
2.3	Imprégnation des films de PU dans l'aniline	52
3	Analyse par calorimétrie différentielle	53
4	Structure et morphologie	56
4.1	Spectrométrie Raman confocale	56
4.2	AFM : Images électriques et topographiques de la surface	59
5	Propriétés optiques des films composites PA-6/PANI	61
6	Propriétés électriques : technique 4 pointes	63
7	Propriétés diélectriques	64
7.1	Film de PA-6 vierge	64
7.2	Films composites polymères conducteurs en surface	66
7.2.1	Influence du dopage	66
7.2.2	Processus de dopage-dédopage-redopage	68
7.2.3	Influence du taux de PANI sur les propriétés diélectriques	69
4	Modélisation : théorie de Maxwell-Wagner-Hanai	85
1	Approches théoriques	85
1.1	Considérations théoriques : la formule de MWH	88
1.2	Le modèle de relaxation d'interface basé sur la TME de MWH	89

2	Application du modèle aux données expérimentales	93
Annexes		109
Appendices		111
A		113
1	Technique d'élaboration	114
1.1	Polymères étudiés et produits chimiques	114
2	Caractérisation	114
2.1	Mesures diélectriques	114
2.2	Mesures électriques par technique 4 pointes	117
2.3	Technique d'imagerie AFM	118
2.4	Spectrométrie Raman confocale	119
2.5	Analyse par calorimétrie différentielle	120
2.6	Absorption optique	120

Abbreviations

AFM	: microscope à force atomique
APS	: persulfate d'ammonium
CPC	: composite polymère conducteur
CSA	: acide camphorsulfonique
DBSA	: acide dodécyl benzène sulfonique
DMF	: diméthylformamide
DRS	: spectroscopie de relaxation diélectrique
DSC	: calorimétrie différentielle à balayage
HN	: Havriliak-Negami
MEB	: microscopie électronique à balayage
MSA	: acide méthanesulfonique
MWS	: Maxwell-Wagner-Sillars
MWH	: Maxwell-Wagner-Hanai
NMP	: N-méthyl-2-pyrrolidone
PA	: polyamide
PANI	: polyaniline
P_c	: seuil de percolation
PCI	: polymère conducteur intrinsèque
PET	: polyethylene terephthalate
PMMA	: polyméthyl méthacrylate
PS	: polystyrène
PU	: polyuréthane
PVDF	: polyfluorure de vinylidène
SBS	: styrene-butadiène-styrène
THF	: tétrahydrofurane
TSA	: acide toluènesulfonique

Introduction générale – Motivation de l'étude

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCIs) constituent une famille de conducteurs organiques dont les propriétés électriques et mécaniques sont étudiées depuis la fin des années 1970. Aujourd'hui, ces matériaux font encore l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Ces polymères sont largement utilisés dans différents domaines d'application, comme électrodes dans des batteries rechargeables, dans les revêtements anticorrosion, les écrans électromagnétiques, les capteurs, etc.

Toutefois, les PCIs présentent des inconvénients tels que l'insolubilité et la fragilité en raison de la faiblesse de leurs propriétés mécaniques. Pour y remédier, les efforts se sont déplacés vers l'élaboration de composites polymères où les PCIs sont mélangés avec des polymères classiques (PA, PET, PU, PVDF, ...). Ces composites polymères conducteurs présentent l'avantage d'associer aux propriétés électriques des polymères conducteurs les propriétés mécaniques des polymères classiques. Les composites qui font l'objet de cette étude sont à base de polyaniline (PANI) car dans la famille des PCIs la PANI tient une place importante. C'est le polymère qui s'est avéré le plus stable chimiquement une fois préparé dans son état conducteur. L'utilisation des différents polyamides (PA) (PA-6, PA-11, PA-12) et du polyuréthane (PU) comme matrice permet d'avoir une bonne alliance entre de bonnes propriétés mécaniques et propriétés électriques.

Dans ce contexte, une méthode originale développée au laboratoire en collaboration avec le laboratoire de l'Institut de Chimie Bioorganique et de Pétrochimie de l'académie nationale de l'Ukraine consiste à élaborer des films composites polymères conducteurs en surface par imprégnation du film polymère dans le monomère suivie d'une polymérisation *in-situ* du monomère et d'un dopage externe avec un acide.

Nous avons aussi réalisé des composites polymères conducteurs en volume sous forme de poudre à partir desquelles nous avons pu élaborer des films minces composites

PA/PANI par spin-coating et étudier les propriétés électriques de ces films pour vérifier si les propriétés de ces matériaux (notamment la conductivité) sont conservées. Les composites conducteurs, une fois élaborés ont été étudiés par spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS), par la technique 4 points, la spectrométrie Raman, l'AFM,...

Cette thèse comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des composites polymères conducteurs notamment du point de vue de leurs propriétés de conduction électronique. Le second chapitre est consacré à l'étude des composites polymères conducteurs en volume. Le troisième chapitre est centré sur la présentation et discussions des résultats d'analyse des films composites en surface PU/PANI et PA-6/PANI étudiés avec les différentes techniques expérimentales (DRS, AFM, spectrométrie Raman, etc) enfin le dernier chapitre est consacré à la modélisation théorique basée sur la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Wagner-Hanai.

Étude bibliographique

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours. En effet l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou les combinant entre eux de diverses manières. C'est ce qui est communément appelé les matériaux composites.

Les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant ou diélectrique dans certains domaines de l'industrie (dans les domaines de l'électricité et de l'électronique). Dans les années 1950, les chercheurs ont eu l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des matériaux conducteurs tels que les métaux,... Deux méthodes ont été étudiées pour synthétiser de tels matériaux. Une première méthode consistait à incorporer des additifs conducteurs dans une matrice polymère [1]. Les additifs utilisés sont généralement des charges conductrices sous forme de poudre ou de fibre, ceci conduisait à l'obtention de composites polymères conducteurs extrinsèques pour souligner le caractère "étranger" des charges conductrices de type carbone, graphite, fils d'acier,... Cette application se heurte parfois à des limitations tel que le taux de charge qui reste $< 10\%$ en volume [2] pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques et qu'en dessous de cette limite les propriétés électriques ne sont pas améliorées. Jayashree et al. [3] ont montré que le pourcentage nécessaire pour obtenir une bonne conduction est $\sim 16\%$ de charges (noir de carbone, fils d'acier, ...) avec cette première méthode.

Vers la fin des années 1970 une nouvelle classe de polymères conducteurs, appelés PCIs, est apparue [4, 5]. Dans ces polymères, dits conjugués, la conductivité résulte de la délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la chaîne organique par oxydo-réduction (dopage). Malgré les propriétés électriques intéressantes, les propriétés mécaniques des PCIs restent cependant faibles [3, 6, 7]. Pour y remédier, une deuxième méthode consiste à associer les PCIs avec des polymères classiques (PA, PU, polyfluorure de vinylidène (PVDF),...) pour former des composites polymères conducteurs (CPC) en volume ou en surface [3], [6] - [18]. La motivation de l'élabo-

ration de ces CPC réside dans les potentialités d'applications nombreuses et variées telles que les capteurs, les revêtements anti-statiques, les écrans électromagnétiques, les matériaux anticorrosion, ...

1 Polymère conducteur

Depuis les travaux de A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977 [4, 5], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, les polymères organiques conjugués font l'objet de recherches intensives. Ils ont montré qu'il est possible après certaines modifications qu'un polymère puisse devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples; de plus il doit être dopé, ce qui consiste à faire une réaction d'oxydo-réduction, le processus de dopage sera rappelé plus loin. Après leurs travaux sur le polyacétylène, les chercheurs se sont bousculés sur le développement de nouvelles familles de PCIs stables dans l'air. De nombreux polymères conducteurs ont été étudiés [6, 19]. Le polythiophène, le polypyrrole et la PANI sont les polymères les plus étudiés et aussi les plus utilisés dans des applications en raison de leur stabilité dans l'air. Dans l'objectif de l'accroissement de la conductivité de ces PCIs, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre. Ils ont aussi cherché à comprendre les mécanismes de transport dans les polymères conjugués.

La synthèse de la PANI remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby [20] l'obtient pour la première fois par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier en 1910 que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANI par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium (APS) [21]. Plus tard, en 1985 MacDiarmid avait décrit la PANI comme un nouveau polymère conducteur [22]. Et depuis le début des années 1990 [23] - [25] jusqu'à nos jours la polyaniline tient une place importante dans le domaine des polymères conducteurs. Par comparaison avec d'autres PCIs [25, 26], la PANI s'est avérée la plus stable chimiquement une fois préparée dans son état conducteur. La méthode de synthèse par voie chimique qui permettra d'obtenir la PANI présente les meilleurs résultats dans trois catégories - chimique, physique ainsi qu'une synthèse facile.

Dans la littérature, il a été montré que la méthode de synthèse des polymères conjugués influe sur les propriétés du matériau [27]. Dans le cas de la PANI, de nombreuses méthodes de préparation ont été utilisées afin d'obtenir une conductivité élevée [27]. Ainsi, différents acides ont été utilisés pour le dopage

La PANI peut être rendue conductrice par plusieurs méthodes. Une première méthode directe encore appelée “standard” consiste à faire une synthèse de la PANI par voie chimique. Par cette méthode l’aniline est polymérisée par action d’agents oxydants chimiques, tels que l’APS [27], le dichromate de potassium, le persulfate de potassium,... en présence d’un acide qui sert de dopant. Une autre méthode consiste à polymériser l’aniline électrochimiquement par oxydation anodique au sein d’un solvant qui est généralement un solvant polaire (dichlorométhane, chloroforme, tétrahydrofurane (THF), N,N-diméthylformamide (DMF),...) et en présence d’un électrolyte approprié (solution adaptée qui permet le passage du courant électrique par déplacement d’ions) [29]. Particulièrement dans le cas d’aniline on utilise l’acide tel que le HCl [9]. Il existe d’autres méthodes pour synthétiser la PANI, tels que la méthode plasma [30], par voie sol-gel [31], par sonochimie [32, 33], ...

Il est connu que la PANI existe dans trois états d’oxydation bien définis [34] - [36] : leucoemeraldine (LE), emeraldine base (EB) et la pernigraniline (PNA) (Fig. 1.1).

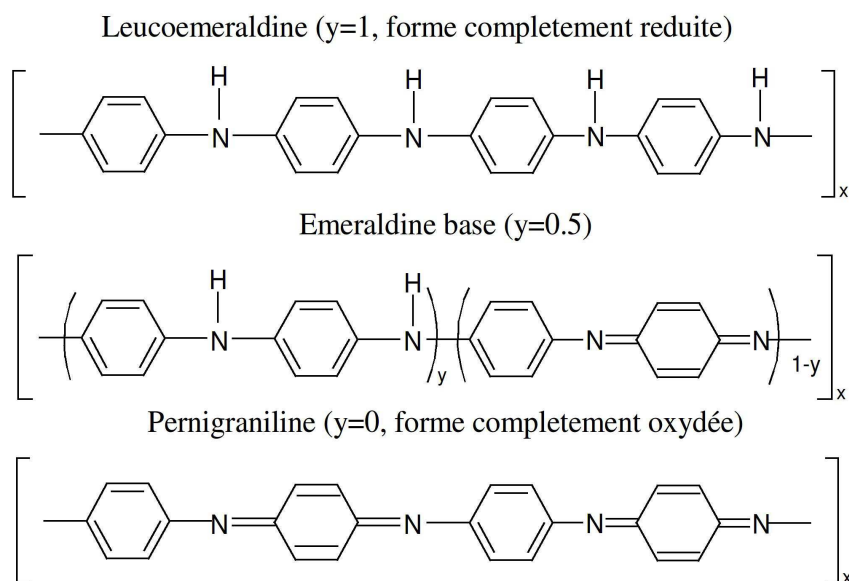


FIG. 1.1 – Les différents états d’oxydation de la PANI

Le dopage d’un polymère conjugué consiste généralement à enlever des électrons par oxydation ou à en ajouter par réduction. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure morphologique et aussi la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optiques (la couleur) des PCIs (qui passe du bleu au vert après dopage dans le cas de PANI) quelque soit le type de dopant utilisé [9]. Les formules chimiques de la PANI dopée (emeraldine sel) et non dopée (emeraldine base) sont

représentées sur la Fig. 1.2.

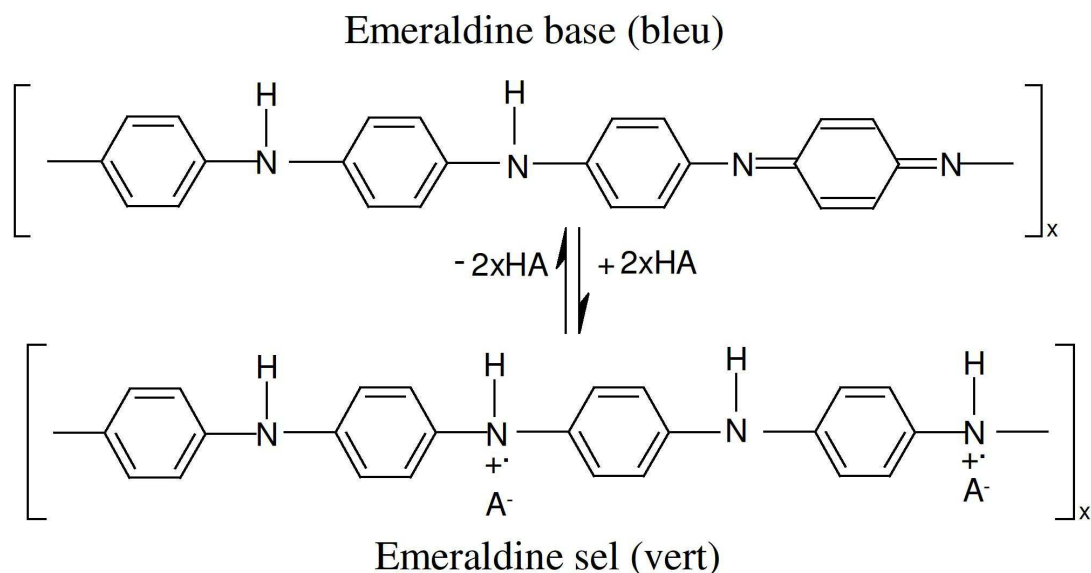


FIG. 1.2 – Formules chimiques représentant la PANI dopée par un acide HA (A^- anions) et la PANI dédopée

En ce qui concerne les effets de vieillissement, la PANI est très stable. Stejskal et al. [27] ont montré que la réduction observée sur la conduction était $\sim 10\%$ après plus d'un an de stockage. Des valeurs de conductivité entre 10 et 100 S/cm relevées sur différents échantillons ont baissé à 4 ± 2 S/cm (moyenne de 59 échantillons) au bout de quelques jours. Cette réduction paraît plutôt grande, mais comparée à la faible conductivité de la PANI non dopée ($\sim 10^{-9}$ S/cm), un tel changement est négligeable.

La polymérisation en milieu acide est d'une grande importance pour le dopage. Aussi la polymérisation *in-situ* permet d'obtenir des masses moléculaires importantes et contenant peu de défauts de structure. Pour cela, une variété d'acides organiques (acide toluènesulfonique (TSA); acide camphorsulfonique (CSA); acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA); acide méthanesulfonique (MSA); le diester 2-éthylhexyl de l'acide 4 sulphophtalique (DEHEPSA);...) et inorganiques (acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H_2SO_4),...) de concentration différentes a été utilisée dans les synthèses de la PANI [8] - [11], [37]. La PANI obtenue avec ces divers acides présente des solubilités, des valeurs de conductivités et une stabilité différentes [9], [35] - [41].

2 Matrice polymère

Devant une multitude de polymères classiques le choix est porté sur les polyamides d'une part, sur demande industrielle (contrat ATOFINA) et d'autre part pour leurs avantages particuliers : excellentes propriétés mécaniques (traction, fatigue), une bonne isolation électrique, une très large plage de température de fusion (443 K à 493 K) et une bonne résistance chimique [42]. Les polyamides sont partiellement cristallins. L'inconvénient de ces polymères est la mauvaise tenue à l'eau ; le taux d'humidité a une influence sur le comportement mécanique du PA-6, c'est-à-dire les propriétés mécaniques sont altérées quand les polyamides sont maintenus en présence d'eau [43]. Ce sont de bons isolants avec des propriétés diélectriques particulières, à savoir une constante diélectrique élevée et de faibles pertes diélectriques.

Le PU est un élastomère obtenu par un procédé chimique ou polymérisation. La matrice de PU a été choisie pour sa souplesse, sa flexibilité et surtout sa durabilité. Le PU a ainsi une bonne résistance au déchirement, à l'abrasion, au poinçonnement, à l'humidité ainsi qu'aux températures extrêmes.

Ainsi, ces matrices (PU et PA) sont choisis pour leurs bonnes propriétés mécaniques et aussi parce qu'elles sont utilisées dans plusieurs secteurs d'activités tels que l'industrie automobile, l'aéronautique, le bâtiment, l'ameublement, etc. Elles sont également une solution d'isolation performante pour les toitures, murs et sols.

3 Préparation des composites

Un matériau composite est une combinaison de constituants, tels que des alliages de métaux, des mélanges de polymères organiques, des métaux recouverts de ces polymères organiques, etc... Le nouveau matériau ainsi constitué possède les propriétés que chaque constituant ne pouvait posséder seul. Ce procédé permet d'améliorer les propriétés de ces matériaux en vue d'une application particulière.

Les composites faits à partir d'un polymère classique et de charges électriques peuvent avoir une conductivité électrique si et seulement si des chemins de conduction existent. On parlera alors de phénomène de percolation qui se produit à partir d'une concentration minimale critique de charges électriques appelé seuil de percolation (p_c).

Les matériaux composites basés sur la PANI présentent un intérêt particulièrement croissant dans le domaine de l'industrie. Il existe plusieurs méthodes permettant d'élaborer ces composites. Une des méthodes consiste à polymériser l'aniline en présence de la matrice polymère (**méthode 1**). Une autre méthode consiste à faire un simple mélange de la PANI déjà préparée avec une matrice polymère (**méthode**

2). Enfin, une dernière méthode est la polymérisation de la matrice en présence de la PANI (**méthode 3**).

3.1 Composites élaborés par polymérisation d'aniline en présence de la matrice (méthode 1)

Élaborer des composites conducteurs par polymérisation d'aniline en présence de la matrice consiste à imprégner la matrice d'aniline (cas des films) ou à mélanger l'aniline avec la matrice (cas des poudres). La polymérisation d'aniline peut se faire à différentes températures (-15°C [11], 0°C [44], 5°C [12], l'ambiante [9], etc.) en présence d'un oxydant (l'APS couramment utilisé, le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [13], le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) [8], le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [14], etc). L'aniline imprégnant différents polymères isolants tels que le polycarbonate [15], le poly(méthyl methacrylate) (PMMA) [16], PVDF [17], PU [11, 12, 44], polystyrène (PS) [18] est polymérisée en présence de l'acide. A cet effet, plusieurs types d'acides aussi bien inorganiques (HCl , H_2SO_4 , ...) [11, 12, 18, 37, 43], qu'organiques (DBSA [44], TSA, CSA,...) peuvent être utilisés pour la polymérisation et pour le dopage. Plusieurs auteurs [9, 15, 17, 18, 45] ont procédé à la préparation des composites par voie chimique (polymérisation *in-situ*). Mal-monge et al. ont obtenu des films composites conducteurs à base de PVDF et de la PANI par polymérisation *in-situ* de l'aniline dans la solution de PVDF préalablement dissout dans du DMF en présence du TSA comme dopant [17]. Les films obtenus ont une conductivité élevée de l'ordre de $0,5 \text{ S/cm}$. Ils ont montré que cette conductivité dépendait des paramètres de synthèse tel que le rapport acide/aniline et oxydant/aniline dans le composite. Aussi Woo et al. ont élaboré des composites à base de PS dissout dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est versé goutte à goutte dans la solution d'aniline [18]. Des poudres composites sont obtenues par polymérisation *in-situ* d'aniline en présence d' HCl et d'APS comme oxydant.

Xie et al. ont polymérisé l'aniline avec l'APS en présence du copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS) en le dopant avec du DBSA [45]. Ils ont constaté que lorsque le taux de la PANI dans le composite était inférieur à 12% en poids, le matériau composite se comportait comme un élastomère thermoplastique. Chiang et al. ont procédé à la préparation du film de PU en utilisant du PU réticulé avec du fullerenol [11]. Au final, ils ont obtenu des couches minces d'environ $20 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur de la PANI distribuée dans la matrice polymère. Chwang et al. ont utilisé la solution aqueuse dispersée de PU préparé à partir des pré-polymères (le polypropylène glycol 700 (PPG-700)) et le diisocyanate de toluène (TDI) [44]. Dans ce dernier cas, le prépolymère est versé dans une solution d'acide bis(hydroxyléthyl)-

aminopropanesulfonique (DS-200) dans le diméthyl acétamide (DMAc). Cette solution est mélangée avec le triéthylamine, l'acétone et une grande quantité d'eau désionisée [44]. Le poly(N-vinylpyrrolidone) permet de stabiliser les colloïdes pour éviter des agglomérations. Le film de PU obtenu est placé dans une solution d'aniline dans du THF pour l'imprégnation [11].

Park et al. ont procédé à l'élaboration de films composites à partir de films de PA-6 contenant du chlorure de cuivre (CuCl_2 , agent oxydant) suspendus au-dessus d'une solution aqueuse d'aniline et d'HCl dans un réacteur et maintenus dans un vide statique de 160 torr à température ambiante [46]. Ils ont réalisé des films composites transparents de PA-6/PANI grâce aux vapeurs d'aniline et d'HCl qui ont diffusé dans la matrice polymère, suivi d'une polymérisation oxydative de l'aniline. Le sel d'aniline a été également formé et déposé au fond du réacteur. Ils ont trouvé des valeurs de conductivité allant jusqu'à 10^{-2} S/cm, contrôlée en faisant varier les conditions expérimentales pour la synthèse du composite. La stabilité de la conductivité à l'exposition à l'air ambiant est très bonne, la conductivité diminue de moins d'un ordre de grandeur au bout d'un mois d'exposition. Ils ont pu observer par microscopie électronique à balayage (MEB) la formation de fibres de PANI dans la matrice polymère en faisant de façon simultanée la polymérisation de l'aniline et la protonation de la PANI dans le composite, tandis que les domaines discontinus de la PANI sont formés à la suite de la simple polymérisation d'aniline dans le composite [46].

L'aniline peut aussi être polymérisée par voie électrochimique [47, 48]. Dans ce cas, l'aniline qui imprègne la matrice polymère est polymérisée par oxydation anodique. Masdarolomoor et al. ont préparé des composites à base de poly(2-méthoxyaniline-5-sulfonique acide) (PMAS)/PANI où la polymérisation d'aniline est réalisée en milieu aqueux sur une électrode [48]. Cette électrode qui est l'électrode de travail est recouverte de platine pour aider à l'adhésion du film de PANI à la surface. Les films PMAS/PANI ont été déposés à température ambiante par polymérisation potentiodynamique de l'aniline en présence du PMAS dopé en appliquant un potentiel de balayage entre -0,5 et 1,1 V avec un taux de numérisation de 25 ou 50 mV/s. La synthèse de l'acide polystyrènesulfonique (PSSA)/PANI par voie électrochimique en utilisant du polystyrène sulfonate (sel de sodium) comme dopant dans des conditions identiques à celles utilisées pour la synthèse du PMAS/PANI a été faite [48].

3.2 Composites élaborés par mélange de la polyaniline (PANI) avec la matrice (méthode 2)

Cette méthode consiste à faire un simple mélange de PANI avec la matrice isolante. Il existe dans la littérature plusieurs exemples expérimentaux de systèmes composites préparés par simple mélange du polymère conducteur et de la matrice polymère isolante. On peut citer par exemple Zhang et al. [49] qui ont élaboré des composites à base du PA-11 et de la polyaniline par un simple mélange de deux composants. La synthèse chimique de la polyaniline obtenue sous forme de poudre en mélangeant de l'aniline avec de l'APS et du HCl pour doper a été faite. Ce mélange a été maintenu à une température de -2°C . Une fois obtenue dans son état poudre émeraldine (Fig. 1.1), la PANI et le PA-11 ont été dissouts séparément dans l'acide sulfurique avant de les mélanger à température ambiante. Des films composites de PA-11/PANI avec des valeurs de conductivité intéressantes [49] proches de celles mesurées sur des composites à base de PET/noir de carbone (jusqu'à 10^{-1} S/cm) ont été obtenus par cette méthode. Zagorska et al. ont procédé par la même méthode à l'élaboration des composites à base du PA-6/PANI en utilisant l'acide formique qui a servi de dopant et de dissolvant des deux composants (PANI et PA-6) [50].

Dans certains cas le complexe PANI-acide est dissout au préalable [51], puis la solution obtenue est mélangée avec le polymère, par exemple du PU [44, 52]. Dans d'autres cas ont dissout le mélange matrice/PANI dans différents solvants comme l'eau, le DMF [52],... Le DMF est un solvant organique qui permet d'améliorer la diffusion des ions dopants dans le film. Les films peuvent ainsi être préparés par évaporation du solvant à différentes températures [43]. Amado et al. ont obtenu des films avec différentes concentrations de PANI comprises entre 10 et 20% par cette méthode [52].

Haberko et al. ont préparé des films minces à partir d'un composite à base du PS/PANI élaboré par la méthode des mélanges [53]. Ils ont donc mélangé la PANI préparée préalablement avec du CSA et l'ensemble dissout dans du chloroforme. Cette solution a été mélangée pendant une durée de six jours pour avoir une solution bien homogène, puis ils ont ajouté le PS dans la solution. La solution est ensuite filtrée afin d'éliminer les agglomérats de PANI. Avant de faire les films minces par spin coater, la solution PS/PANI a été de nouveau filtrée. Deux méthodes de séchage ont été utilisées l'une sous atmosphère sèche et l'autre sous atmosphère humide. Par cette étude, une forte influence des conditions de préparation sur le processus de séparation de phase des différents échantillons a été montrée. Aussi, les auteurs ont obtenu des films avec des épaisseurs variant entre 20 et 120 nm selon la vitesse choisie pour l'étalement de la goutte [53].

Par cette méthode, Amarnath et al. ont préparé des films composites à base de PANI et de poly(vinyl chloride) (PVC) de conductivité comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} S/cm [54]. Pron et al. ont procédé par la même méthode à l'élaboration de matériaux composites à base de PANI protonée [38]. La protonation de la PANI par un agent protonant organique a permis de favoriser la dissolution de cette dernière. Un agent plastifiant a été utilisé pour permettre une association moléculaire forte et la compatibilité entre la matrice polymère et la PANI. Ils ont obtenu des seuils de percolation faibles, et par conséquent, une conductivité élevée par rapport aux solutions préparées sans agent plastifiant [38].

Nous pouvons constater que la plupart des auteurs font le mélange final, c'est-à-dire la PANI avec la matrice, à température ambiante. Cela s'explique généralement par le fait que les propriétés (électriques, ...) des composites ne sont pas dégradées à température ambiante.

3.3 Composites obtenus par polymérisation de la matrice en présence de la PANI (méthode 3)

Avec cette méthode, les composites matrice/PANI sont obtenus en mélangeant la PANI avec les monomères permettant d'obtenir les différentes matrices (PU, PC, PS, PVDF, etc.) [9] - [18], [44, 45, 48]. Dans le cas des composites à base de PU/PANI fait par Malmonge et al., la polyaniline a été préparée au préalable par la polymérisation d'aniline (0.1M) à des températures comprises entre 0 et 2°C, en utilisant l'APS comme oxydant [55]. Les solutions avec différents pourcentages de PANI (jusqu'à 50%) dans le NMP sont mélangées avec du polyol et un agent réticulant [55]. Par cette méthode des films conducteurs avec différentes épaisseurs variant entre 30 et 100 μm ont été obtenus avec des conductivités allant jusqu'à 10^{-2} S/cm pour un pourcentage en poids d'aniline de 10% contenu dans le composite [55]. Spirkova et al. ont aussi mélangé du PANI avec du trihydroxypoly(oxypropylène) (PPT) et du dibutyle d'étain (DBTL) (catalyseur), auxquels ils ont ajouté du diisocyanatodiphenylmethane (MDI) à la fin de la réaction à température ambiante [56]. Ils ont pu obtenir des films composites à base de PU/PANI avec différents pourcentages de PANI. Bien que les images AFM montre une bonne organisation des chaînes de PANI dans la matrice polymère, les valeurs de conductivité trouvées ont été cependant faibles ($\sigma < 10^{-7}$ S/cm) [56].

3.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes de préparation

Chacune des méthodes présentées a ses propres avantages et ses limites. Le choix de la méthode dépend de l'application envisagée. Par exemple, l'élaboration de CPC en surface n'est pas une méthode viable technologiquement parce que cela demande un grand équipement (hôte aspirante, ...) pour faire l'imprégnation avec de l'aniline. En revanche, avec ce type de composite on peut obtenir des couches conductrices très fines (1-4 μm) [28, 57] avec des valeurs de conductivité allant jusqu'à 10^{-3} S/cm.

Les méthodes de préparation des composites polymères conducteurs dépendent principalement du type de polymère, de sa forme et des propriétés du polymère conducteur utilisé. A noter que, pour utiliser et exploiter les propriétés prometteuses de la PANI, il est important non seulement d'atteindre une haute valeur de conductivité, mais également de la rendre apte à la transformation dans une matrice de polymère approprié.

Dans ce cas, la méthode de synthèse chimique est relativement simple par rapport à la méthode de synthèse électrochimique. Toutefois, l'approche électrochimique a plusieurs avantages dans la réalisation de la PANI dans les matrices polymères. Les propriétés électriques des composites fournis par voie électrochimique peuvent être modifiées par une simple variation des conditions de l'électrolyse. Ainsi, la synthèse électrochimique est propre. Mais l'inconvénient est que la surface du film composite qu'on peut obtenir dépend de la taille de l'électrode utilisée. Aussi il faudrait que les espèces ioniques (monomère et électrolytes) puissent pénétrer dans la matrice polymère choisi. La conductivité électrique des mélanges obtenus par la **méthode 1** se trouve entre $2 \cdot 10^{-1}$ S/cm et $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm [9, 58]. Dans le cas de la polymérisation par oxydation chimique, Hsu a pu atteindre des valeurs de conductivité de 10^{-2} S/cm avec des films composites à base de Nafion/PANI avec seulement 5% en volume d'aniline [58].

Aussi la **méthode 1** donne une bonne homogénéité [9], [11] - [18], [44] et un faible seuil de percolation [9]. Cela veut dire qu'avec des taux de PANI très bas on atteint des valeurs de conductivité élevées jusqu'à 10^{-2} S/cm pour les composites à base de PA [9]. La **méthode 2** est parfois plus souhaitable pour des grandes productions. La **méthode 3** permet d'avoir une bonne distribution de la PANI dans la matrice, mais les valeurs des conductivités atteintes sont faibles malgré des pourcentages élevés de PANI. Dans chaque cas d'application envisagée il faudra regarder quelle méthode est la plus appropriée pour élaborer les composites conducteurs. Par exemple, les CPC en volume sont très intéressants pour l'utilisation comme membrane dans les piles à combustible. Le choix de la méthode est dicté par l'application visée.

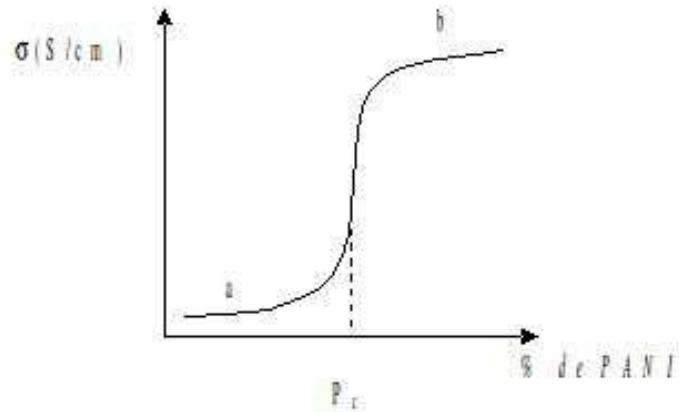


FIG. 1.3 – Variation de la conductivité en fonction du pourcentage de PANI

4 Propriétés des composites conducteurs

4.1 Propriétés électriques

Les matériaux composites conducteurs trouvent de nombreuses applications découlant de la variation de leur résistivité en combinant la conductivité électrique avec celle du renforcement mécanique. La plupart des auteurs utilisent la technique 4 pointes pour évaluer la conductivité électrique à température ambiante [1, 9, 17, 28, 46, 59, 60]. Ces propriétés électriques sont influencées par différents facteurs tels que le taux de PANI dans le composite [9, 61], l'acide dopant [9], la température [45], la nature du solvant [11, 17, 18, 55], l'oxydant [8, 13, 14, 46], etc. Aussi la présence des molécules d'eau dans le matériau composite augmente la conductivité du matériau en ajoutant une conductivité ionique [6]. La manière dont la matrice polymère est mélangée avec la PANI va influencer la valeur de la conductivité [38].

4.1.1 Influence du pourcentage de PANI : phénomène de percolation des amas conducteurs

Pour rendre un polymère conducteur il suffit d'y introduire des particules conductrices, mais la relation qui relie la conductivité électrique à la teneur en charge conductrice n'est pas linéaire comme on peut le voir sur la Figure 1.3.

Dans la Figure 1.3 on peut distinguer les différents comportements de la conductivité en fonction du taux de PANI :

- a : à faible taux de PANI le matériau est isolant – σ ne change pas beaucoup ;
- b : au dessus d'un certain taux de PANI le matériau devient conducteur. La valeur

Pc est le seuil critique du taux de PANI qui indique la transition entre les deux phases (a et b). C'est le seuil de percolation.

Les composites polymères conducteurs, qu'il s'agisse des PA/PANI ou encore des composites faits à base d'autres matrices polymères (PMMA, PVDF, PS, PC, PA,...), présentent des valeurs de seuil de percolation très différentes. Les valeurs de seuil de percolation très faibles (jusqu'à 0.3%) ont été observées dans le cas des composites faits à base de PA/PANI [9]. Par ailleurs, les travaux de Zhang et al. ont montré que le seuil de percolation observé pour des composites à base du PA-11/PANI (élaborés par la **méthode 2**) était d'environ 5% en poids de PANI dans la matrice [49].

Les propriétés électriques dépendent aussi de l'organisation des amas de PANI dans la matrice polymère [17, 38]. Ceci a été observé dans le cas du mélange PVDF/PANI qui a été préparé par polymérisation *in situ* d'aniline dans la solution de PVDF [17, 44]. Malmonge et al. ont montré que la conductivité électrique de ce mélange augmente avec le rapport oxydant/aniline, c'est-à-dire avec l'augmentation du taux de PANI dans la matrice [17]. Ce qui a donné la valeur de conductivité 0.5 S/cm avec 30% de la teneur en poids de PANI à comparer avec $4.2 \cdot 10^{-12}$ S/cm qui représente la conductivité du PVDF vierge [17]. Zhang et al. ont obtenu des valeurs de conductivité comprises entre 10^{-6} et 10^{-1} S/cm pour des composites PA-11/PANI avec des pourcentages de PANI variant entre 0.1 et 20% de la teneur en poids [49].

En résumé, on peut dire que la méthode de préparation de composites conducteurs influe aussi sur les valeurs de la conductivité et les seuils de percolation [18, 61]. Woo et al. ont remarqué que les valeurs de conductivité sont plus élevées dans le cas de la polymérisation d'aniline en présence de la matrice de PS (**méthode 1**) par rapport aux valeurs obtenues par mélange simple de la PANI et du PS (**méthode 2**) [18]. Cette différence est due à une bonne interaction entre la matrice polymère et les particules de PANI dans le cas de la **méthode 1**. Byoung et al. ont obtenu un seuil de percolation de 13% en poids de PANI dans la matrice de PC préparé par la **méthode 1** [15]. Ce seuil de percolation est cohérent avec celui trouvé en utilisant du polythiophène (PTh) et du polypyrrole (PPy) comme polymère conducteur [62].

Xie et al. ont aussi confirmé que la méthode d'élaboration des composites influe sur le seuil de percolation [45]. Ils ont utilisé deux méthodes de préparation des composites à base de SBS/PANI. Une méthode de traitement par fusion (MF) qui consistait à appliquer une pression à 403 K pendant 7 min et une deuxième méthode, appelé méthode solution (MS), par laquelle ils ont obtenu des films composites en moulant la solution à température ambiante et séché sous vide à 313 K [45]. La conductivité des composites obtenus par ces 2 méthodes présentent différents seuils

de percolation : 10% en poids de l'échantillon pour la MF et 7% en poids de PANI pour la MS. Ce phénomène a été expliqué par la dispersion uniforme de la PANI dans la matrice de l'échantillon fait par la méthode MS. La conductivité des composites obtenus par la méthode MS est environ 10^5 fois supérieure à celle obtenue par la méthode MF. Ce résultat montre que la méthode de préparation a un effet considérable sur le comportement de la dispersion et de la formation des chemins de conduction.

Le dopage additionnel, c'est-à-dire le rajout de l'acide dans le composite, est aussi un moyen efficace qui permet d'augmenter la conductivité du matériau et cela joue aussi sur le seuil de percolation. Pour ces deux types de traitement (MF et MS) les valeurs de conductivité ont augmenté d'environ deux ordres de grandeur après un dopage additionnel dans le composite [45]. Xie et al. ont constaté que la valeur de conductivité du film élaboré par MS augmente plus que celle du MF. Par conséquent, le seuil de percolation diminue, il passe de 7 à 3% en poids de PANI dans la matrice pour MS [45]. Les propriétés électriques de ces composites se dégradent à haute température. On constate une grande différence dans les valeurs de conductivité des échantillons traités à 313 K (MS) par rapport à ceux traités à 403 K (MF) [45]. Nous pouvons donc dire que la conductivité du CPC dépend de la température d'élaboration des échantillons.

4.1.2 Influence de l'acide dopant

Les effets des différents acides sur les propriétés électriques sont aussi étudiés. La conductivité dépend à la fois de la nature de l'acide et du taux de PANI. La nature de l'acide n'a que peu d'influence sur la conductivité (un ordre de grandeur) pour les faibles taux de PANI [52]. Il est connu que la conductivité électrique est influencée par la taille et la forme du contre-ion. Les polymères classiques ont généralement une résistivité supérieure à $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Par exemple, pour le film de PU avec 5% en poids de PANI les valeurs de la conductivité obtenues (en S/cm) sont 0.65, 0.42, 0.42, respectivement, pour PAA, PSSA, PAMPSA [43] à comparer avec $2.1 \cdot 10^{-8}$ S/cm et $4.7 \cdot 10^{-9}$ S/cm obtenue avec 10% en poids de PANI dopée avec du CSA et TSA, respectivement [52]. L'acide dopant joue aussi un rôle dans la stabilité thermique de la PANI conductrice. Dans ce cas, l'acide dopant utilisé doit avoir un grand poids moléculaire. Pour obtenir des valeurs de conductivité plus importantes, il est préférable d'utiliser de petits anions. C'est pourquoi le choix du dopant peut-être un facteur important.

Fatyeyeva a montré que pour les échantillons de PA-12/PANI dopés par des acides organiques (TSA, DBSA et CSA) la valeur maximale de la conductivité est atteinte à ~ 340 K pour les TSA et DBSA et à ~ 380 K pour la PANI dopée

avec du CSA [9]. Pour les échantillons contenant de la PANI dopée par les acides inorganiques HCl et H₂SO₄ la baisse de la conductivité commence plus tôt - 300 K pour HCl et 330 K pour H₂SO₄. Cela a été expliqué par la stabilité thermique plus élevée des acides organiques par rapport à celle des acides inorganiques [9].

Par ailleurs, la conductivité peut varier aussi avec la nature du milieu (aqueux, acide, etc). Malmonge et al. ont montré que les valeurs de la conductivité pour les films de PU/PANI dopés par les acides TSA et HCl, qui ont été dissouts dans différents solvants comme l'eau et le DMF, sont différentes [55]. Les films PU/PANI avec la composition 90/10 (%/%) et 80/20 (%/%) ont donné les conductivités de 10^{-9} et 10^{-4} S/cm, respectivement, pour TSA et HCl quand l'acide dopant est dissout dans l'eau [55]. En revanche, la valeur trouvée pour les deux compositions en cas d'utilisation du DMF comme solvant est 10^{-2} S/cm [55]. L'écart entre ces valeurs est dû à la pénétration facile du DMF dans le film.

4.2 Propriétés diélectriques

4.2.1 Études diélectriques

L'observation des comportements diélectriques des composites polymères conducteurs et des matrices polymères isolantes au travers de la permittivité et de la conductivité en fonction de la fréquence met en évidence plusieurs phénomènes de relaxations [63]. Les relaxations α , β et γ souvent désignées par le terme de dispersion sont des relaxations de polarisation d'orientation qu'on trouve dans les polymères. Ces relaxations ont chacune une origine que nous allons définir :

1) Relaxation α : Cette relaxation est associée à la transition vitreuse dite dynamique, c'est-à-dire, elle apparaît à des températures supérieures à la température de la transition vitreuse T_g [63]. Au delà de cette température (T_g) quand la température augmente le volume libre augmente aussi, rendant possible des mouvements coopératifs de segments de chaînes polymères.

2) Relaxation β : Cette relaxation est principalement due aux mouvements locaux de segments de chaînes polymère à basse température [63], mouvement pouvant avoir lieu même en dessous de la T_g .

3) Relaxation γ : Comme la relaxation β elle est associée à des mouvements locaux des segments de la chaîne polymère, elle apparaît à plus basse température que la relaxation β [63].

Le phénomène de polarisation diélectrique dans les isolants est dû à la présence de dipôles sur les chaînes macromoléculaires. Dans les matériaux hétérogènes en plus de la polarisation électronique qui est universelle et de la polarisation d'orientation on trouve aussi la polarisation interfaciale. Cela vient des parties contenant des charges électriques comme les électrons, les ions et les charges aux interfaces créées par les défauts dans les matériaux hétérogènes. Notre étude s'intéresse principalement aux polarisations d'orientation et interfaciales [9].

Une relaxation dipolaire d'orientation dans les composites polymères est due aux mouvements de dipôles situés sur les molécules ou les segments des chaînes, se manifeste par un maximum de $\varepsilon''(\omega)$ (partie imaginaire de la permittivité) [63]. En outre, aux plus basses fréquences une augmentation des pertes est observée en raison de l'apparition du phénomène de conduction. Ce dernier entraîne un phénomène de polarisation d'électrodes qui se traduit par des valeurs très élevées de ε' .

Il existe plusieurs fonctions permettant de décrire les processus de relaxations diélectriques. La plus simple est celle de Debye qui est basée sur une décroissance exponentielle de la polarisation d'orientation avec un seul temps de relaxation sans distribution [64]. La relaxation de Debye est observée dans des milieux purement visqueux sans force d'interaction entre les dipôles. La transformée de Fourier de cette fonction diélectrique permet d'obtenir la permittivité diélectrique complexe $\underline{\varepsilon}$. En général, la relaxation de Debye est observée seulement dans quelques solutions diluées ou matériaux ferroélectriques dont l'interaction entre dipôles dans le système condensé joue un rôle important [64].

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau))} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (1.1)$$

où ω et τ , sont, respectivement, la pulsation angulaire et le temps de relaxation ; σ_{dc} représente la conductivité à fréquence nulle (courant continu). ε_{∞} est la permittivité diélectrique à très haute fréquence. Le $\Delta\varepsilon$ est l'incrément diélectrique.

$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ représente la tangente de l'angle de perte. où ε' est la partie réelle de la permittivité, qui est liée à l'énergie stockée dans le milieu et ε'' représente la partie imaginaire de la permittivité, qui est liée à la dissipation de l'énergie dans le milieu.

Les relaxations de polarisation d'orientation dans les polymères sont le plus souvent larges et asymétriques, ne peuvent donc pas être décrites par une fonction de type Debye [64]. Ces relaxations sont appelées relaxation de type non-Debye et peuvent être décrites par la fonction de Havriliak-Negami (HN). Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité σ_{dc} entraîne une forte augmentation des pertes bien visible dans la partie imaginaire de ε'' . On rajoute donc le terme de

conductivité dans la fonction de HN :

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (1.2)$$

où ω et τ_i , sont, respectivement, la pulsation angulaire et le temps de relaxation ; α_i , β_i sont, respectivement, les paramètres de distribution symétrique et asymétrique qui sont liés à la largeur de la distribution du processus de relaxation. Dans le cas d'un processus de type Debye $\alpha=\beta=1$. σ_{dc} représente la conductivité à fréquence nulle (courant continu). ε_{∞} est la permittivité diélectrique à très haute fréquence. Le $\Delta\varepsilon$ est la différence entre les limites basse et haute fréquences de ε' , appelé aussi incrément diélectrique et N est le nombre des différents processus de relaxation. ε_0 représente la permittivité diélectrique du vide.

Le Cole-Cole est un modèle qui constitue un cas particulier de l'équation Havriliak-Negami lorsque le paramètre de symétrie β est égal à 1, c'est-à-dire lorsque les pics de relaxation sont symétriques [65]. Très souvent les matériaux diélectriques montrent que les pics de relaxation peuvent être modélisés par ce modèle.

Aussi, le modèle Cole-Davidson est un cas particulier de l'équation d'Havriliak-Negami où les paramètres de distributions $\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymère [65, 66].

Des comparaisons entre les modèles montrent que la réponse de Havriliak-Negami ($0 < \alpha < 1$ et $0 < \beta < 1$) constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères [66]. Pour rendre compte des paramètres de distribution, l'équation semi-empirique de Havriliak-Negami à une ou plusieurs relaxations (Eq. 1.2) a été utilisée pour ajuster les courbes expérimentales de la permittivité diélectrique complexe .

4.2.2 Propriétés diélectriques des composites

Il est connu que le comportement diélectrique des matériaux composites varie en fonction de la structure de la chaîne polymère, le dopage, la nature de l'acide-dopant, etc [67, 68]. Ces propriétés sont aussi fortement affectées par la méthode de préparation du film composite, des dopants et du solvant [69].

Plusieurs études ont été faites sur les propriétés diélectriques des composites à base de polymère et de charges électriques minérales [70] - [74]. Cependant les propriétés diélectriques des matériaux composites à base d'un polymère conducteur et d'une matrice de PA ou de PU ne sont pas suffisamment étudiées. La synthèse faite sur quelques études trouvées dans la littérature sur les CPC montre que ce domaine en perpétuelle évolution fascine les chercheurs.

Job et al. ont étudié le phénomène de claquage diélectrique des composites à base de PET/PANI obtenus par polymérisation *in situ* où le pH de la solution de redopage a été contrôlé (valeur comprise entre 1 et 10) [75]. Ils ont montré la dépendance de la rigidité diélectrique définie en fonction du pH de la solution de dopage en fonction de l'évolution de la conductivité électrique de la couche de PANI. Les mesures des films composites PET/PANI ont montré une modification des propriétés diélectriques par rapport à celles des films de PET vierge. Cependant, ces propriétés diélectriques dans le film composite contenant de la PANI dédopée sont très proches de celles du film de PET vierge. Cela est dû au fait que la PANI dédopée se comporte comme un isolant dans le film de PET [75].

Par ailleurs Korzhenko et al. ont étudié les propriétés diélectriques des films composites à base de PET/PANI sur une large gamme de fréquence et de température [76]. La comparaison des spectres diélectriques des films vierges avec ceux des films composites (contenant de la PANI) a montré l'apparition de deux processus de relaxation pour les films PET/PANI suite au dopage de PANI [57].

Chwang et al. ont montré que les propriétés diélectriques des matériaux composites dépendent de la structure chimique des macromolécules qui les constituent [44]. Cela a été observé dans le cas du mélange PU/PANI qui a été préparé par polymérisation *in situ* d'aniline dans la solution dispersée de PU [44]. Ces études ont montré que la constante diélectrique de ce mélange augmente avec le pourcentage de PANI, ce qui a donné 6.39 avec 3% de PANI et 18.38 avec 5% de PANI à la fréquence de 1 kHz [44]. Cela est dû à la polarisation générée par la PANI contenue dans le mélange. En revanche, le même composite préparé par simple mélange, c'est-à-dire en mélangeant simplement de la PANI et la matrice de PU (**méthode 2**), diffère du mélange fait par polymérisation *in situ* (**méthode 1**) par sa valeur de permittivité diélectrique et son comportement thermique [44]. L'anomalie présentée dans les propriétés diélectriques de ces deux mélanges indique que les microstructures de ces composites élaborés sont différentes. Le seuil de percolation pour le mélange fait par polymérisation *in situ* est entre 10 et 15% de PANI [44].

Les films composites dopés à base de PA-6/PANI et PA-11/PANI [9, 57] ont montré la présence de deux processus de relaxation supplémentaire suite au dopage. Ces résultats indiquent des changements importants induits par la pénétration des anions d'acide dans la couche contenant la PANI. Les relaxations apparues suite au dopage ont été attribuées à des phénomènes de polarisations d'interface apparaissant à différentes échelles et qui sont la conséquence de la conductivité dans les amas de PANI dispersés dans la matrice.

D'autres auteurs ont utilisé la spectroscopie diélectrique pour étudier la dynamique moléculaire des composites polymères conducteurs d'un point

de vue physico-chimique [44, 57]. Ils ont montré que la dynamique moléculaire des chaînes du matériau, la température de transition vitreuse et la cristallinité ont une influence sur la réponse diélectrique du matériau. Starke et al. ont étudié les effets d'inhomogénéité sur les paramètres de distribution des propriétés diélectriques des films composites [77]. Ils ont conclu que le seuil de percolation est à l'origine de la modification des paramètres de distribution diélectrique d'un matériau composite.

4.3 Propriétés mécaniques

Les études sur les propriétés mécaniques sont intéressantes dans la mesure où elles donnent des informations supplémentaires sur l'élasticité des films composites et permettent de penser que l'on peut définir un seuil de percolation mécanique différent du seuil de percolation électrique. Fraysse et al. ont fait des études thermomécaniques sur les composites PMMA/PANI [78]. Les comportements mécaniques du PMMA ne sont pas modifiés avec l'ajout de la PANI pour des pourcentages allant jusqu'à 0.5 % en poids. Alors que un changement brutal du comportement mécanique du mélange au dessus d'une certaine concentration en PANI ($\sim 1\%$) a été observé [78]. Le module d'élasticité (E) est peu influencé par l'augmentation du taux de PANI. Ce module varie d'un ordre de grandeur entre les pourcentages allant de 0.5 à 1 % et des pourcentages allant de 1 à 4 % de PANI. L'augmentation du module élastique au dessus 500 K pour le film contenant 4 % est attribuée à la réticulation des chaînes.

Woo et al. ont montré que la méthode de traitement des composites polymères est un facteur important qui affecte les propriétés mécaniques du composite [18]. Ils ont montré que le composite polymère à base de PS/PANI se comporte comme un élastomère jusqu'à un certain taux de PANI dans le composite ($< 12\%$ en poids). Dans le cas des PUs il a été montré que les propriétés mécaniques de la matrice de PU diminuent en fonction de l'augmentation de la quantité de PANI dans le film [11, 56]. Cependant, ces propriétés peuvent être conservées sur une certaine plage de pourcentage de PANI dans le film, par exemple, pour 1%, 5% et 10% de PANI dans le mélange il n'y a pas de grand changement sur les propriétés mécaniques par rapport au film vierge [56]. D'autres études aussi ont montré que les propriétés mécaniques des films composites sont très proches de celles de la matrice [54].

La rupture est un phénomène que connaissent les matières composites sous une forte concentration des charges (inclusions). Le matériau perd ses propriétés mécaniques et devient cassant. Ce phénomène est décrit par la résistance à la traction. Sapurina et al. ont trouvé que la résistance à la traction était de 4.1 MPa dans le cas du latex de PU et 10.5 MPa pour le film contenant 18% de PANI [12]. Même avec 18% de PANI dans le film, il a été constaté que ces propriétés mécaniques sont suffisantes pour utiliser ces films pour la protection des métaux contre la corro-

sion. Chiang et al. ont pu observer qu'il n'y avait pas de détérioration de l'élasticité pour des composites à base de PU/PANI même après que l'élastomère ait subi une élongation d'une longueur allant jusqu'à 500% de sa taille de départ [11].

4.4 Morphologie et structure, propriétés thermiques

La morphologie d'un polymère a évidemment une influence considérable sur les propriétés physiques en général et électriques en particulier. Tabellout et al. ont montré l'influence du taux de cristallinité de la matrice polymère sur les propriétés du composite [57]. Les composites à base de PET/PANI et PA-6/PANI ont été préparés avec le même pourcentage de PANI (10% en poids) dans les films. Les images électriques AFM montrent que la répartition de la PANI est meilleure dans la matrice PA-6 que dans la matrice PET car le taux de cristallinité de la matrice PA-6 est moins important par rapport à celui du PET qui est très élevé (d'après Goodfellow). Par spectrométrie Raman ils ont trouvé que l'épaisseur de la couche contenant du PANI était de 4,7 μm dans le cas du PA-6 et de 2,1 μm seulement dans le PET/PANI [57]. Cela a été expliqué par le fait que l'aniline diffuse mieux dans la matrice de PA-6 qui a un faible taux de cristallinité et une plus grande hydrophilie par rapport au PET.

Fatyeyeva a montré l'influence du processus de dopage sur la topographie du film composite polymère PA/PANI-HCl [9]. Elle a aussi montré que le changement de la morphologie est accompagné par la modification des propriétés électriques de la surface du film contenant de la PANI dopée [9]. Zhang et al. ont étudié la morphologie des composites à base des PA-11 et de la PANI [49]. Les images TEM montrent que la dispersion de PANI est meilleure dans le composite contenant 20% de PANI par rapport au composite contenant seulement 10% de PANI. Ils ont donc démontré que la morphologie du composant conducteur dans le matériau composite a eu un grand effet sur la conductivité électrique du mélange [49]. Woo et al. ont conclu que l'accroissement de la conductivité des mélanges préparés par la **méthode 1** montre une morphologie plus homogène (caractérisée par émission de champ (FESEM)) et plus de cristallinité de la PANI (caractérisée par diffraction des rayons X) par rapport aux composites PS/PANI préparé par la **méthode 2** [18]. Par conséquent, on peut donc constater que la morphologie des composites dépend du taux et de l'organisation de la PANI dans la matrice polymère.

5 Les applications possibles des composites conducteurs à base de PANI

Les composites à base de PANI et des matrices polymères préparés par différentes méthodes que nous avons discutées dans ce chapitre visent des applications dans plusieurs domaines. Par exemple, les membranes (qui ont été synthétisées par la **méthode 2**) présentent des propriétés de transport et de résistance comparable à la membrane Nafion 450 (membrane polymère utilisée dans des piles à combustible) [52]. Cela veut dire qu'on peut utiliser une membrane à base de polymères conjugués et c'est avantageux sur le plan coût et la facilité de préparation.

Hino et al. ont préparé un adhésif conducteur à base de PANI et de résine époxyde [79]. La PANI a été dispersée dans une résine époxyde avec différents taux afin de préparer un adhésif conducteur [79]. Un maximum de conductivité électrique de 10^{-1} S/cm a été atteint avec 10% en poids de PANI dopée dans la résine époxyde.

Une peinture à base de PMMA avec de la PANI conductrice dopée par le DBSA est fabriquée industriellement pour la décharge électrostatique [80].

La capacité de la PANI de modifier la conductivité électrique et la couleur lors de l'exposition à des vapeurs d'acide ou base ou à des liquides neutres trouve son application dans le domaine des capteurs, détecteurs et indicateurs [81] - [98]. Un détecteur de gaz a été réalisé en incorporant de la PANI dans de l'éthylène-propylène fluoré (FEP) [85]. De même, la PANI a été utilisée pour fabriquer des capteurs de gaz de pétrole liquéfié [89].

Wessling et al. ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANI permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur 10^4 [99]. Ces matériaux sont utilisés dans la protection des métaux contre la corrosion. Des produits anti-corrosifs à base de PANI sont commercialisés (Ormecon) [100] et utilisés dans le domaine de l'aéronautique, naval, etc. Les composites peuvent être utilisés pour éliminer les charges électrostatiques [101]. Les films composites poly(vinyl alcool) (PVA)/PANI ont été utilisés comme électrodes pour détecter la croissance de bactéries [96].

Par l'effet de changement de couleur (changement du pH du milieu) en raison de la réaction de protonation-déprotonation (Fig. 1.2), la PANI pourrait être utilisée comme un indicateur acide/base [98]. Les changements de la morphologie de la PANI au cours de la réaction de protonation-déprotonation et les processus d'oxydation-réduction fait que la PANI soit utilisée comme membrane de séparation de gaz [102] - [107]. La PANI possède une très haute constante diélectrique, ce qui permet de l'utiliser dans les condensateurs et dans les dispositifs de stockage d'énergie [108] - [111]. La PANI dispose une très grande capacité à absorber et à refléter

le rayonnement électromagnétique en changeant sa constante diélectrique après interaction avec l'énergie des ondes radioélectriques, micro-ondes. Cela fait la PANI le candidat approprié pour protéger des interférences électromagnétiques [112, 113]. Panipol (Neste) fabrique des boîtiers contenant de la PANI pour la protection des composants électroniques [114]. Les composites polymères conducteurs sont donc d'une grande importance dans plusieurs domaines d'applications.

Parmi ces applications, il y a l'écriture à base de polymères conducteurs qui a été identifiée comme l'un des domaines cibles pour la fabrication de dispositifs bio électroniques et optoélectroniques [115]. Plusieurs techniques différentes, comme la photo-lithographie [116], micromolding [117], électro-polymérisation utilisant des électrodes modifiées [92], ou en utilisant les dépôts de numérisation en microscopie électrochimique (SECM) [118] et les techniques d'impression [119], ont été appliquées avec succès pour réaliser de micromètres et submicromètres dimensionnés ($> 0,1 \mu\text{m}$).

Mirkin et al. [120] en utilisant la nanolithographie ont préparé des polymères conducteurs sous forme de lignes de 290 nm de largeur à une vitesse aussi élevée que $0,8 \mu\text{m/s}$ en utilisant des polymères conducteurs chargés ioniquement comme l'encre pour écrire sur des substrats avec des charges opposés.

Conclusion : Nous avons vu que la mise en forme des composites a une influence sur ses propriétés électriques, sur sa morphologie et sa topographie.

Enfin, cela nous a permis de faire une synthèse sur les propriétés électriques, sur le problème de la connexion entre la matrice polymère et le polymère conducteur (PANI) et l'influence de la cristallinité sur les propriétés électriques et diélectriques.

Il apparaît que les phénomènes de relaxation sont influencés par la température mais aussi par d'autres paramètres tels que la taille et la morphologie des chaînes polymères [9, 18, 49, 57], la porosité [57], la présence de charges de renfort (existence de relaxations interfaciales) [9, 44, 57, 77], les temps de cuisson ou de post-recuits, l'eau, l'humidité, etc. sont autant de paramètres qui peuvent intervenir dans les mécanismes de relaxation.

L'objectif de cette étude est d'élaborer et de caractériser des composites polymères conducteurs à base de PANI et de matrices PA et PU ayant à la fois une conductivité électronique satisfaisante associée à de bonnes propriétés mécaniques et optiques de la matrice isolante. On étudiera ensuite la conductivité électrique et on proposera un modèle permettant de décrire les processus de relaxations diélectriques (la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Wagner-Hanai).

Les propriétés mécaniques sont aussi à prendre en considération car les composites étudiés doivent conserver les propriétés mécaniques proches de celles de la matrice

utilisée.

Bibliographie

- [1] Ray A.K., Hibberd A., Travis J.R., and Katirgamanathan P. *Materials Lett.*, 28 :475, 1996.
- [2] Hussain M., Oku Y., Nakahira A., and Niihara K. *Materials Lett.*, 26 :177, 1996.
- [3] Jayashree A., Srinivasan P., and Sathyanarayana D.N. *Prog. Polym. Sci.*, 23 :993, 1998.
- [4] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., and Heeger A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16 :578, 1977.
- [5] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gue S.C., and MacDiarmid A.G. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :1098, 1977.
- [6] Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., and Shapoval G. *Prog. Polym. Sci.*, 28 :1701, 2003.
- [7] Lux F. *Polymer*, 35 :2915, 1994.
- [8] Haba Y., Segal E., Narkis M., Titelman G.I., and Siegmund A. *Synth. Met.*, 110 :189, 2000.
- [9] Fatyeyeva K. *Elaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide*. PhD thesis, 2005.
- [10] Kohut-Svelko N., Dinant F., Magana S., and Clisson G. *Polym. Int.*, 55 :1184, 2006.
- [11] Chiang L.Y., Wang L.Y., Kuo C.S. Lin J.G., and Huang C.Y. *Synth. Met.*, 84 :721, 1997.
- [12] Sapurina I., Stejskal J., Spirkova M., and Kotek J. *Synth. Met.*, 151 :93, 2005.
- [13] Cetinkaya S., Karakisa M., and Özer A. Saçak M. *Synth. Met.*, 157 :702, 2007.
- [14] Sun Z., Geng Y., Li J., Jing X., and Wang F. *Synth. Met.*, 84 :99, 1997.
- [15] Byoung H.J., Seok K., Min H.C., and In J.C. *Synth. Met.*, 104 :95, 1999.

- [16] Yang S. and Ruckenstein E. *Synth. Met.*, 59 :1, 1993.
- [17] Malmonge L.F., Lopes G.A., Langiano S.C., Malmonge J.A., Cordeiro J.M.M., and Mattoso L.H.C. *Eur. Polym. J.*, 42 :3108, 2006.
- [18] Woo J.B., Won H.J., and Yun H.P. *Synth. Met.*, 132 :239, 2003.
- [19] Diaz A.F., Kanazawa K.K., and Gardini G.P. *J. Chem. Soc. and Chem. Commun*, 0 :635, 1979.
- [20] Lethby H. *J. Chem. Soc.*, 15 :161, 1862.
- [21] Green A.G. and Woodhead A.E. *J. Chem. Soc.*, 97 :2388, 1910.
- [22] MacDiarmid, A.G. Chiang J.C., Halpern M., Huang W.S., Mu S.L., Samasiri N.L.D., Wu W., and Yaniger S.I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 :173, 1985.
- [23] Cao Y., Smith P., and Heeger A.J. *Synth. Met.*, 57 :3514, 1993.
- [24] Ikkala O.T., Laakso J., Väkiparta K., Virtanen E., Ruohonen H., Järvinen H., Taka T., Passiniemi P., Österholm J-E., Cao Y., Andreatta A., Smith P., and Heeger A.J.. *Synth. Met.*, 69 :97, 1995.
- [25] Stejskal J., Omastova M., Fedorova S., Prokes J., and Trchova M. *Polymer*, 44 :1353, 2003.
- [26] MacDiarmid A.G. *Synth. Met.*, 84 :27, 1997.
- [27] Stejskal J. and Gilbert R. G. *Pure Appl. Chem.*, 74 :857, 2002.
- [28] Pud A. A., Fatyeyeva K. Y., Bardeau J.-F., Rogalsky S. P., Tabellout M., and Shapoval G. S. *J. Macro. Sci.*, 44 :183, 2007.
- [29] Kanazawa K.K., Diaz A.F., Gill W.D., Grant P.M., and Street G.B. *Synth. Met.*, 1 :329, 1980.
- [30] Gong X., Dai L., Mau A. W. H., and Griesser H. J. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 36 :633, 1997.
- [31] Patidar D., Jain N., Saxena N. S., Kananbala Sharma, and Sharma T. P. *Braz. J. Phys.*, 36 :1210, 2006.
- [32] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, and Joong Hee Lee. *Prog. Polym. Sci.*, 34 :783, 2009.
- [33] Jing X., Wang Y., Wu D., and Qiang J. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 :75, 2007.
- [34] MacDiarmid A.G. and Epstein A.J. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88 :317, 1989.
- [35] Trivedi D.C. *In Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. 1997.

-
- [36] Stejskal J., Kratochvil P., and Jenkins A.D. *Polymer*, 37 :367, 1996.
- [37] Sadia A., Vazid A., Zulfequar M., Malzharul H.M., and Husain M. *Current Appl. Phys.*, 7 :215, 2007.
- [38] Pron A., Nicolau Y.-F., Nechtschein M., and Genoud F. *Composition for producing a conductive composite material containing a polyaniline, and resulting composite material*. European patent office edition, 1998.
- [39] Pron A., Laska J., Osterholm J.E., and Smith P. *Polymer*, 34.
- [40] Cao Y., Smith P., and Heeger A.J. *Synth. Met.*, 48 :91, 1992.
- [41] MacDiarmid A.G. and Epstein A.J. *Synth. Met.*, 65 :103, 1994.
- [42] Breant P. *Electrical cables with flame resistant polyamide coating*. 2000.
- [43] Yang S.M. and Lee H.L. *Synth. Met.*, 102 :1226, 1999.
- [44] Chwang C.-P., Liu C.-D., Huang S.-W., Chao D.-Y., and Lee S.-N. *Synth. Met.*, 142 :275, 2004.
- [45] Xie H.-Q., Ma Y.-M., and Guo J.-S. *Polymer*, 40 :261, 1998.
- [46] Park Y.H., Choi S.H., Song S.K., and Miyata S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 :843, 1992.
- [47] Takashima W., Dufour B., Pandey S. S., Kaneto K., and Pron A. *Sensors and Actuators, B : Chem.*, 99 :601, 2004.
- [48] Masdarolomoor F., Innis P.C., and Wallace G.G. *Electrochimica Acta*, 53 :4146, 2008.
- [49] Zhang Q., Jin H., Wang X., and Jing X. *Synth. Met.*, 123 :481, 2001.
- [50] Zagorska M., Harmasz E., Kulszewicz-Bajer I., Pron A., and Nizioł J. *Synth. Met.*, 102 :1240, 1999.
- [51] Yang S.-M., Chow S.-D., and Lin D.-S. *Macromolecules*, 121 :1305, 2001.
- [52] Amado F.D.R., Rodrigues L.F., Rodrigues M.A.S., Bernades A.M., Ferreria J.Z., and Ferreria C.A. *Deslination*, 186 :199, 2005.
- [53] Haberko J., Bernasik A., Włodarczyk-Miskiewicz J., Luzny W., Rączkowska J., Rysz J., and Budkowski A. *Fibres Textiles in Eastern Europe*, 13 :103, 2005.
- [54] Amarnath C. A., Palaniappan S., Rannou P., and Pron A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 :1113, 2007.
- [55] Malmonge J.A., Campoli C.S., Malmonge L.F., Kanda D.H.F., Mattoso L.H.C., and Chierice G.O. *Synth. Met.*, 119 :87, 2001.
- [56] Spirkova M., Stejskal J., and Quadrat O. *Synth. Met.*, 102 :1264, 1999.

- [57] Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., and Pud A.A. *J. Non-Cryst. Sol.*, 351 :2835, 2005.
- [58] Hsu C.-H. *Synth. Met.*, 41 :671, 1991.
- [59] Xuehong L., Jianwei X., and Limin W. *Synth. Met.*, 156 :117, 2006.
- [60] Franco D.R.A., Evandro G., Jane Z.F., Marco A.S.R., and Carlos A.F. *J. Memb. Sci.*, 234 :139, 2004.
- [61] Segal E., Tchoudakov R., Narkis M., Siegmman A., and Wei Y. *Sensor and Actuators B : Chem.*, 104 :140, 2005.
- [62] Wang H.L., Toppare L., and Fernandez J.E. *Macromolecules*, 23 :1053, 1990.
- [63] Jonscher A.K. *Universal relaxation law*. 1996.
- [64] Jonscher A.K. *Dielectrics relaxation solids*. 1996.
- [65] Havriliak S and Negami S. *J. Polym. Sci. Part C*, 14 :99, 1966.
- [66] Davidson D.W. and Cole R.H. *J. Chem. Phys.*, 18 :1417, 1950.
- [67] Lian A., Besner S., and Dao L.H. *Synth. Met.*, 74 :21, 1995.
- [68] Hao N., Böhning M., and Schönhals A. *Macromolecules*, 40 :9672, 2007.
- [69] Han M.G. and Im S.S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 :2760, 2001.
- [70] Smith T.W., Abkowitz M.A., Conway G.C., and Luca D.J. *Macromolecules*, 29 :5046, 1996.
- [71] Smith T.W., Abkowitz M.A., Conway G.C., and Luca D.J. *Macromolecules*, 29 :5042, 1996.
- [72] Beaume F., Lauprêtre F., Monnerie L., Maxwell A., and Davies G.R. *Polymer*, 41 :2677, 2000.
- [73] Ashis D., Sukanta D., Amitabha D., and De S.K. *Nanotechnology*, 15 :1277, 2004.
- [74] Ashis D., Amitabha D., and De S.K. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :5895, 2005.
- [75] Job A. E., Alves N., Zanin M., Ueki M. M., Mattoso L. H. C., Teruya M.Y., and Giacometti J. A. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :1414, 2003.
- [76] Korzhenko A.A., Tabellout M., Emery J.R., Pud A.A., Rogalsky S., and Shapoval G.S. *Synth. Met.*, 98 :157, 1998.
- [77] Starke T. K.H., Johnston C., Hill S., Dobson P., and Grant P.S. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 39 :1305, 2006.
- [78] Fraysse J., Planès J., Dufresne A., and Guermache A. *Macromolecules*, 34 :8143, 2001.

-
- [79] Hino T., Taniguchi S., and Kuramoto N. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 44 :718, 2006.
- [80] Hosoda M, Hino T, and Kuramoto N. *Polym. Int.*, 56 :1448, 2007.
- [81] Bai H., Chen Q., Li C., Lu C., and Shi G. *Polymer*, 48 :4015, 2007.
- [82] Irimia-Vladu M. and Fergus J.W. *Synth. Met.*, 156 :1401, 2006.
- [83] Yan X.B., Han Z.J., Yang Y., and Tay B.K. *Sensor and Actuators B*, 123 :107, 2007.
- [84] Dixit V., Misra S.C.K., and Sharma B.S. *Sensor and Actuators B*, 104 :90, 2005.
- [85] Jain S., Samui A.B., Patri M., Hande V.R., and Bhoraskar S.V. *Sensor and Actuators B*, 106 :609, 2005.
- [86] Ando M., Swart C., Pringsheim E., Mirsky V.M., and Wolfbeis O.S. *Sensor and Actuators B*, 108 :528, 2005.
- [87] Kim J.S., Sohn S.O., and Huh J.S. *Sensor and Actuators B*, 108 :409, 2005.
- [88] Hosseini S.H. and Entezami A.A. *Polym. Advan. Technol.*, 12 :482, 2001.
- [89] Joshi S.S., Lokhande C.D., and Han S.H. *Sensor and Actuators B*, 123 :240, 2007.
- [90] Zou Y., Sun L., and Xu F. *Talanta*, 72 :437, 2007.
- [91] Nohria R., Khillan R.K., Su Y., Dikshit R., Lvov Y., and Varahramyan K. *Sensor and Actuators B*, 114 :218, 2006.
- [92] Huang Z., Wang P.-C., MacDiarmid A. G., Xia Y., and Whitesides G. *Langmuir*, 13 :6480, 1997.
- [93] Muthukumar C., Kesarkar S.D., and Srivastava D.N. *J. Electroanal Chem.*, 602 :172, 2007.
- [94] Talaie A., Lee J.Y., Lee Y.K., Jang J., Romagnoli J.A., Taguchi T., and Maeder E. *Thin Solid Films*, 363 :163, 2000.
- [95] Arora K., Sumana G., Saxena V., Gupta R.K., Gupta S.K., Yakhmi J.V., and et al. *Anal. Chim. Acta.*, 594 :17, 2007.
- [96] Ren J., He F., Zhang L., Su C., and Liu Z. *Sensor and Actuators B*, 125 :510, 2007.
- [97] Andreu Y., Marcos S., Castillo J.R., and Galban J. *Talanta*, 65 :1045, 2005.
- [98] Syed A.A. and Dinesan M.K. *Synth. Met.*, 36 :209, 1990.
- [99] Wessling B. *Synth. Met.*, 93 :143, 1998.
- [100] Wessling B. *J. Corr. Eng.*, 1 :8.

- [101] Perraud E., Tedoldi A., and Sage J.-M. *Use of a polyamide based powder composition for the coating of metal substrates*. European patent office edition, 2001.
- [102] Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., and Kaner R.B. *Science*, 252 :1412, 1991.
- [103] Kuwabata S. and Martin C.R. *J. Memb. Sci.*, 91 :1, 1994.
- [104] Pile D.L. and Hillier A.C. *J. Memb. Sci.*, 208 :119, 2002.
- [105] Schmidt V.M., Tegtmeier D., and Heitbaum J. *Adv. Mater.*, 4 :428, 1992.
- [106] Smela E., Lu W., and Mattes B.R. *Synth. Met.*, 151 :25, 2005.
- [107] Spinks G.M., Shin S.R., Wallace G.G., Whitten P.G., Kim I.Y., Kim S.I., and et al. *Sensor and Actuators B*, 121 :616, 2007.
- [108] Lu J., Moon K.S., Kim B.K., and Wong C.P. *Polymer*, 48 :1510, 2007.
- [109] Gupta V. and Miura N. *Electrochim. Acta.*, 52 :1721, 2006.
- [110] Sung J.H., Kim S.J., and Lee K.H. *J. Power Sources*, 126 :258, 2004.
- [111] Meng C., Liu C., and Fan S. *Electrochem. Commun.*, 11 :186, 2009.
- [112] Epstein A.J., Joo J., Kohlman R.S, Du G., MacDiarmid A.G., Oh E.J., and et al. *Synth. Met.*, 65 :149, 1994.
- [113] Joo J., Oh E.J, Min G., MacDiarmid A.G., and Epstein A.J. *Synth. Met.*, 69 :251, 1995.
- [114] Virtanen E., Laakso J., Ruohonen H., Väkiparta K., Järvinen H., Jussila M., Passiniemi P., and Österholm J.-E. *Synth. Met.*, 84 :113, 1997.
- [115] Sirringhaus H., Tessler N., and Friend R. H. *Science*, 280 :1741, 1998.
- [116] Yu J., Abley M., Yang C., and Holdcroft S. *Chem. Commun.*, page 1503, 1998.
- [117] Beh W. S., Kim I. T., Qin D., Xia Y., and Whitesides G. M. *Adv. Mater.*, 11 :1038, 1999.
- [118] Kranz C., Ludwig M., Gaub H. E., and Schuhmann W. *Adv. Mater.*, 7 :38, 1995.
- [119] Rogers J. A., Bao Z., Baldwin K., Dodabalapur A., Crone B., Raju V. R., Kuck V., Katz H., Amundon K., Ewing J., and Drzaic P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 98 :4835, 2001.
- [120] Lim J.-H. and Mirkin C. A. *Adv. Mater.*, 14 :1474, 2002.

Composites polymères conducteurs en volume

Le procédé d'élaboration des composites étudiés dans ce chapitre a été mis au point par Fatyeyeva dans le cadre de sa thèse [1]. Ces composites ont été élaborés avec différents types d'acides qui ont servi comme dopants tels que : TSA, DBSA et CSA, avec différents taux d'aniline allant de 1% à 10% en poids.

Ces composites en volume ont une structure core-shell et un seuil de percolation qui a été estimé à environ 0.4% [1]. Pour bien décrire le comportement de la conductivité au seuil, nous avons donc élaboré des composites avec des pourcentages d'aniline commençant à 0.1 %. L'objectif de ce travail est de compléter l'étude sur les composites conducteurs en volume pour confirmer d'une part le faible seuil de percolation ($\sim 0.4\%$) et d'autre part de réaliser des films conducteurs en volume en gardant le même seuil de percolation.

1 Méthode de préparation des composites polymères conducteurs en volume

Les composites conducteurs en volume sont élaborés en polymérisant l'aniline en présence de poudres de polyamide (PA-11 et PA-12) (**méthode 1**). Nous avons fait des composites avec différents taux de PANI dans la matrice. Les concentrations étant choisies, on calcule le rapport correspondant des masses de solution d'aniline, de l'acide-dopant, de l'oxydant (APS) et la matrice à mélanger. L'aniline est pesée en premier, puis mélangée avec l'acide pendant une heure jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène respectant le rapport aniline/acide = (1/1,5). On rajoute ensuite dans la solution précédente la quantité appropriée de poudre de PA. Au bout d'une heure le sel d'aniline est absorbé à la surface des particules de PA. L'ajout d'APS

dans la proportion aniline/oxydant (APS) = (1/1,25) permet la polymérisation de l'aniline. Les mélanges sont placés sur un agitateur pendant 24h à température ambiante (20°C), on obtient une coloration verte témoignant de la présence de la PANI à l'état conducteur. Après filtrage on récupère une poudre qu'on rince avec de l'eau distillée pour enlever les réactifs excédentaires. Le composite obtenu est ensuite séché dans un four sous vide à 60°C pendant 24h.

Les pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre sont élaborées à partir de la poudre composite conducteur au moyen d'une pastilleuse (pression 5 tonnes pendant 2 minutes) pour les études diélectriques.

2 Phénomène de percolation

La percolation est une transition isolant/conducteur au passage de laquelle la conductivité σ varie de plusieurs décades tandis que la teneur a été modifiée que de quelques pourcents (Fig. 1.3). Le seuil de percolation se produit à une certaine concentration de PANI dans la matrice. De nombreux modèles ont été développés pour rendre compte de l'apparition de l'amas infini près du seuil de percolation [3]. Les modèles basés sur la théorie de percolation décrivent comment une distribution aléatoire d'objets dans un milieu peut amener progressivement à la formation d'agrégats puis en amas lorsque le nombre augmente [4]. Après cela, il se crée suffisamment de chemins conducteurs pour que le courant circule à travers le composite. C'est-à-dire dans un milieu où les agrégats sont de taille finie il suffit d'une faible quantité de particules pour que ces agrégats s'interconnectent et donnent un amas infini qui va considérablement modifier les propriétés électriques du composite. Donc au seuil de percolation apparaît un chemin de conduction permettant une conduction d'un bout à l'autre de l'échantillon, c'est la conductivité σ_{dc} en courant continu.

3 Propriétés diélectriques

Des mesures de conductivité à température ambiante sur des composites en volume PA/PANI ont été effectuées en fonction du pourcentage de PANI dopée avec les acides : CSA, TSA et DBSA.

3.1 Composites PA-11/PANI-TSA

La Figure 2.1 représente la variation de la conductivité en fonction du taux d'aniline-TSA dans des composites à base de PA-11 comme matrice (PA-11/PANI-TSA). On voit que la conductivité électrique augmente avec le pourcentage d'aniline à partir d'un très faible taux ($\sim 0,2\%$ de la teneur en poids d'aniline). La valeur de la conductivité passe de 10^{-13} S/cm pour le PA-11 vierge à 10^{-11} S/cm pour le composite avec seulement $0,2\%$ d'aniline-TSA.

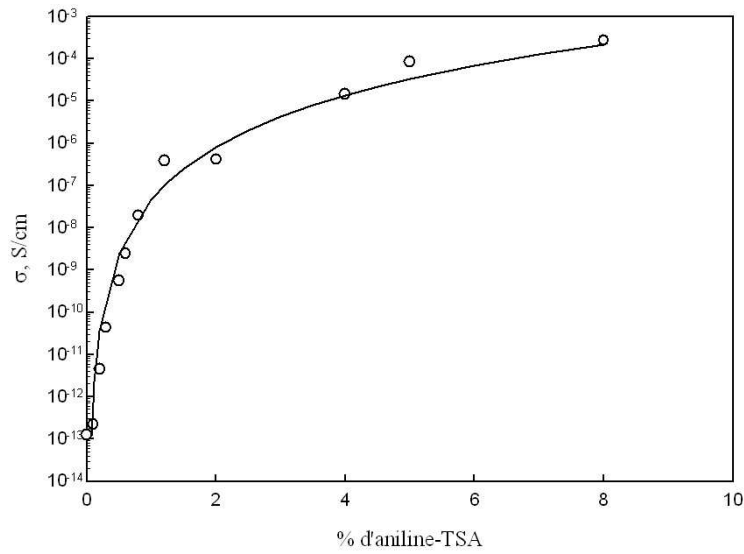


FIG. 2.1 – Variation de la conductivité en fonction du pourcentage d'aniline-TSA dans du PA-11 à $T = 293$ K

La conductivité de ces matériaux à proximité du seuil est bien décrite par la loi de la percolation :

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (2.1)$$

où σ_0 est une constante, t est un exposant critique qui dépend de la dimension, p est la teneur en poids des particules incorporés et p_c est le seuil de percolation.

En ajustant la courbe de variation de la conductivité en fonction du pourcentage d'aniline avec l'équation 2.1 on trouve σ , t et p_c à partir des mesures diélectriques faites à température ambiante. Les valeurs de t sont comprises entre 3 et 4 selon l'acide utilisé. Il y a un décalage par rapport à la littérature mais il existe des modèles qui expliquent ces grandes valeurs de l'exposant t .

Il existe dans la littérature plusieurs exemples expérimentaux de systèmes composites pour lesquels les exposants t sont non universels. En 1979 Kogut et Straley [5] mon-

trent de manière théorique qu'il est possible d'obtenir des exposants non universels en considérant un réseau inhomogène où les liens conducteurs peuvent avoir une conductance nulle ou tirée à partir d'une distribution divergente.

On peut citer, par exemple, Lee et al. [6] qui dans un matériau présentant des inclusions sphériques non conductrices aléatoirement réparties dans un conducteur mesure un exposant t égal à 3.1 ± 0.3 . Aussi, Rubin et al. [7] obtiennent un exposant de 6.4 dans un composite polymère isolant/noir de carbone avec une morphologie du noir de carbone très proche de sphères conductrices. Cette collection de valeurs montre que t est dépendant du matériau et de ces constituants mais aussi du mode de préparation et de mise en forme [1, 6, 7, 8]. Qualitativement la variation de l'exposant t peut alors être décrite en utilisant le modèle de Balberg [8]. Les auteurs montrent que dans ce cadre l'exposant t obtenu est l'exposant $t_{universal}$ additionné à un terme dépendant de a :

$$t = t_{universal} + \left(\frac{a}{\chi} - 1 \right) \quad (2.2)$$

où a représente la distance optimum de transport et χ est la longueur typique de décroissance de la fonction d'onde des porteurs de charges. A faible température cette distance est importante et elle diminue lorsque la température augmente. Cette image permet d'expliquer l'augmentation de l'exposant t pour les faibles températures. Nos mesures étant faites à température ambiante (293 K), ce type de modèle peut être adapté pour expliquer les valeurs supérieures à $t_{universal}$ mesurées pour nos systèmes composites PA-11/PANI ($t=4$).

Sur les courbes de variation de la conductivité en fonction de $p-p_c$ (Fig. 2.2) ajustées avec l'équation 2.1 on peut imaginer deux comportements à caractère linéaire. Pour les faibles pourcentages (0,2 à 1,2%) on a la première droite et pour les pourcentages plus élevés (1,5 à 8%) la deuxième droite est représentée avec les valeurs de conductivité plus élevées. Cela peut être dû au fait qu'à des pourcentages élevés la conductivité de la PANI prédomine largement sur la conductivité ionique de la matrice polymère.

3.2 Dopage additionnel

Nous avons procédé au processus de dopage-dédopage-redopage sur les composites polymères conducteurs en volume pour doper toute la PANI. Aussi, nous avons effectué le dopage additionnel qui était censé augmenter la conductivité de quelques ordre de grandeur [9], car lors du lavage après le dopage, le dopant est parfois éliminé dans le composite. Cela conduit à une baisse de conductivité. Le dopage additionnel permet donc de doper toute la PANI contenue dans le composite. Dans le cas des

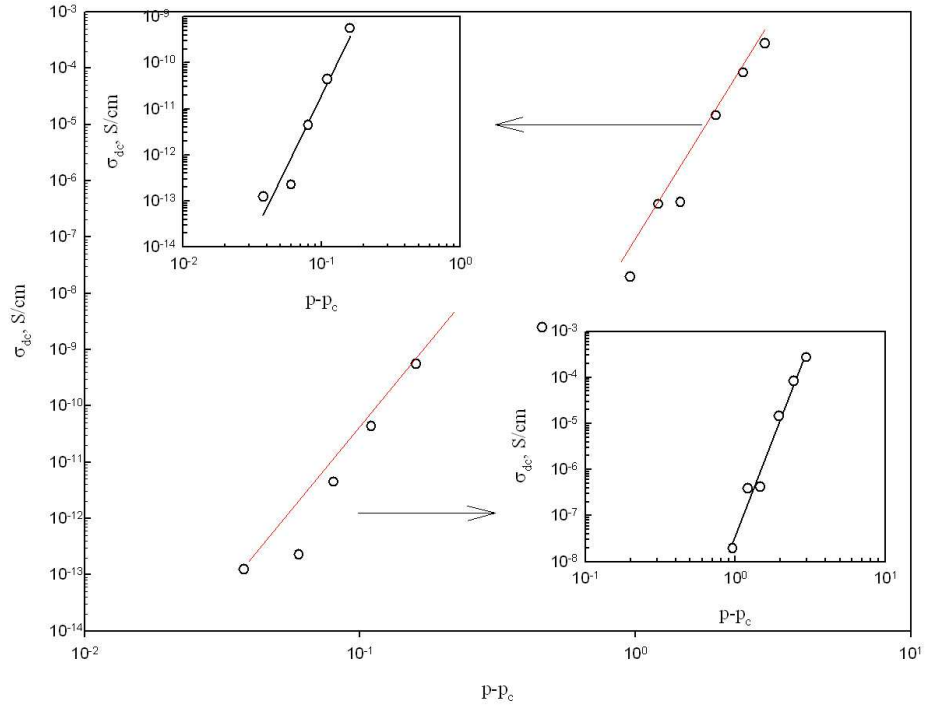


FIG. 2.2 – Représentation log-log de la conductivité en fonction de l'écart au seuil de percolation à 293 K pour le composite PA-11/PANI-TSA

composites faits avec du TSA (Fig. 2.3 (a)) il y a une légère augmentation de la conductivité jusqu'à un ordre de grandeur sur certains pourcentages de PANI. En revanche, sur les composites faits avec du CSA on a plutôt eu une diminution de la conductivité ce qui est contraire à ce qui est rapporté dans la littérature. Nous pensons à un séchage plus intense qui a chassé toutes les molécules d'eau qui pouvaient se trouver dans le composite au moment de la mesure des composites sans dopage additionnel car en plus de l'acide, la présence d'eau dans le composite augmente aussi la conductivité du matériau en rajoutant une conductivité ionique.

3.3 Vieillessement - dédopage-redopage

Pour déterminer la stabilité de la conductivité des mesures diélectriques ont été faites sur les poudres composites PA/PANI 6 mois après la polymérisation. Ces études montrent la diminution de la conductivité d'un à deux ordre de grandeur à 293 K en fonction du pourcentage d'aniline (Fig. 2.4). Ce phénomène de dégradation de ces propriétés conductrices peut être dû au vieillissement du matériau. Afin de retrouver les premiers résultats, c'est-à-dire, les valeurs de conductivité obtenues

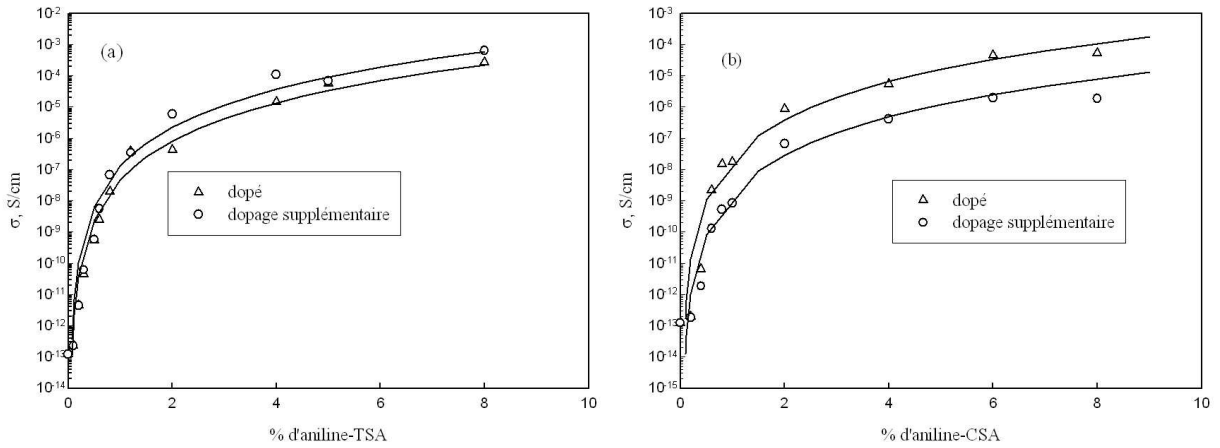


FIG. 2.3 – Comparaison de la conductivité en fonction du pourcentage d'aniline dans du PA-11/PANI et avec dopage supplémentaire : a) avec du TSA ; b) avec du CSA ; — ajustement avec l'Eq. 2.1

après le dopage, nous avons procédé au dédopage et par la suite au redopage de ces composites. Cette procédure s'est avérée être une solution de rechange convenable pour obtenir des composites à haute conductivité électrique. Mais on trouve des valeurs de conductivité beaucoup plus faibles que celles mesurées après le dopage (Fig. 2.4). L'acide qui a servi de dopant dans les composites élaborés s'évapore, cela peut être dû à un problème de stockage. Mais même après 6 mois de stockage la conductivité du composite reste nettement supérieure à celle de la matrice vierge. Ces résultats permettent d'envisager des applications de ces composites dans les revêtements anti-statiques.

3.4 Influence de l'acide-dopant et de la taille des particules de la matrice polymère

Pour étudier l'influence de l'acide-dopant et de la taille des grains de la matrice, les composites PA/PANI ont été élaborés avec différents acides (DBSA, TSA et CSA) et différentes matrices de PA (PA-12 avec 5 μm de diamètres et PA-11 avec des particules dont le diamètre varie entre 1 et 100 μm). Nous constatons que la valeur de la conductivité électrique de ces composites s'est avérée stable en fonction de l'acide-dopant (Fig. 2.5). Les composites polymères conducteurs PA-11/PANI dopés avec les différents acides (TSA et CSA) présentent des seuils de percolation particulièrement faibles ($\sim 0.4\%$) avec $t = 4$.

Il y a une légère différence des valeurs de conductivité en fonction de l'acide (Fig.

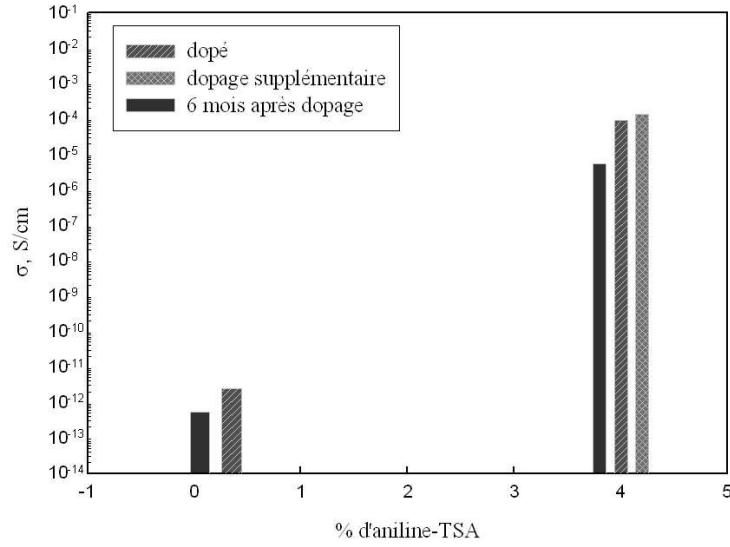


FIG. 2.4 – Variation de la conductivité en fonction du taux d'aniline (0,2% et 4%) à 293 K pour les composites PA-11/PANI-TSA

2.5). Les valeurs de conductivité obtenues avec des composites dopés avec TSA sont légèrement supérieure à celles obtenues avec du CSA. Cette différence s'explique par le fait que le CSA est beaucoup plus volumineux que le TSA, c'est-à-dire que lors de la polymérisation les anions de l'acide TSA entrent plus facilement dans la structure de la chaîne du composite polymère formée d'où l'augmentation de la conductivité.

D'autres composites ont été élaborés à base de la matrice de PA-12 et dopés par le DBSA. On trouve qu'il n'y a pas de grande différence avec les composites élaborés avec du PA-11 comme matrice, car il n'y a pas une grande différence entre le PA-11 et le PA-12 où une seule chaîne de CH_2 (unité monomère) se rajoute dans la chaîne polymère. Nous avons donc comparé les conductivités obtenues pour le PA-12/PANI-DBSA avec celles des composites PA-11/PANI-TSA et PA-11/PANI-CSA (Fig. 2.6). On voit bien que les valeurs de conductivité obtenues pour PA-12/PANI-DBSA sont plus élevées par rapport à celles obtenues pour PA-11/PANI-TSA ou PA-11/PANI-CSA. On peut donc dire que ce grand écart est peut être dû à la taille de grains de la matrice PA-12 (5 μm) qui est différente de celle du PA-11 (1 et 100 μm). En comparons la figure 2.5 et la figure 2.6 nous pouvons dire que la taille des particules de la matrice a une influence assez importante, alors que l'acide a seulement une influence mineure sur la conductivité dans nos composites.

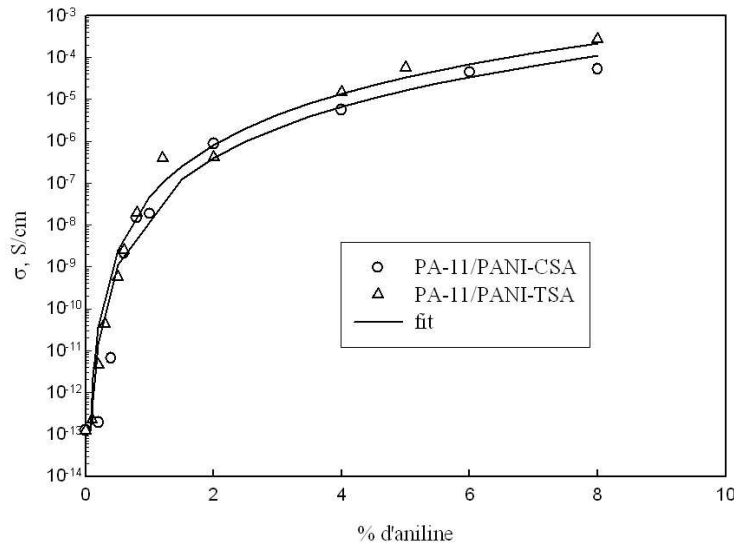


FIG. 2.5 – Influence de l'acide-dopant sur la conductivité pour des composites PA/PANI

4 Étude par spectrométrie Raman confocale

La spectrométrie Raman a été utilisée pour étudier la structure des composites polymères conducteurs à base de PA-11/PANI-TSA avec 4% du taux d'aniline. Il est nécessaire de bien connaître la structure des composites contenant de la PANI non dopée pour mieux comprendre les modifications induites par le dopage. Nous avons utilisé la spectrométrie Raman afin d'identifier la présence de PANI dans nos composites. Une étude vibrationnelle basée sur les résultats expérimentaux en spectrométrie Raman permet, en effet, d'attribuer correctement les modes vibrationnels Raman pour interpréter et apporter des renseignements sur la structure de ces composites polymères. Sur un ensemble de résultats obtenus on montre que les poudres composites PA-11/PANI dopée, dedopée avec le NH_4OH , redopée (après dedopage) par le TSA ont donné différents spectres Raman où la présence de PANI dans différents états : dopée, dedopée, redopée engendre des modifications des spectres Raman (Fig. 2.7). Sur ces spectres, les bandes vibrationnelles caractéristiques de la PANI sont bien présentes (Fig. 2.7). En comparant les bandes caractéristiques des matériaux composites avec les spectres de PANI trouvés dans la littérature [10] on peut constater que ces bandes caractéristiques des matériaux composites coïncident avec celles de la PANI pure. En outre, quand l'état (dopée, dedopée ou redopée-surdopée) de la PANI contenue dans les composites change, l'intensité des bandes change aussi (Fig. 2.7). Ces spectres présentent de nombreuses similitudes avec ceux

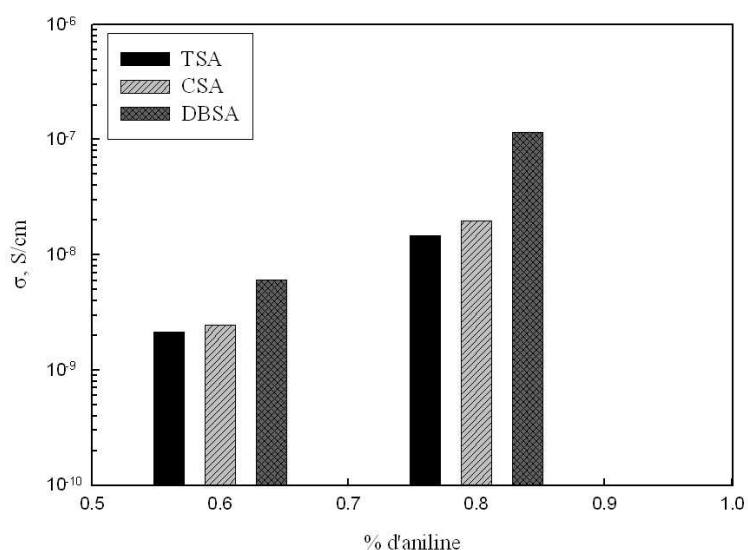


FIG. 2.6 – Courbe de conductivité en fonction du pourcentage d'aniline : comparaison des composites PA-11/PANI-(CSA et TSA) et PA-12/PANI-DBSA avec 0,6% et 0,8% de taux de PANI dans le composite

des polymères correspondants à la composition du composite (PA-11 et PANI).

On peut noter que les 2 bandes situées autour de 1600 cm^{-1} et 1190 cm^{-1} sont caractéristiques des cycles aromatiques de la PANI [11]. Elles ont été attribuées, respectivement, aux elongations C=C du cycle et à la déformation angulaire des liaisons C-H dans la chaîne de PANI [11, 12]. Le $C - N^+$ pour le cycle quinoïde due aux polarons délocalisés entraînant les porteurs de charges se situent autour de 1190 cm^{-1} . Dans le cas où la PANI est dédopée, le pic vers 1190 cm^{-1} est décalé vers 1180 cm^{-1} . Les bandes associées aux groupement amines (C-NH-) et imines (C=N-) se situent respectivement à 1200 et 1520 cm^{-1} [13]. On constate un pic bien marqué dans le cas de la PANI dopée autour de 1330 cm^{-1} . Dans cette zone il y a la transition entre le benzenoïde et le quinoïde par le $C - N^+$. On voit aussi que le pic responsable des vibrations du benzenoïde qui se situe vers 1620 cm^{-1} [11] dans le cas de la PANI dopée est déplacé vers 1600 cm^{-1} après le dédopage. Dans le spectre Raman de l'échantillon dédopé les vibrations C=C qui s'étendent à 1560 cm^{-1} sont probablement liées à la quinoïde (Fig. 2.7), ainsi que les vibrations C-C de la quinoïde à 1410 cm^{-1} sont également observées.

En effet, il y a lieu de relever, qu'afin de comparer les spectres Raman, les vibrations aliphatiques des groupes CH_2 - vers 2800 cm^{-1} témoignent de la présence du PA-11 et sont également visibles dans tous les spectres (Fig. 2.8).

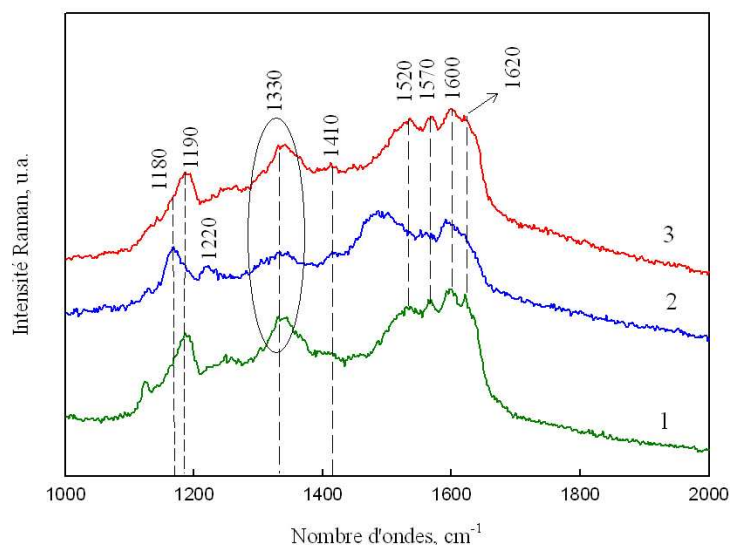


FIG. 2.7 – Spectres Raman de composite PA-11/PANI ($\lambda=514,5$ nm, $t=300$ s) : 1) PA-11/PANI-TSA, 2) PA-11/PANI dédopée, 3) PA-11/PANI-TSA après dopage additionnel

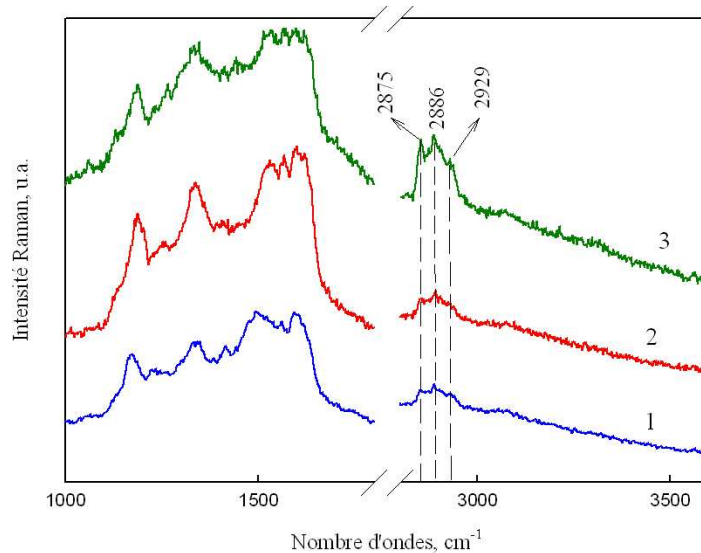


FIG. 2.8 – Spectres Raman des poudres composites PA-11/PANI : 1) PA-11/PANI-TSA, 2) PA-11/PANI dédopée, 3) PA-11/PANI-TSA après dopage additionnel

L'intensité Raman des bandes augmente après le dopage additionnel, cela montre clairement que le redopage conduit à doper toute la PANI contenue dans le composite. Cela se traduit par l'apparition d'importantes vibrations caractéris-

tiques des bandes PANI dopée, à savoir le C-H et la bande qui est responsable des groupes $C - N^+$. Ces changements dans le système peuvent être facilement expliqués par l'augmentation de la quantité totale de l'acide (TSA) et, par conséquent, ils témoignent de la présence des groupes imines non dopés de la structure de PANI après le premier procédé de polymérisation. C'est aussi la preuve que l'agent dopant peut-être partiellement retiré au cours du lavage juste après le processus de polymérisation. Un tel résultat prouve sans ambiguïté qu'après le dopage un traitement supplémentaire est utile afin d'obtenir toute la PANI dopée dans le composite, donc une conductivité plus élevée.

5 Films composites

5.1 Élaboration des films composites

Dans la littérature on peut trouver différentes techniques de préparation (par moulage-compression, par spin coating, dip coating,...). Plusieurs auteurs ont fait des films composites à partir des poudres en utilisant les méthodes de moulage par compression à chaud [1], [14] - [18]. L'inconvénient de cette méthode est la température élevée et la pression qu'il faut appliquer pour faire fondre le polymère. Par exemple, les films composites élaborés à partir des poudres à base du PA/PANI fait par moulage et compression à chaud [1] ont nécessité une température de 180 °C. Ces températures élevées sont donc à l'origine de la dégradation des propriétés électriques du matériau qui peut venir de la cassure de la structure du composite c'est-à-dire coupure des liaisons formées entre la PANI et la matrice. Cela peut empêcher la formation de chemins de conduction qui conduit donc à une diminution de la conductivité [1, 16, 17, 18]. Fatyeyeva a constatée une baisse de la conductivité allant jusqu'à 4 ordres de grandeur sur les films composites élaborés par compression à chaud par rapport à la conductivité obtenue avec les pastilles [1]. Aussi, d'autres techniques de dépôt peuvent être utilisées. On cite le dépôt par évaporation, par trempage (dip coating), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt par pulvérisation. Ces techniques nécessitent souvent des équipements lourds et coûteux et présentent des problèmes d'état de surface ou d'inhomogénéité en épaisseur du film déposé. Par exemple, la méthode par évaporation va nécessiter une hotte aspirante pour l'évaporation du solvant qui peut-être toxique. Il y a aussi la méthode de dépôt par centrifugation ou à la tournette (spin coating), qui est une méthode largement développée pour faire des films minces sur des substrats tels que le silicium, les plaques de verre,... [19]. Donc, le but de cette étude est de trouver une autre

méthode d'élaboration des films minces à partir des poudres composites obtenus. Pour cela on a choisi de procéder à la dissolution de ces poudres et faire des dépôt par spin-coating. Le choix de cette méthode est basé sur le fait qu'elle permet d'avoir des films très minces avec une surface et une épaisseur homogène.

La mise en œuvre de couches homogènes de PA/PANI à la tournette consiste à déposer une solution du composite dissout sur la surface du substrat, suivi d'une rotation rapide de ce dernier à des vitesses allant jusqu'à 650 tours/min (Fig. 2.9). Pendant la rotation, la solution s'étale uniformément sur la surface du substrat et le solvant s'évapore, changeant ainsi sa viscosité et formant un film semi-solide.

L'épaisseur du film déposé dépend de la viscosité de la solution (la concen-

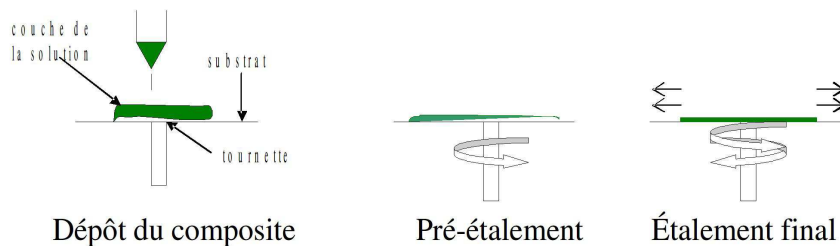


FIG. 2.9 – *Principe d'étalement de la goutte déposée par spin coating*

tration des extraits secs du composite dans le solvant) et de la vitesse de rotation du substrat. Pour une viscosité donnée, l'épaisseur du film composite décroît avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Avec cette méthode les épaisseurs entre quelques dixièmes et jusqu'à une dizaine de microns ont été mesurées à l'aide d'un palmer.

Nous avons procédé à la dissolution des composites dans le mélange de chloroforme et l'acide formique, où le chloroforme représentait 75% du mélange. Nous avons fait une solution concentrée à 5% de composite. Le volume de la goutte déposée sur un substrat de verre était de 1 mL en faisant varier la vitesse de 300 à 650 tours/min pendant 40 secondes. Nous arrivons à faire des films avec des épaisseurs variant entre 3 et 7 μm par spin coating (dépôt à la tournette). La figure 2.10 illustre l'effet de la vitesse de rotation du substrat. On voit bien que l'augmentation de la vitesse entraîne une diminution de l'épaisseur du film. Les films étudiés ici ont été faits à la vitesse de 650 tours/min dans le but d'avoir une épaisseur plus fine ($\sim 3 \mu\text{m}$).

5.2 Mesures diélectriques des films composites

Nous avons étudié le comportement diélectrique de ces films composite minces (PA-11/PANI) par DRS. Figure 2.11 présente la conductivité du film composite PA-

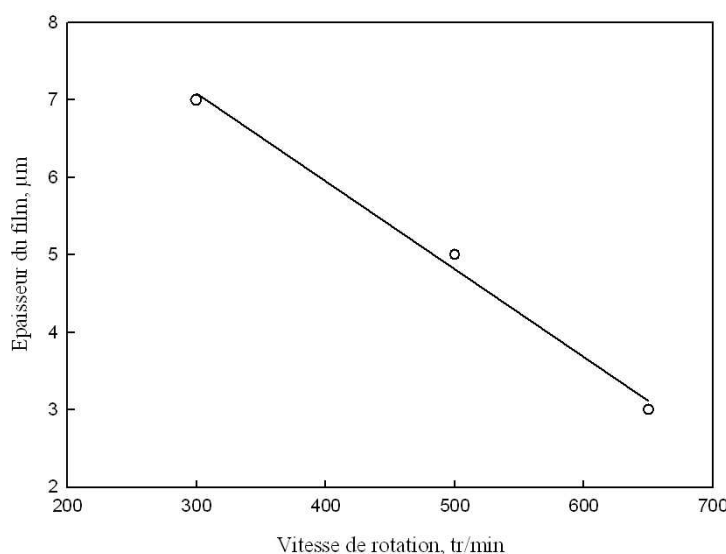


FIG. 2.10 – Variation de l'épaisseur d'un film composite fait à partir d'une solution concentrée à 5% de composite en fonction de la vitesse de rotation de la tournette

11/PANI-TSA en fonction de la fréquence. On voit bien que ces films ne sont pas conducteurs à $T = 213$ K et aussi à 293 K. La conductivité de ces films est très faible par rapport à celle mesurée pour la poudre ($\sim 10^{-5}$ S/cm avec un taux d'aniline de 4%). Nous suspectons un dédopage de ces films, une cassure de la structure core-shell du composite [1]. L'inconvénient de cette méthode, c'est que les films obtenus au final ne sont pas conducteurs.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les composites polymères conducteurs en volume sous forme de poudres et de films. Les caractérisations de ces composites ont été faites par DRS et par spectrométrie Raman. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux conditions de dopage et au seuil de percolation dans ces composites en utilisant différents acides. L'étude de la conductivité par DRS dans les composites PA/PANI a permis d'identifier à 293 K un seuil de percolation particulièrement bas autour de 0.4% de PANI. Cette étude a permis de mettre en évidence des comportements linéaires en représentation log-log de la conductivité en fonction de l'écart au seuil de percolation (loi d'échelle). Une étude de vieillissement des composites a également été réalisée. Le phénomène de vieillissement se traduit par la réduction de la valeur de la conductivité 6 mois après ($T = 293$ K).

Des mesures Raman nous ont permis de fournir des informations complémentaires pour l'interprétation de nos résultats. Ces mesures ont permis de confirmer la

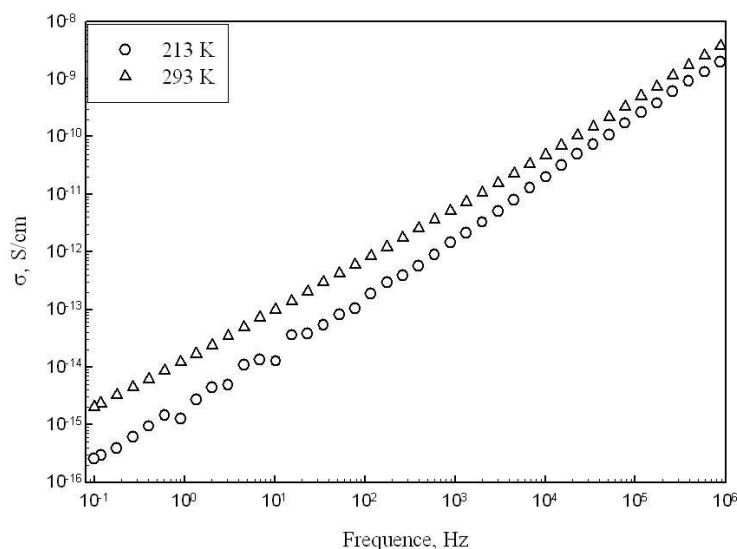


FIG. 2.11 – Conductivité du film PA-11/PANI-TSA (4%) en fonction de la fréquence

présence de la PANI dans son état dopée ou dédopée dans le composite.

Les spectres Raman du composite PA-11/PANI-TSA sont similaires à ceux de la polyaniline pure. Le spectre Raman de PA-11/PANI avec 4% d'aniline indique la prédominance des bandes de la PANI qui montre une conformation étendu. Ce fait peut être déduit par la similitude des bandes de vibrations de la PANI avec celles de la matrice polymère. La spectrométrie Raman utilisée avec un microscope confocal est donc une méthode très efficace pour mettre en évidence les composants et leur état dans un mélange de polymères.

Il a été constaté que le film obtenu par spin coating n'est pas conducteur, les valeurs de conductivité trouvées sont très faibles ($\sim 10^{-15}$ S/cm). Cet effet a été attribué au dédopage de la PANI contenue dans le film. Nous avons aussi suggéré une cassure de la structure core-shell du composite suite à la dissolution de la poudre (pas de chemins de conduction).

Bibliographie

- [1] Fatyeyeva K. *Elaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide*. PhD thesis, 2005.
- [2] Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jérôme R., Deltour R., Brouers F., and Teyssié Ph. *Macromolecules*, 28 :1559, 1995.
- [3] Knackstedt M.A. and Roberts A. P. *Macromolecules*, 29 :1369, 1996.
- [4] Priester L. *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie Éditeur : Les Ulis, France EDP Sciences*. 2006.
- [5] Kogut P. M. and Straley J. P. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 12 :2151, 1979.
- [6] Lee S.-I., Song Y., Noh T. W., Chen X.-D., and Gaines J. R. *Phys. Rev. B*, 34 :6719, 1986.
- [7] Rubin Z., Sunshine S. A., Heaney M. B., Bloom I., and Balberg I. *Phys. Rev. B*, 59 :12196, 1999.
- [8] Balberg I. *Phys. Rev. B*, 57 :13351, 1998.
- [9] Xie H.-Q., Ma Y.-M., and Guo J.-S. *Polymer*, 40 :261, 1998.
- [10] Quillard S., Louarn G., Lefrant S., and MacDiarmid A.G. *Phys. Rev. B*, 50 :12496, 1994.
- [11] Pereira da Silva J.E., Temperini M.L.A., and Cordoba de Torresi S.I. *Electrochimica Acta*, 44 :1887, 1999.
- [12] Louarn G., Lapkowski M., Quillard S., Pron A., Buisson J.P., and Lefrant S. *J. Phys. Chem.*, 100 :6998, 1996.
- [13] Kang E.T., Neoh K.G., and Tan K.L. *Prog. Polym. Sci.*, 23 :277, 1998.
- [14] Apekis L. Lebedev E. V. Mamunya Ye. P., Zois H. *Powder technology*, 140 :49, 2004.
- [15] Lacam A. and Lallemand M. *Journal de Physique*, 25 :402, 1964.
- [16] Lellinger D., Donghua X., Ohneiser A., Skipa T., and Alig I. *Phys. Stat. Sol.*, 245 :2268, 2008.

- [17] Feller J. F., Langevin D., and Marais S. *Synth. Met.*, 144 :81, 2004.
- [18] Aguilar-Hernandez J. and Potje-Kamloth K. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :1700, 2001.
- [19] Chris E. Scott. *Overview of Spin Coating*. 0.

Composites polymères conducteurs en surface (PA-6/PANI et PU/PANI).

Élaboration et caractérisation

Une autre façon d'obtenir des films composites polymères conducteurs est d'incorporer dans le film polymère classique des monomères du polymère conducteur et de réaliser la polymérisation *in-situ* du monomère dans le film lui-même. Ce procédé original mis au point au laboratoire en collaboration avec l'Institut de Chimie Bioorganique et de Pétrochimie de l'Académie Nationale des Sciences d'Ukraine permet d'obtenir des films conducteurs en surface. Ce chapitre est dédié à l'étude de ces films composites polymères conducteurs en surface. Les méthodes de préparation, la caractérisation physique et chimique, les propriétés électriques et diélectriques en fonction du taux de charge sont présentées.

1 Elaboration des composites polymères conducteurs en surface : polymérisation *in-situ* de l'aniline

1.1 Méthode d'imprégnation de la matrice polymère

La technique d'imprégnation consiste à tremper le film polymère vierge dans la solution (d'aniline ou d'acide) pendant un certain temps (entre quelques minutes et quelques heures dépendant de plusieurs paramètres tels que la structure chimique, le taux de cristallinité du film, l'hydrophilie...). Les films sont ensuite rincés (dans de l'hexane dans le cas d'aniline) pour enlever l'excédent de solution de la surface du film puis séchés entre deux feuilles de papier filtre. Après trois minutes d'exposition à l'air ambiant, le film est pesé. Cette procédure a été répétée pour différentes durées

de trempe pour avoir le taux de gonflement en fonction du temps d'imprégnation.

Le taux de gonflement α s'exprime comme suit :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

où m_0 et m sont, respectivement, les masses du film avant et après gonflement.

Afin d'accélérer l'imprégnation nous avons utilisé des ultrasons de puissance à la fréquence de 1 MHz. Le système est constitué d'un générateur US.A2 de puissance et d'une cuve inox thermostatée contenant la solution dans laquelle sont générées les ondes US.

1.2 Préparation des films composites polymères

Les films obtenus ont deux faces différentes (Fig. 3.1).

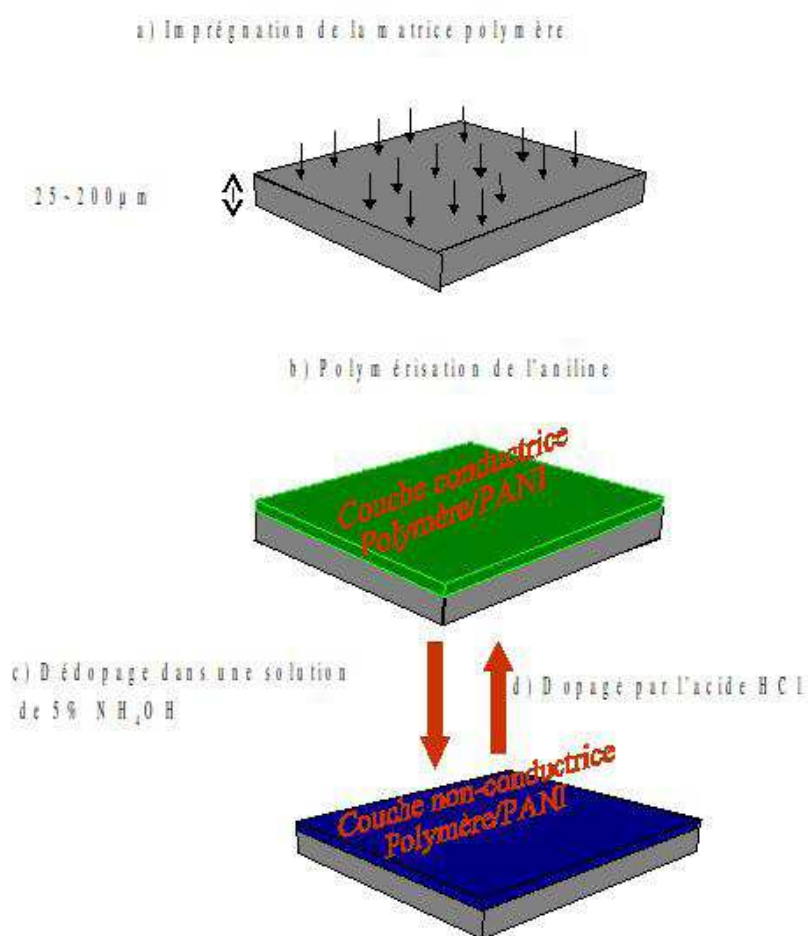


FIG. 3.1 – Schéma d'élaboration de films conducteurs en surface

Pour obtenir des films conducteurs avec une seule face conductrice on a utilisé une cellule spécialement conçue pour cacher l'autre face du film de la solution oxydante pour éviter qu'elle se polymérise (Fig. 3.2). Le film ainsi imprégné d'aniline est placé dans cette cellule puis la cellule est remplie avec la solution oxydante d'APS en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) pour polymériser l'aniline.

Après polymérisation, le film transparent qui est maintenant vert sur une face

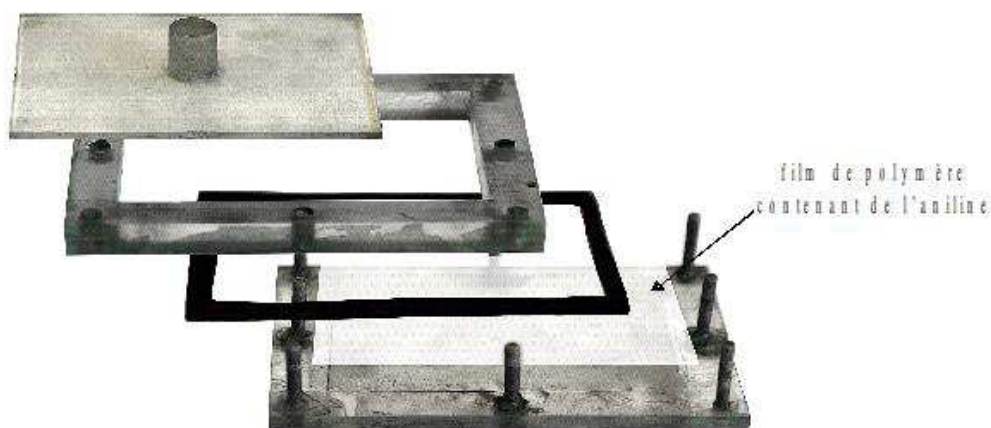


FIG. 3.2 – Cellule utilisée pour la préparation des films conducteurs en surface

est rincé avec de l'eau distillée et placé dans l'hexane pendant 24 h pour extraire l'aniline qui n'a pas réagi. Le film ainsi obtenu est dans son état conducteur. Afin de rendre la PANI formée dans le film non conductrice, le film est plongé dans une solution d'ammoniaque (NH_4OH) à 5% pendant 24 h. La couleur verte vire au bleu (état non conducteur). Le schéma de fabrication est présenté sur la figure 3.1.

Les films composites conducteurs en surface ont été élaborés avec différentes concentrations d'aniline afin d'étudier la transition isolant/conducteur et l'influence du taux d'aniline sur les propriétés des films obtenus.

2 Les études d'imprégnation

2.1 Imprégnation des films de PA-6 dans différentes solutions

L'imprégnation est un processus de gonflement réalisé par pénétration d'un produit dans une matrice polymère. Elle peut être profonde (à coeur) ou superficielle. Des imprégnations ont été réalisées dans différents types de solutions, à savoir l'eau distillée (H_2O), persulfate d'ammonium (APS), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4), dans le but de comprendre comment ces différentes solutions imprègnent le film de PA-6. Trois essais ont été réalisés à chaque fois pour vérifier la

reproductibilité de l'expérience.

La figure 3.3 montre l'évolution du taux de gonflement α en fonction du temps pour les quatre solutions citées ci-dessus. La courbe d'imprégnation de PA-6 dans l'eau arrive à la saturation à partir de 5% en poids (Fig. 3.3 (a)) et dans l'APS la saturation est atteinte à 5,5% (Fig. 3.3 (b)). On voit aussi un plateau de saturation à 8% dans le cas de HCl (Fig. 3.3 (c)) et presque le même résultat ($\sim 8,2\%$) pour l' H_2SO_4 (Fig. 3.3 (d)). Donc, on peut dire que le film de PA-6 gonfle dans toutes les solutions pré-citées. Il est bien connu que le PA-6 absorbe l'eau facilement, cela est dû au caractère hydrophile des fonctions amines des films de PA-6 étudiés (Fig. A.1).

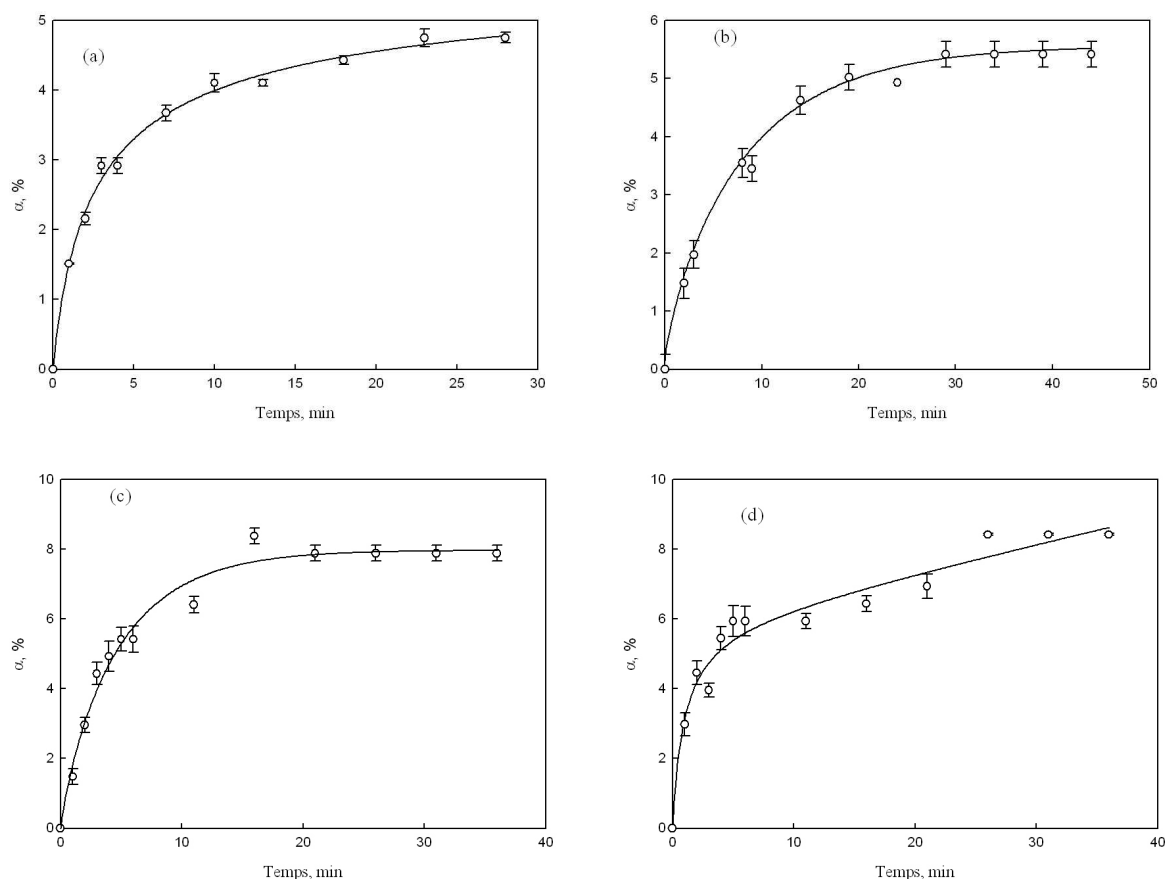


FIG. 3.3 – Évolution du taux de gonflement α pour le film de PA-6 dans les solutions : a) H_2O , b) APS (0,1M), c) HCl (1M), d) H_2SO_4 (1M), — représente l'ajustement des données expérimentales

L'étude de la cinétique de gonflement des films de PA-6 a été aussi effectuée dans les solutions oxydatives utilisées pour la polymérisation in-situ d'aniline (Fig. 3.4). Comme on peut le constater on atteint des valeurs de saturation dans l'eau un peu plus élevées par comparaison avec les solutions d'acide pur et la solution de l'APS

(Fig. 3.3) — $\sim 12\%$ pour APS+HCl (Fig. 3.4(a)) et $\sim 10\%$ pour APS+H₂SO₄ (Fig. 3.4(b)). La cinétique de gonflement est plus rapide dans l'acide en raison du pH de la solution inférieure à 7, c'est-à-dire, l'imprégnation est beaucoup plus favorisée en milieu acide par rapport à un milieu neutre. Outre ce caractère acide, une interaction forte entre acides et groupements amines est aussi envisageable.

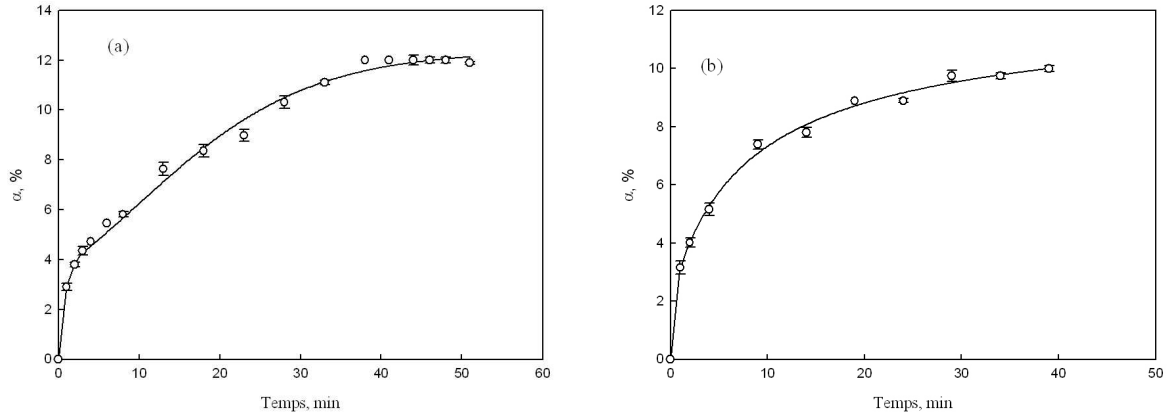


FIG. 3.4 – Études du gonflement de film de PA-6 dans les solutions : a) 0,1M APS + 1M HCl; b) 0,1M APS + 1 M H₂SO₄; — représente l'ajustement des données expérimentales

2.2 Imprégnation dans l'aniline

Pour étudier la cinétique de gonflement du film de PA-6 dans l'aniline, l'imprégnation correspondante a été effectuée (Fig. 3.5). On constate que l'imprégnation est plus lente comparée aux études précédentes. Comme on peut le voir sur la figure 3.5 le plateau n'apparaît pas avant 30 h d'imprégnation. En revanche, on obtient un pourcentage d'aniline élevé (15%) qui correspond à la saturation.

Dans le but d'homogénéiser l'imprégnation d'aniline dans le film de PA-6, une autre méthode d'imprégnation avec un générateur d'ultrasons a été utilisée. Dans ces conditions d'imprégnation nous avons pu atteindre un pourcentage de 14,5% au bout de 15 minutes qui continue d'augmenter pour atteindre 16% en 30 minutes. Ce pourcentage est un peu plus élevé (16%) que le pourcentage de la saturation atteint avec la méthode d'imprégnation simple (Fig. 3.5). Cette étude permet de montrer que les ultrasons favorisent la diffusion de l'aniline dans les films polymères de PA-6 par rapport à la méthode classique où pour obtenir le même pourcentage il a fallu attendre environ deux jours (Fig. 3.5).

Une augmentation de la température suite à l'application des ultrasons a été constatée expliquant peut-être cette rapidité d'imprégnation (Fig. 3.6 (a)). En effet, l'augmentation de la température au delà de la T_g (~ 50 °C) entraîne une plus

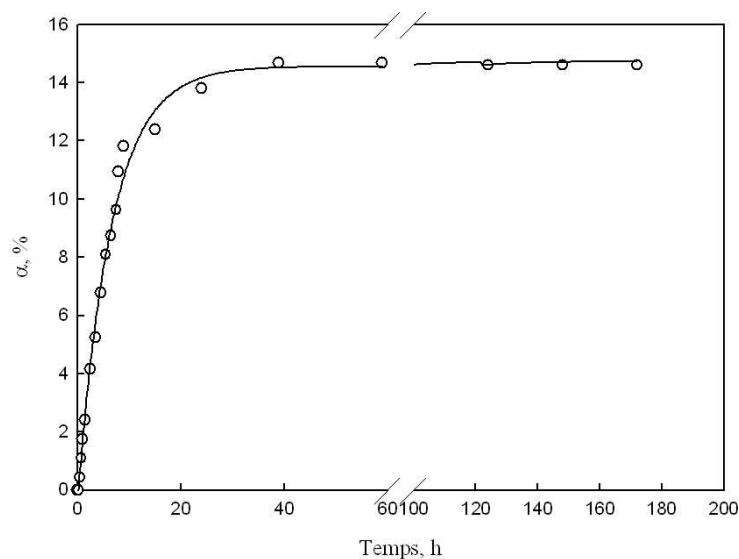


FIG. 3.5 – Évolution du taux de gonflement d'aniline dans le film de PA-6; — représente l'ajustement des données expérimentales

grande mobilité et flexibilité des chaînes du PA-6 (plus de volume libre) et de ce fait une imprégnation plus rapide (Fig. 3.6 (b)).

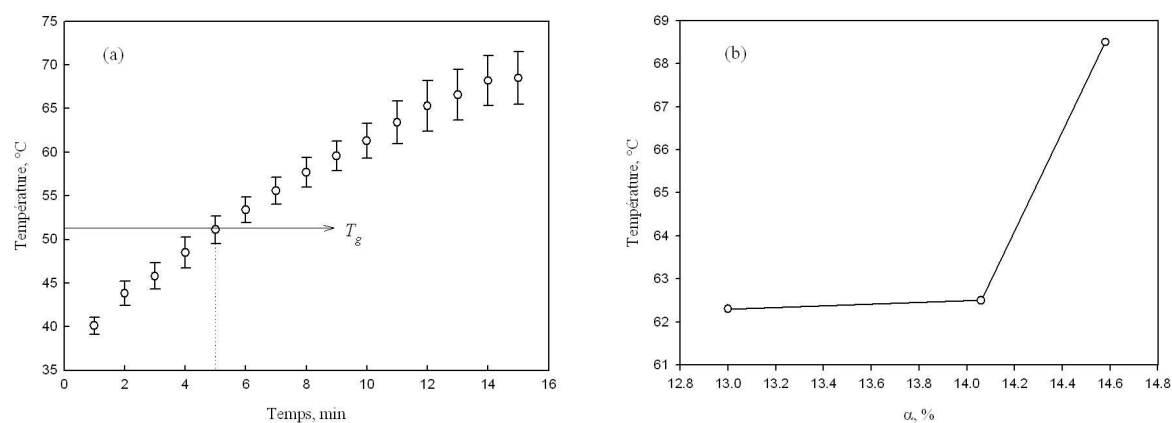


FIG. 3.6 – Variation de la température de la solution d'aniline en fonction du temps (a) et en fonction du pourcentage de gonflement (b) lors de l'imprégnation de l'aniline dans le film de PA-6 avec les ultrasons

2.3 Imprégnation des films de PU dans l'aniline

Nous avons aussi étudié l'imprégnation des films de PU par l'aniline. Un taux d'imprégnation de 25% est atteint au bout de 10 min (Fig. 3.7).

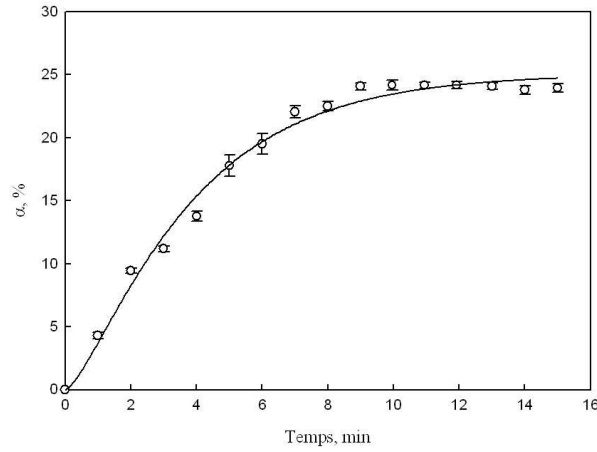


FIG. 3.7 – Évolution du taux de gonflement du film de PU dans l'aniline

Comparé aux films de PA-6, on constate que le PU s'imprègne très facilement et très rapidement dans l'aniline. L'intérêt de ces films réside dans la facilité et la rapidité d'imprégnation. Celle-ci est due à la souplesse de la matrice, à la structure amorphe de ses chaînes moléculaires comme nous le verrons ci-après.

3 Analyse par calorimétrie différentielle

La température de transition vitreuse (T_g) joue un rôle important dans les propriétés mécaniques mais aussi électriques et diélectriques des films composites. Il est donc important de l'identifier ainsi que celle de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) de même que le taux de cristallinité (χ) du polymère.

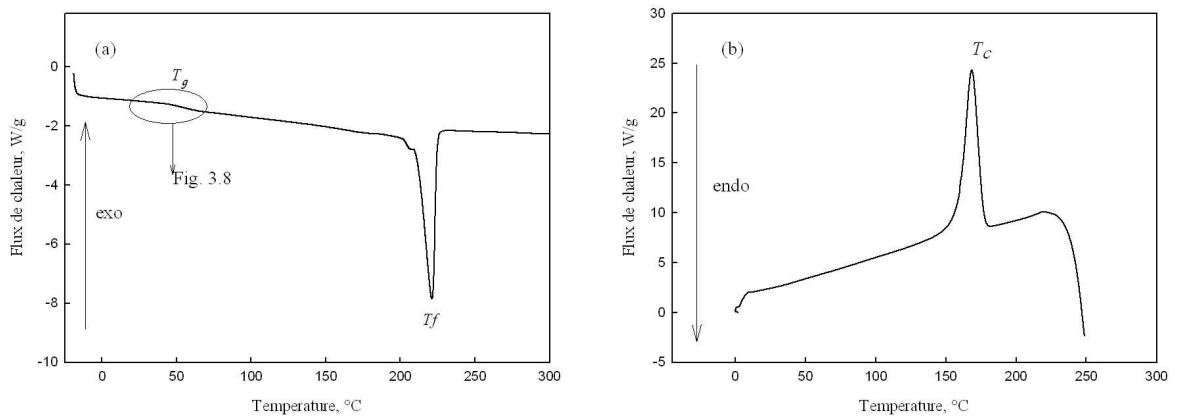


FIG. 3.8 – Thermographe DSC du film de PA-6 vierge :a) chauffage ; b) refroidissement

Sur le thermographe obtenu pour le film de PA-6 dans le régime de chauffage, on

observe le pic de fusion T_f est vers 220 °C (Fig. 3.8 (a)) et le pic vers 170 °C (Fig. 3.8 (b)) lors du refroidissement, qui correspond à T_c du PA-6. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature — 220 °C pour T_f et 190 °C pour T_c [1].

Pour déterminer précisément la T_g du film de PA-6 étudié on a agrandi la zone autour de façon à trouver le point d'inflexion de la courbure (voir Fig. 3.8 (a)). On trouve une T_g de 53 °C (Fig. 3.9), qui n'est pas loin des températures que l'on trouve dans la littérature (~ 50 °C [1]).

Le taux de cristallinité χ du polymère est calculé selon :

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \quad (3.2)$$

où ΔH_f représente l'enthalpie de fusion mesurée expérimentalement et ΔH° représente l'enthalpie de fusion théorique d'un cristal parfait (pour PA-6 : $\Delta H^\circ = 160$ J/g [2]).

On a trouvé que les films de PA-6 utilisés sont semi-cristallins avec un taux de cristallinité χ égale à 26%.

L'analyse DSC des films de PU vierge nous a permis déterminer la T_g (Fig. 3.10)

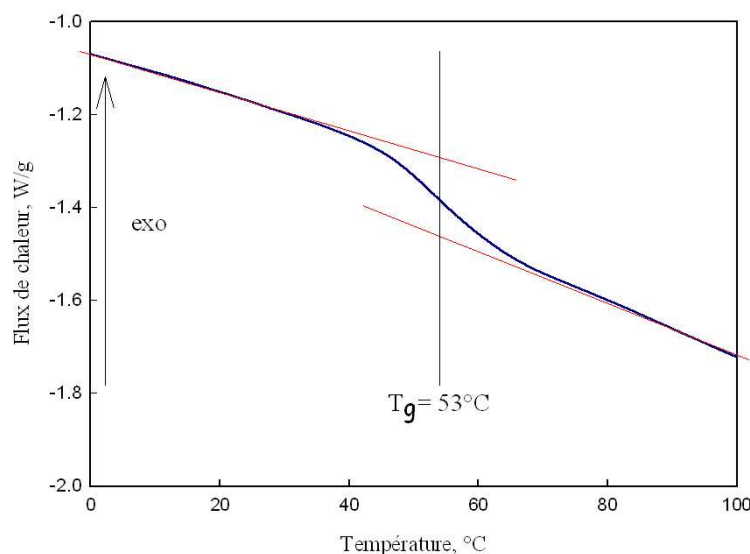


FIG. 3.9 – Zoom pour identification de la T_g pour le film de PA-6

qui est de l'ordre de - 50 °C.

Dans la littérature, on trouve que la T_g de la PANI dopée se situe entre -12 et 250 °C selon la méthode de préparation et l'acide-dopant [3, 4]. Les mesures DSC des films composites (PA-6/PANI et PU/PANI) montrent une seule température de transition vitreuse (Fig. 3.11). Cet effet peut être considéré comme une preuve d'un mélange homogène des deux polymères du composite [5]. Cette température devient

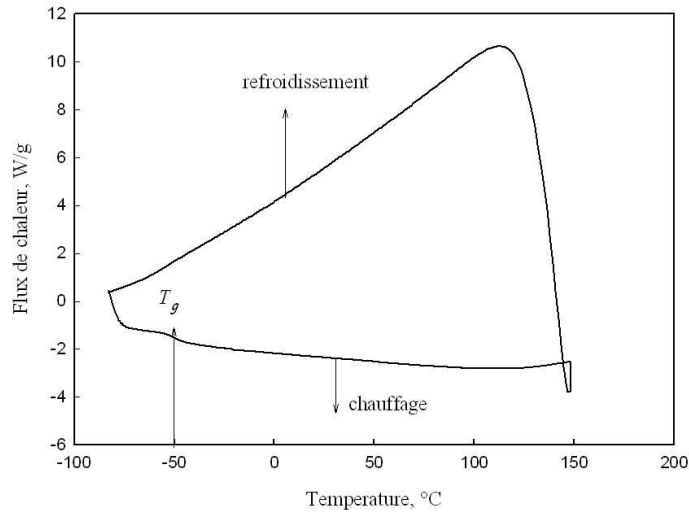


FIG. 3.10 – Thermographe DSC du film de PU vierge

de plus en plus difficile à déterminer avec l'augmentation du taux d'aniline car la courbure devient quasi inexistante (Fig. 3.11). La PANI étant déjà semi-cristalline contribue à augmenter le taux de cristallinité du composite comme le montre le tableau 3.1. En revanche, les valeurs de la T_g fluctuent entre 45 et 53 °C. Il en est de même pour T_f . Cela peut être dû par le fait qu'à certains pourcentages d'aniline le matériau n'est pas homogène. Dans le cas des composites PU/PANI-HCl, la valeur de T_g reste autour de $-50 \pm 1^\circ\text{C}$ avec la variation du taux d'aniline dans le film.

% d'aniline	$\chi(\%), \Delta\chi=5\%$	$T_f(^{\circ}\text{C}), \Delta T=1^{\circ}\text{C}$	$T_c(^{\circ}\text{C}), \Delta T=1^{\circ}\text{C}$	$T_g(^{\circ}\text{C}), \Delta T_g=1^{\circ}\text{C}$
0	26	220	168	53
1	29	214	163	45
2	34	213	164	46
4	37	212	163	48
6	38	214	161	51
10	38	211	153	49
15	40	213	145	52

 TAB. 3.1 – Les valeurs de T_f , T_c et T_g pour les films composites PA-6/PANI dopée

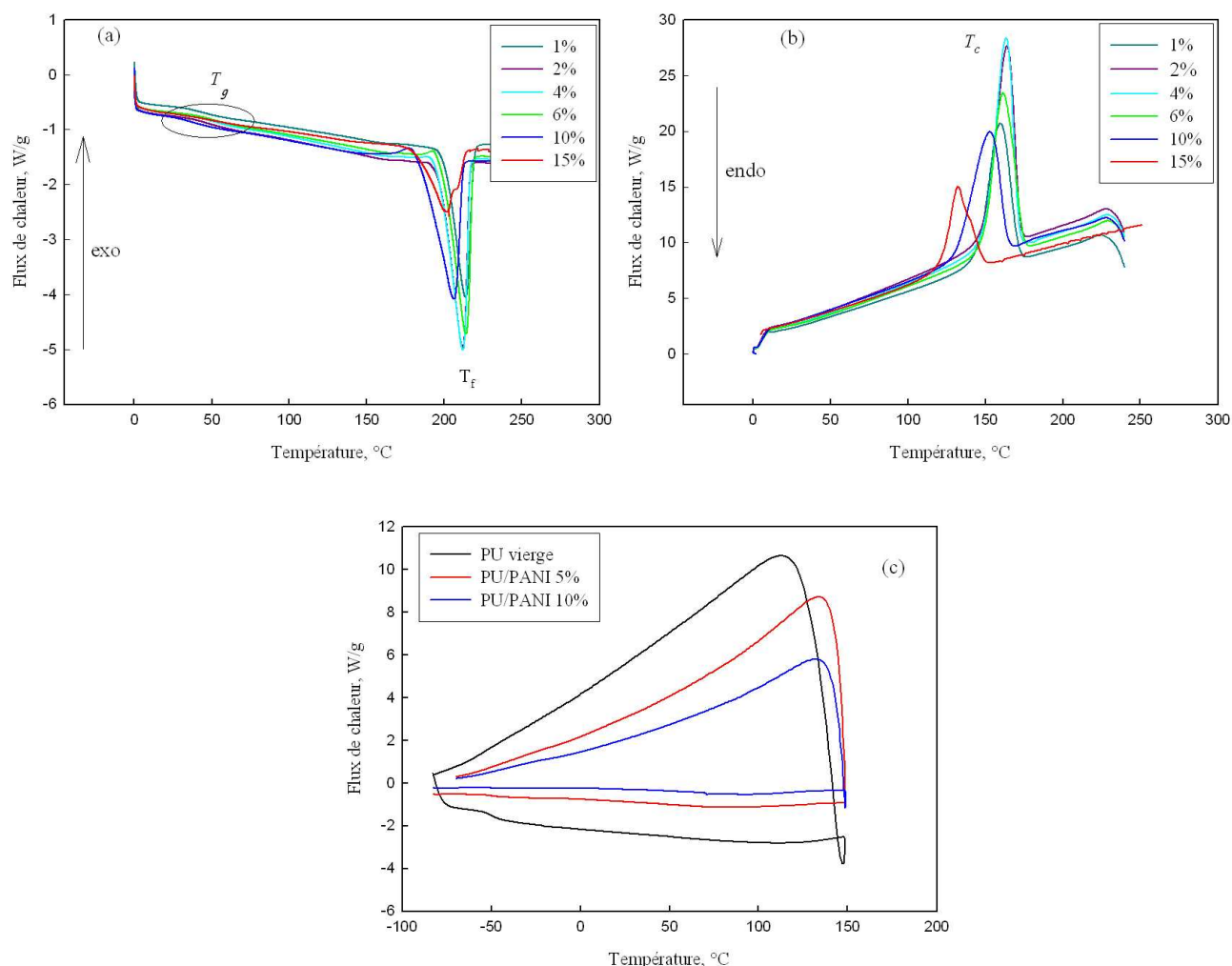


FIG. 3.11 – Evolution des thermogrammes DSC des films composites PA-6/PANI et PU/PANI dopées en fonction du pourcentage d'aniline : a) chauffage (PA-6/PANI) ; b) refroidissement (PA-6/PANI), c) PU/PANI

4 Structure et morphologie

4.1 Spectrométrie Raman confocale

Nous avons utilisé la spectrométrie Raman afin d'identifier la présence de PANI dans nos composites et aussi pour déterminer l'épaisseur de la couche contenant la PANI. Les spectres Raman des films de PU vierge et PU/PANI dopée sont représentés sur la figure 3.12 (a). Nous avons pu mettre en évidence la présence de la PANI dans le film composite. L'intensité de la ligne de base du film de PU vierge est plus élevée que celle du film composite PU/PANI, cela est dû à la luminescence du film de PU vierge. Nous avons observé l'apparition de la bande vibrationnelle attribuée à la PANI contenue dans le composite. En particulier, on peut noter que les 2 bandes

pointées autour de 1600 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont caractéristiques des cycles aromatiques de la PANI [6]. Elles ont été attribuées, respectivement, aux élongations C=C du cycle et à la déformation angulaire des liaisons C-H dans la chaîne de PANI [6, 7]. La bande de C-N⁺ pour le cycle quinoïde due aux polarons délocalisés entraînant les porteurs de charges se situe autour de 1000 cm^{-1} [6]. Les bandes associées aux groupement amines (C-NH-) et imines (C=N-) se situent, respectivement, à 1250 et 1400 cm^{-1} [8]. On voit aussi que le pic responsable des vibrations du benzenoïde se situe vers 1620 cm^{-1} [6, 7]. Sur ces spectres les bandes vibrationnelles de la PANI sont bien présentes (Fig. 3.12 (b)). En comparant les bandes caractéristiques des matériaux composites avec les spectres de PANI trouvés dans la littérature [9], on peut constater que ces bandes caractéristiques des matériaux composites coïncident avec celles de la PANI pure.

Fatyeyeva [10] a fait des mesures sur les films de PA-6 vierge et sur les films composites PA-6/PANI représentées dans la Figure 3.12 (c). Cette étude a montré que les bandes vibrationnelles associées au PA-6 vierge sont très faibles par rapport à celles des films composites. Bien que le taux de PANI dans le film composite soit faible ($\sim 10\%$), la spectrométrie de résonance Raman permet de le mettre en évidence très clairement.

Une étude par spectrométrie Raman a été faite sur les films vierge et composites polymères conducteurs à base de PU/PANI-HCl avec 10% du taux d'aniline pour déterminer l'épaisseur de la couche contenant de la PANI conductrice en tenant compte de l'avantage du système confocal et l'amélioration des bandes de vibrations par la PANI dans les conditions de résonance.

L'évolution de l'intensité Raman intégrée caractéristique des bandes de la PANI entre 0 et 2500 cm^{-1} est tracée en fonction du déplacement Raman (Z) (Fig. 3.13). Le profil obtenu de l'intensité Raman intégrée est symétrique et permet de déterminer l'épaisseur de la couche composite à l'aide d'une loi Gaussienne en mesurant la largeur de la courbe à mi-hauteur d (Fig. 3.13).

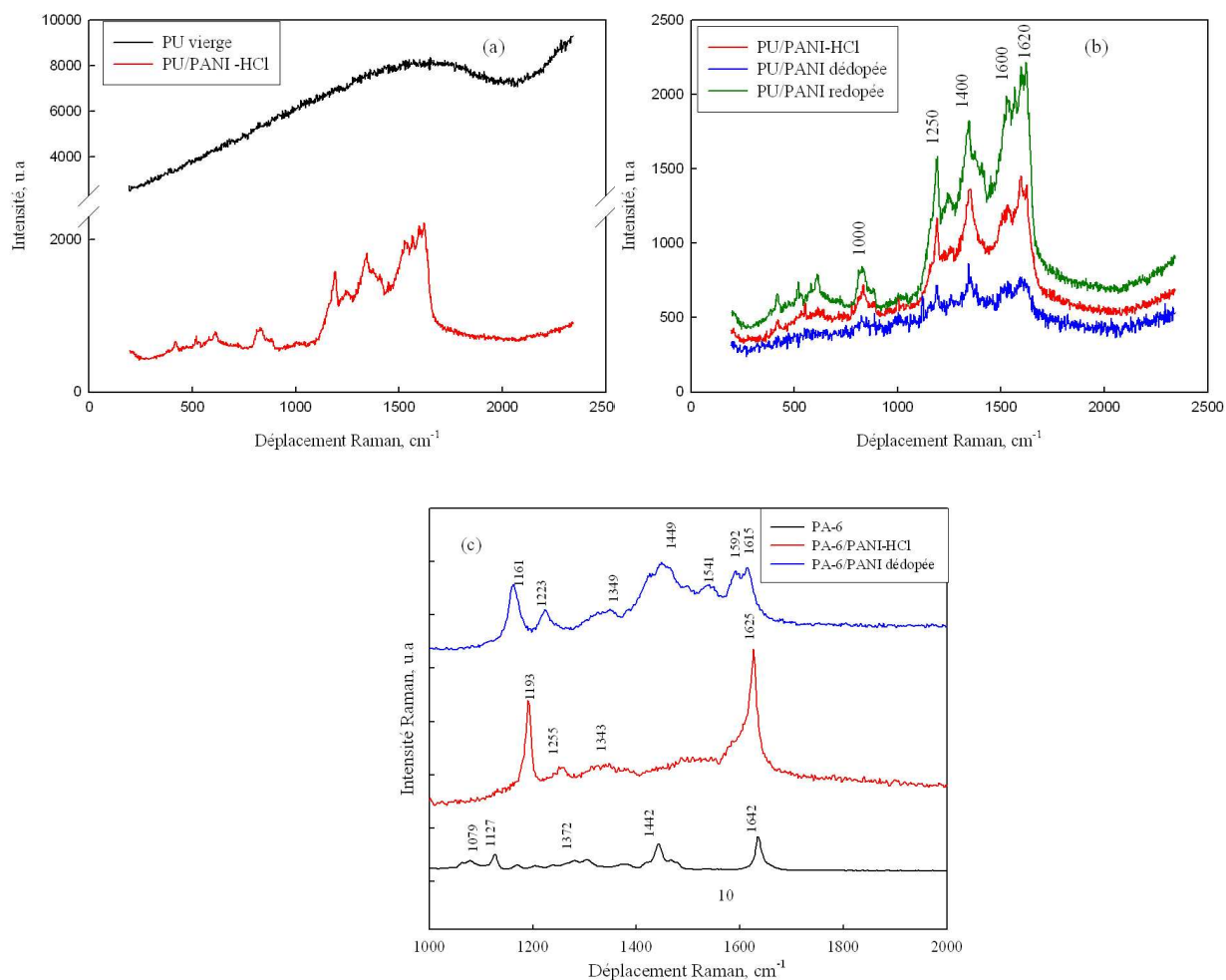


FIG. 3.12 – Spectres Raman du film de PU vierge et PU/PANI-HCl avec 10% d'aniline (a), PU/PANI (dopée, dédopée et redopée) et PA-6 vierge ; PA-6/PANI (dopée, dédopée) (c) ($\lambda=514,5 \text{ nm}$, $t=300 \text{ s}$)

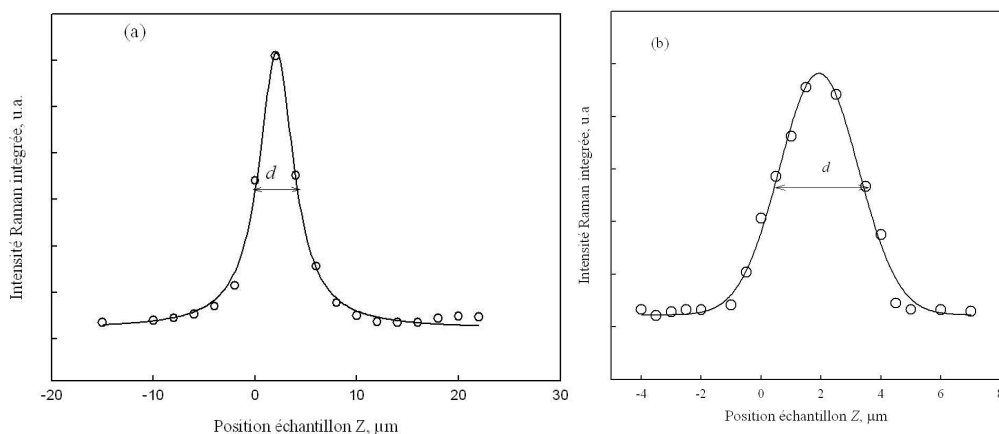


FIG. 3.13 – Intensité Raman intégrée en fonction du déplacement Z pour les films PU/PANI-HCl (a) et PA-6/PANI-HCl (b) [10]

Les valeurs de l'épaisseur de la couche contenant de la PANI conductrice ont ensuite pu être calculées en utilisant l'équation A.7. Le taux de PANI est supposé être faible dans le film composite PU/PANI (10% d'aniline). On prend donc l'indice de réfraction du PU car on suppose qu'il n'est pas trop modifié. Dans le cas des composites PU/PANI l'épaisseur de la couche conductrice est d'environ $8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ (Fig. 3.13 (a)). Il faut souligner que l'évolution de l'intensité Raman intégrée en fonction du déplacement de la platine (Z) dans le film PA-6/PANI a le même profil (Fig. 3.13 (b)). L'épaisseur de la couche conductrice dans le cas du PA-6 est d'environ $5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ce qui correspond à une fraction volumique $\sim 20\%$ [10]. Cette différence des valeurs d'épaisseur de la couche composite (interface matrice/PANI) dans les deux matrices peut s'expliquer par le fait que la matrice de PU est amorphe alors que le PA-6 est semi-cristallin. L'aniline pénètre plus en profondeur dans la matrice de PU.

Cette étude a permis la mise en évidence de la structure double couche des films composites étudiés dont l'une composite contenant de la PANI et l'autre la matrice.

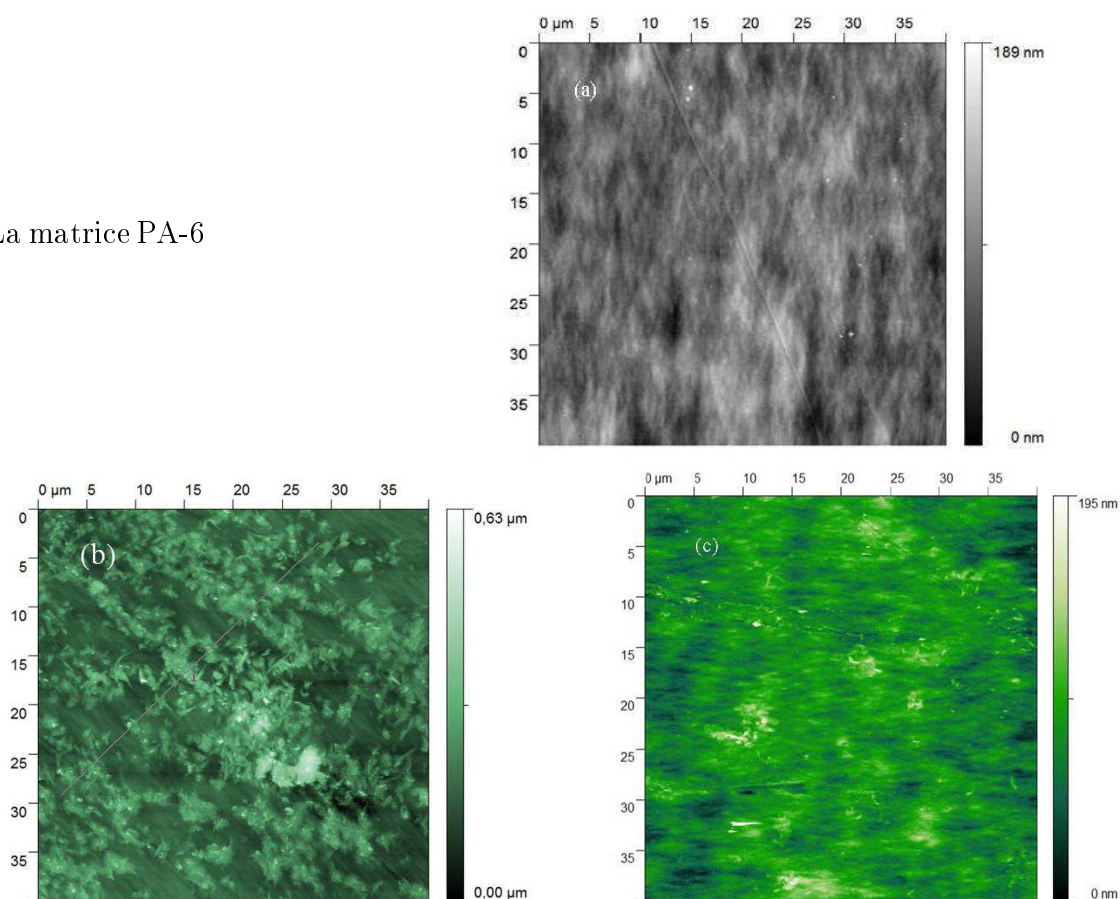
4.2 AFM : Images électriques et topographiques de la surface

La figure 3.14 montre les images topographiques de la surface des films composites PA-6/PANI et PU/PANI avec 10% d'aniline à grande échelle ($50 \mu\text{m}$). On a trouvé que la rugosité des films vierges est proche de celle des films composites contenant de la PANI dédopée aussi bien pour le film de PU que pour le film de PA-6.

Par exemple, la rugosité du film de PA-6 vierge (185 nm) est très proche de celle du film de PA-6 contenant de la PANI dédopée (195 nm). On observe une augmentation de la rugosité de la surface dans le cas des films contenant de la PANI dopée ($0.6 \mu\text{m}$) avec les deux matrices (PA-6 et PU) (Fig. 3.14(b)). On peut dire que cette homogénéité de la PANI distribuée dans la matrice peut venir de l'homogénéité du dopage. La rugosité élevée du film composite contenant de la PANI dopée vient de la taille du contre-ion de l'acide-dopant.

L'image électrique de la surface du film composite PA-6/PANI contenant 10 % d'aniline montre bien des amas de PANI conducteurs à la surface du film (Fig. 3.15). L'examen de cette image électrique nous révèle que pour le taux de 10 % la surface est pratiquement homogène et qu'il y a percolation (2D) des amas dans le plan de la surface. La différence de couleur sur cette image AFM (passant du jaune au gris) permet de montrer, par conséquent, les différents groupes de valeurs de conductivité dans la couche composite.

La matrice PA-6



La matrice PU

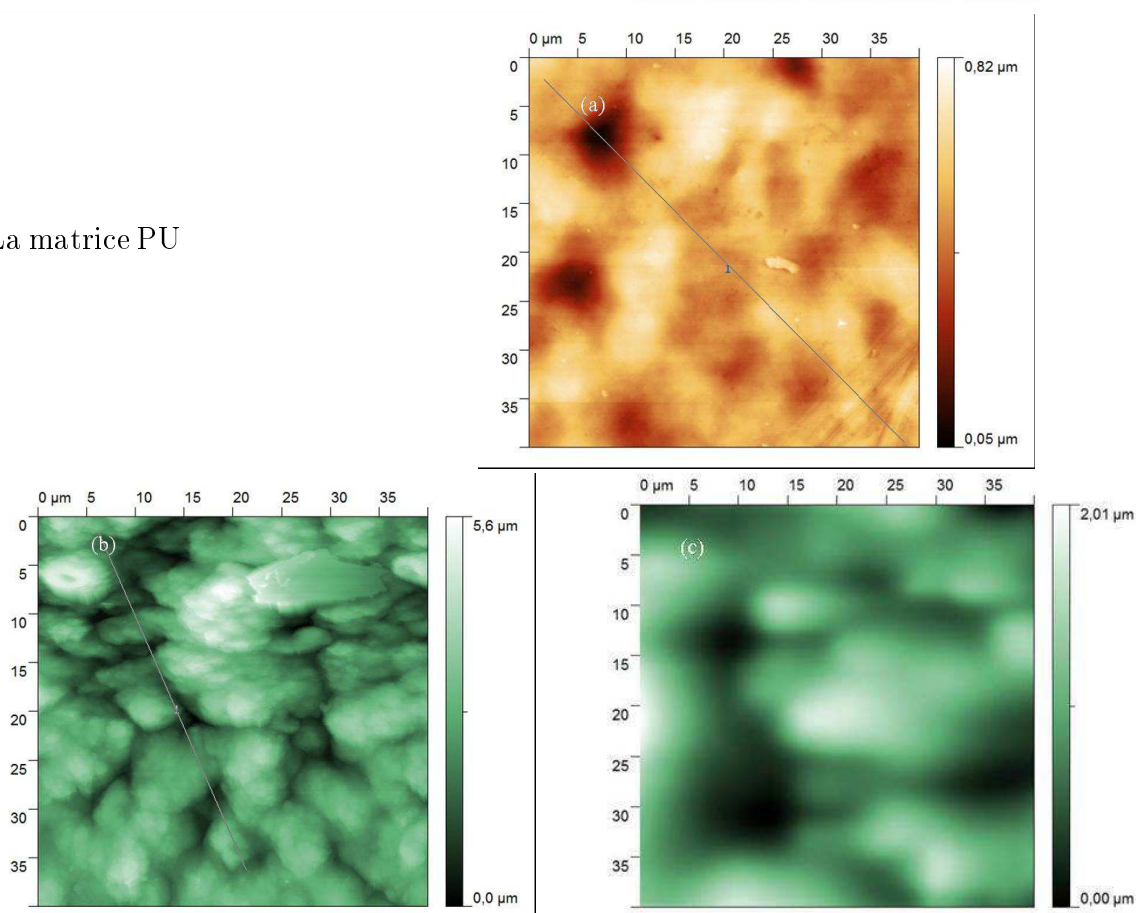


FIG. 3.14 – Images topographiques des films vierges et films composites sur 50 μm x 50 μm a) film vierge ; b) polymère/PANI-HCl (10% d'aniline) ; c) polymère/PANI dédopée

De ce fait, compte tenu de la structure double couche mise en évidence par spectrométrie Raman, il apparaît que la couche composite contenant la PANI est une couche conductrice à confirmer par des mesures de conductivité à la surface du film.

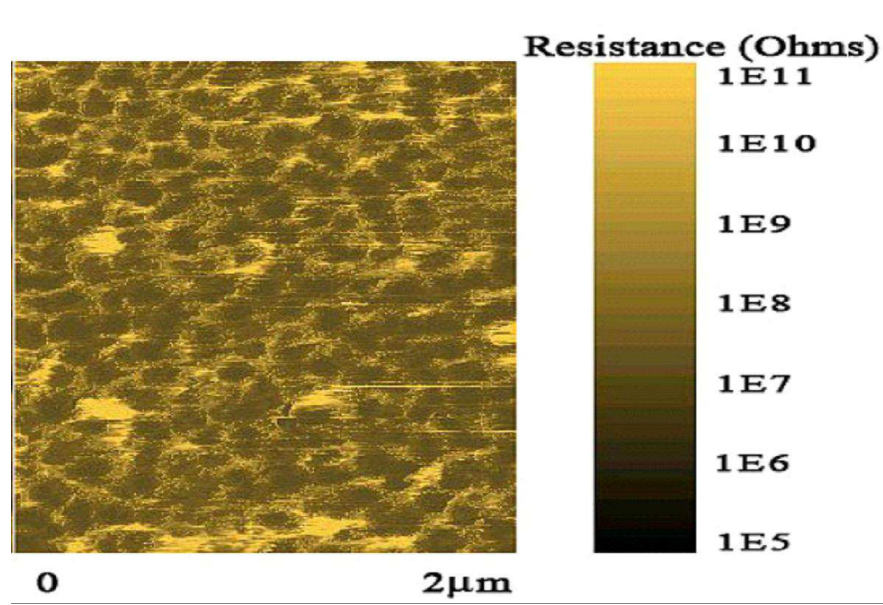


FIG. 3.15 – Image électrique AFM de la surface du film composite PA-6/PANI-HCl [10]

5 Propriétés optiques des films composites PA-6/PANI

La spectroscopie d'absorption en mode transmission a été appliquée à l'étude optique de composites mettant en jeu la variation du taux de PANI contenu dans les films composites polymères.

Les spectres d'absorption des films composites obtenus montrent trois bandes d'absorption à ~ 290 nm, ~ 470 nm et à ~ 700 nm (Fig. 3.16) dont deux pics sont responsables de la PANI. Ces maxima, comme dans le cas d'un film de la PANI pure conformément à la littérature [8, 11] sont liés à la formation des polarons. Le pic responsable de la PANI se situe normalement vers 750 nm [8] mais dans le cas de nos composites il apparaît vers 700 nm. Cela peut être expliqué par la physico-chimie d'interaction entre les molécules PANI (groupes amine) et de la matrice. Le film composite contenant de la PANI conductrice présente des propriétés optiques originales dans la mesure où le spectre d'absorption est contrôlé par le polymère

conducteur, c'est-à-dire à des faibles pourcentages d'aniline (0.5%) on voit déjà apparaître les pics caractéristiques de la PANI.

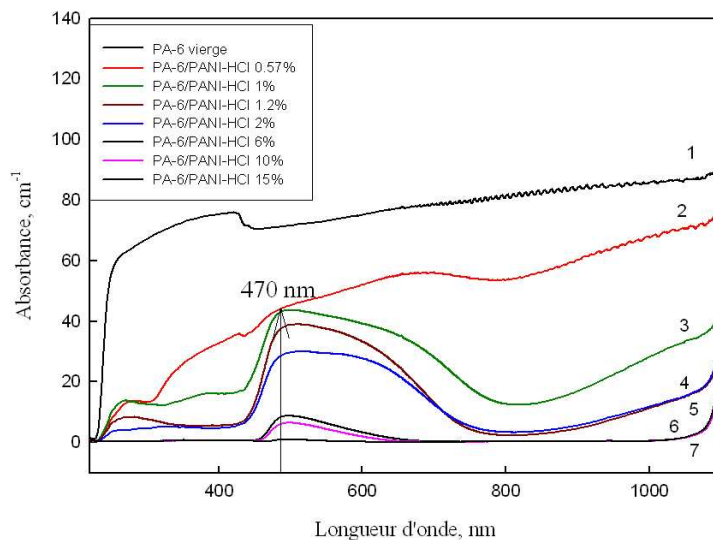


FIG. 3.16 – Spectres d'absorption du film de PA-6 vierge et des films composites PA-6/PANI-HCl avec différents taux d'aniline

Il convient de souligner que comme pour le film vierge de PA-6 ainsi que pour les films composites contenant différents pourcentages de PANI, le pic à 470 nm est toujours observé (Fig. 3.16). Ce pic est donc attribué à la matrice du PA-6.

A noter que dans le cas des films composites PA-6/PANI la position et la valeur d'absorption de ces bandes changent en fonction du taux d'aniline dans le film. Quand le taux d'aniline augmente, les pics se déplacent. Le pic vers 700 nm passe à 670 nm avec 2% d'aniline. En revanche, les pics vers 290 et 470 nm semblent être stables dans tous les cas. Ce fait peut être expliqué par la présence de la PANI dopée dans les films composites.

L'évolution des propriétés optiques se caractérise par une diminution importante de l'absorption qui se manifeste par la couleur du film qui tend plus vers la couleur vert foncé. C'est-à-dire, plus le taux de PANI augmente, plus l'absorbance diminue et le pic vers les 700 nm tend à disparaître. Un tel changement peut être dû à la modification de la couleur du film qui passe du transparent au vert foncé. Le processus de la polymérisation oxydative de l'aniline dans le film est responsable de ces changements de couleur (Fig. 1.1 et 1.2). Cette observation est en bon accord avec l'augmentation du taux de PANI dans le composite.

Les mesures de spectroscopie d'absorption ont aussi été réalisées sur les films

de PU vierge et composites. Il n'y avait aucune transmission, car ces films sont trop épais ($\sim 200 \mu\text{m}$).

6 Propriétés électriques : technique 4 pointes

Les études électriques ont été faites dans le but de déterminer la conductivité des composites élaborés (PA-6/PANI-HCl et PU/PANI-HCl).

Nous avons pu constater que l'augmentation de la quantité d'aniline dans le film de PA-6 entraîne une diminution de la résistance de la surface du film conducteur.

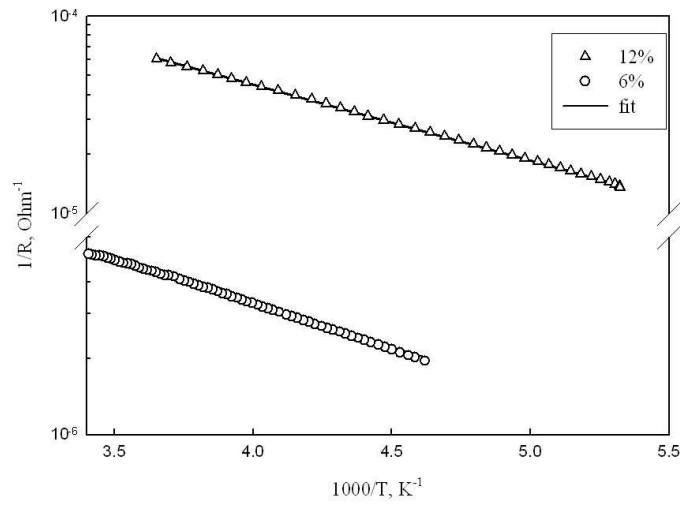


FIG. 3.17 – Représentation de l'inverse de la résistance en fonction de $1000/T$ des films de PA-6/PANI-HCl avec 6% et 12% d'aniline

Par exemple, avec 6% d'aniline les valeurs de résistances sont autour de $10^6 \Omega$, alors qu'avec 12% d'aniline les valeurs sont autour de $10^4 \Omega$ en comparant avec la résistance de la partie isolante qui est très grande (de l'ordre $10^{12} \Omega$).

La figure 3.17 présente la dépendance en température de la résistance pour les films composites PA-6/PANI-HCl avec 6% et 12% d'aniline. Pour chaque pourcentage d'aniline l'évolution de la résistance avec la température est linéaire. Les valeurs des énergies d'activation calculées sont 66 et 76 meV, respectivement, pour 6 et 12 % d'aniline. Ces faibles valeurs d' E_a peuvent être attribuées aux phénomènes de transport électronique [10].

Pour rendre compte des propriétés de conduction de la couche contenant du PANI dans le cas du film composite PU/PANI-HCl, la mesure de la résistance de la surface a été effectuée à 293 K. Une valeur de $R=315 \text{ k}\Omega$ a été obtenue, ce qui est

environ 10 fois plus faible que celle du PET/PANI et 10 fois plus élevée que celle du PA-6/PANI [12].

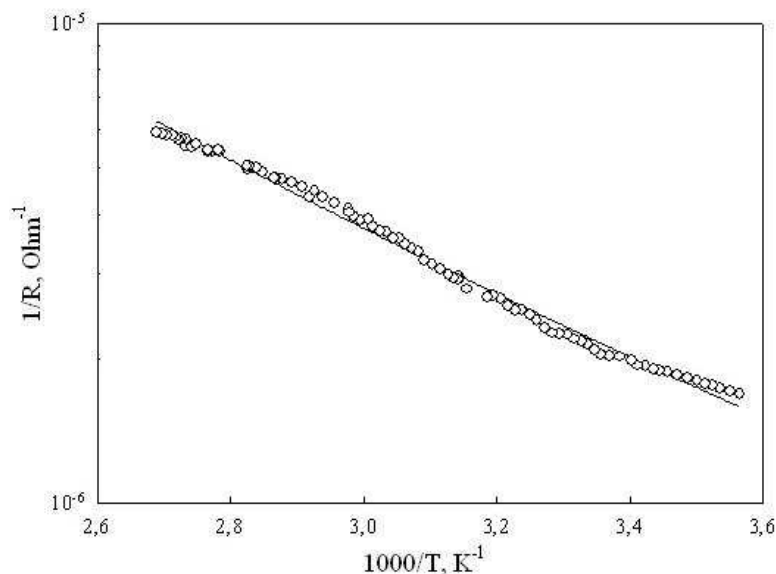


FIG. 3.18 – Représentation de l'inverse de la résistance en fonction de $1000/T$ du film de PU/PANI-HCl (22% d'aniline)

L'évolution de la résistance en fonction de la température a permis d'obtenir par ajustement avec la loi d'Arrhenius (Fig. 3.18) une énergie d'activation faible ($E_a = 137$ meV). Les faibles valeurs des énergies d'activation trouvées dans les deux cas de matrice (PA-6 et PU) confirme l'origine électronique de la conductivité de la surface des films [13].

7 Propriétés diélectriques

Nous avons étudié les propriétés diélectriques des composites polymères conducteurs en surface à base des films de PU et PA-6 avec des pourcentages de PANI allant de 0.5% à 22%. L'acide qui a servi de dopant est l'acide chlorhydrique.

7.1 Film de PA-6 vierge

Pour mieux comprendre les phénomènes de relaxation intervenant dans les composites à base de PA-6/PANI nous avons d'abord étudié les phénomènes de relaxation dans le film de PA-6 vierge.

Sur la plage de température 143 K – 173 K un seul pic de relaxation a été observé dans le film de PA-6 (Fig. 3.19).

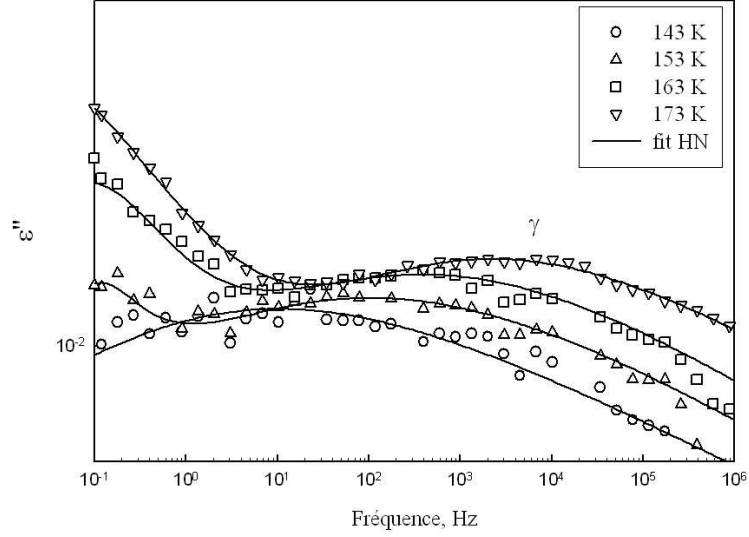


FIG. 3.19 – *Partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence du PA-6 de 143 K à 173 K*

La Figure 3.20 montre la partie imaginaire (Fig. 3.20 (a)) et la partie réelle (Fig. 3.20 (b)) de la permittivité du film PA-6 vierge en fonction de la fréquence. On identifie clairement 2 processus de relaxation sur la plage de fréquence allant de 0,1 Hz à 1 MHz (Fig. 3.20 (a)).

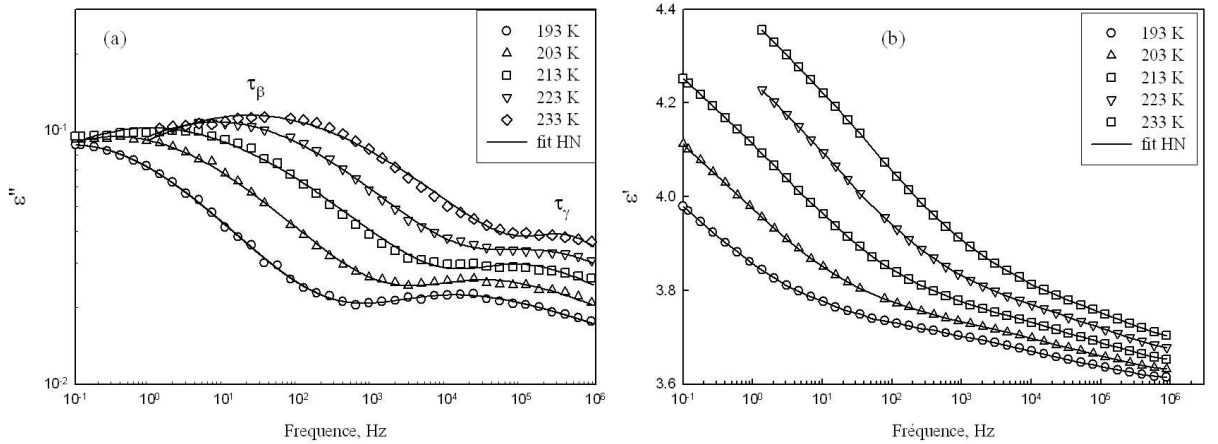


FIG. 3.20 – *Réponses diélectriques du PA-6 vierge de 193 K à 233 K : a) partie imaginaire de la permittivité; b) partie réelle de la permittivité; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)*

Les études bibliographiques relatives aux propriétés diélectriques des PA-6 ont rapporté l'existence de deux relaxations à basse température [14]. Laredo et al. ont étudié le comportement diélectrique de PA-6 semi-cristallin dans une gamme de fréquence allant de 10^{-2} Hz à 10^6 Hz et de température allant de 133 K à 433 K [15]. Les résultats ont montré deux relaxations identifiées comme des relaxations de polarisation d'orientation γ et β se trouvant vers des températures plus basses. Ils pensent que la relaxation β est liée à la présence d'eau dans les polyamides malgré le séchage de ces derniers [15]. De plus, la comparaison de l'amplitude des pics (γ et β) montre que l'amplitude de la relaxation β (basse fréquence) est supérieure d'environ un facteur 10 à celle de la relaxation γ et l'allure du pic est moins large [15].

Une autre étude menée par Frank et al. dans les mêmes gammes de température a permis d'attribuer la relaxation β observée dans le PA-6 au déplacement des longues chaînes de $-CH_2$, ainsi qu'au mouvement des groupements amines [14]. Les auteurs montrent que ces mouvements sont influencés par la présence d'eau dans l'échantillon. En revanche, l'étude faite par McCrum et al. attribue cette relaxation β aux mouvements des groupements $-NH_2$ et $-OH$ [16].

Le pic très large se trouvant à des fréquences élevées est attribué à la relaxation γ (Fig. 3.20 (a)). Cette relaxation implique le mouvement de courtes chaînes de $-CH_2$ et d'un groupe amine qui est à l'origine de l'activité diélectrique. Le deuxième pic à plus basse fréquence est aussi une relaxation de polarisation d'orientation de type β qui est une relaxation due aux mouvements locaux des groupements amines (Fig. 3.20).

Les temps de relaxation associés aux processus β et γ représentés en fonction de $1000/T$ (Fig. 3.21) montrent des comportements de type Arrhenien [10, 12] avec des énergies d'activation : $E_a=0,289$ eV correspondant au processus γ et $E_a=0,473$ eV pour le processus β . Le pic caractéristique de la relaxation β est assez large et symétrique ($\alpha \sim 0,4$ et $\beta=1$) et les temps de relaxations sont caractérisés par une énergie d'activation élevée.

7.2 Films composites polymères conducteurs en surface

Les mesures diélectriques ont été réalisées en utilisant la configuration de cellule décrit dans la figure A.2 (Annexe).

7.2.1 Influence du dopage

Il a été montré dans les études antérieures que le dopage de PANI par un acide modifiait considérablement les propriétés électriques et diélectriques des composites

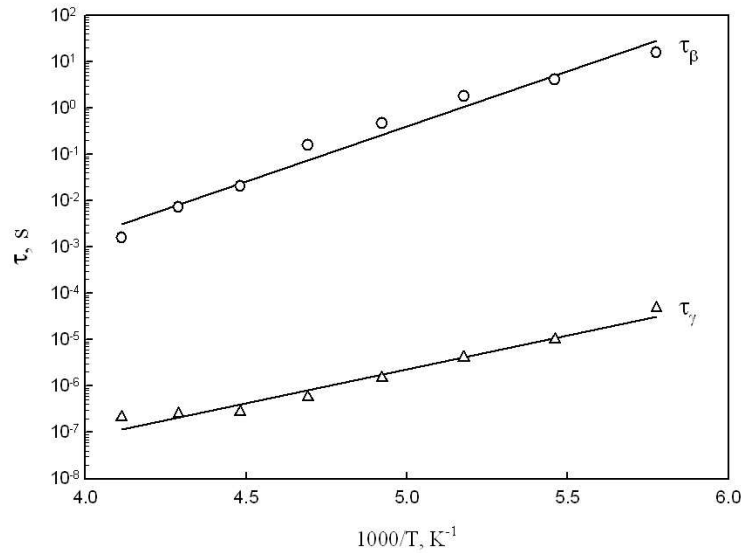


FIG. 3.21 – Comportement de temps de relaxation associé aux processus β et γ en fonction de l'inverse de la température pour le PA-6 vierge ; — représente l'ajustement par l'équation d'Arrhenius (Eq. A.4)

[10, 12], [17] - [18]. La figure 3.22 montre que la présence de la PANI dédopée contenue dans le film de PA-6 ne modifie pas les spectres diélectriques alors que son dopage entraîne l'apparition de pics de relaxation supplémentaires bien marqués qu'on dénommera τ_{pp} et τ_{pm} pour la basse fréquence et haute fréquence respectivement.

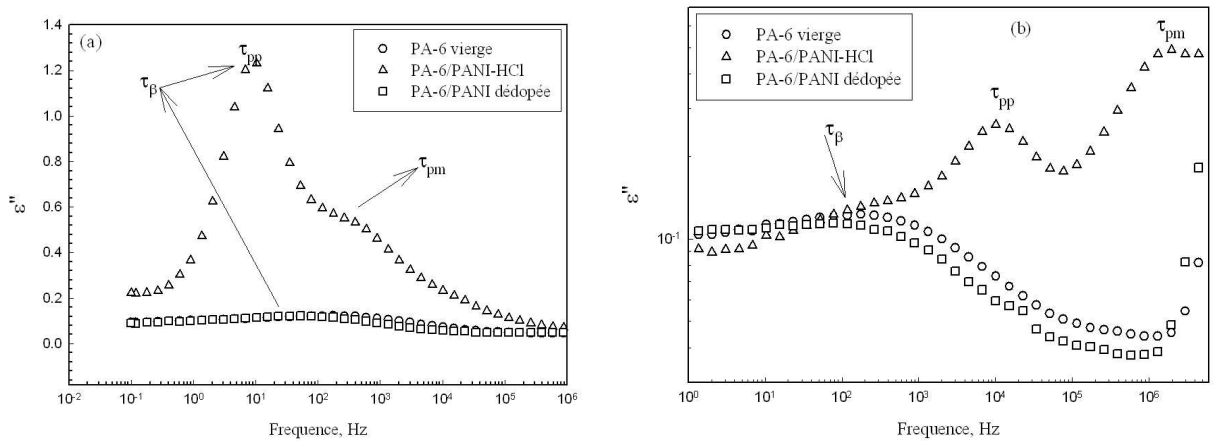


FIG. 3.22 – Comparaison des spectres diélectriques de film de PA-6 et des films composites PA-6/PANI contenant 3% (a) et 5% (b) d'aniline à $T = 243\text{ K}$

7.2.2 Processus de dopage-dédopage-redopage

Nous avons étudié les processus de dopage-dédopage-redopage, c'est-à-dire, un dopage par processus normal (polymérisation *in-situ* d'aniline), ensuite un dédopage dans une solution d'ammoniac (5%), puis un redopage dans une solution d'acide HCl (1 M).

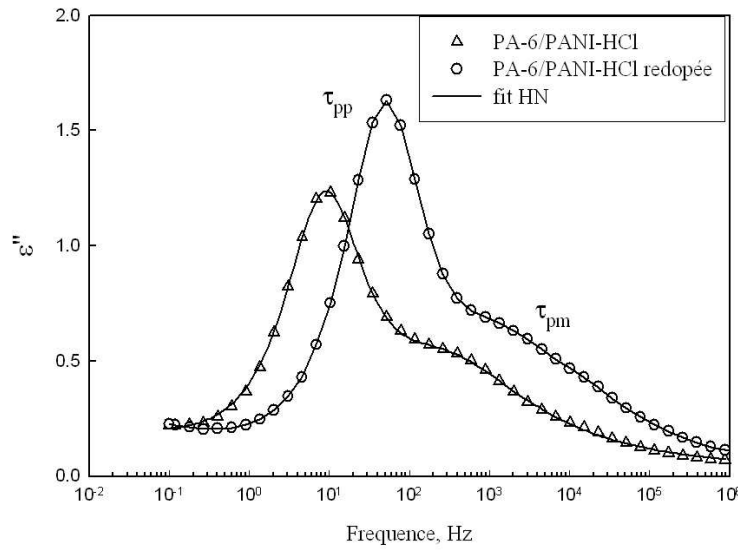


FIG. 3.23 – Comparaison des spectres diélectriques à 243 K de film PA-6/PANI-HCl avec 3% d'aniline avant et après le processus de dédopage-redopage

Cette procédure est justifiée par le fait que le processus d'extraction dans l'hexane des produits qui n'ont pas réagi après polymérisation d'aniline était à l'origine des pertes de l'acide-dopant. Toute la PANI n'est donc pas dopée. Après chaque étape (polymérisation, dédopage et redopage) des mesures diélectriques ont été effectuées.

Fig. 3.23 représente les spectres diélectriques des films composites dopés et redopés avec 3% d'aniline. On voit bien un changement d'amplitude et de position du pic de relaxation. Ce décalage peut-être dû au fait que la PANI formée dans le film lors du processus de polymérisation n'est pas entièrement dopée. Le redopage permet donc de doper toute la PANI. Ce qui explique le décalage des pics vers les hautes fréquences. C'est pour cette raison que les films étudiés ont été préparés suivant ce processus de dopage-dédopage-redopage.

7.2.3 Influence du taux de PANI sur les propriétés diélectriques

Films composites contenant 0,5 à 1,5% d'aniline

En ce qui concerne le comportement en fréquence de la partie imaginaire de la permittivité des composites avec 0,57%, 1%, 1,2% et 1,5% de taux d'aniline, les quatre échantillons donnent pratiquement la même réponse que celle du PA-6 vierge (Fig. 3.24).

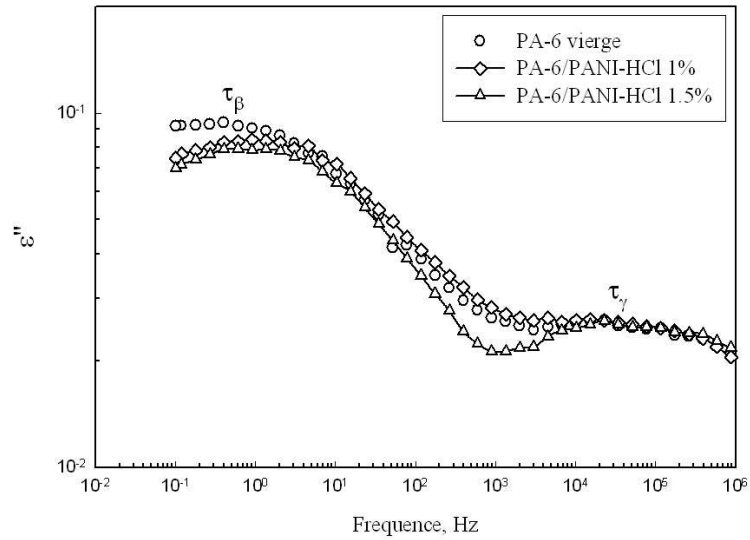


FIG. 3.24 – Les spectres diélectriques pour des films PA-6/PANI-HCl contenant des faibles pourcentages d'aniline (1-1,5%) à 203 K

On voit bien la présence de 2 pics de relaxation comme dans le cas du PA-6. Nous constatons que l'amplitude des spectres ne change quasiment pas et les pics de relaxation sont tous aux mêmes fréquences. Ce phénomène nous permet de penser qu'il n'y a pas encore une différence importante de conductivité et de constante diélectrique ϵ' entre la couche contenant les amas de PANI conductrice et la couche isolante. On peut conclure qu'en dessous de 1,5% le seuil de percolation n'est pas encore atteint.

Films composites contenant 2 à 4 % d'aniline

La Fig. 3.25 montre les spectres diélectriques des films composites PA-6/PANI-HCl avec 2% d'aniline (Fig. 3.25 (a)) en fonction de la température et les spectres diélectriques pour les films contenant 2, 3 et 4% d'aniline à T=243 K (Fig. 3.25(b)).

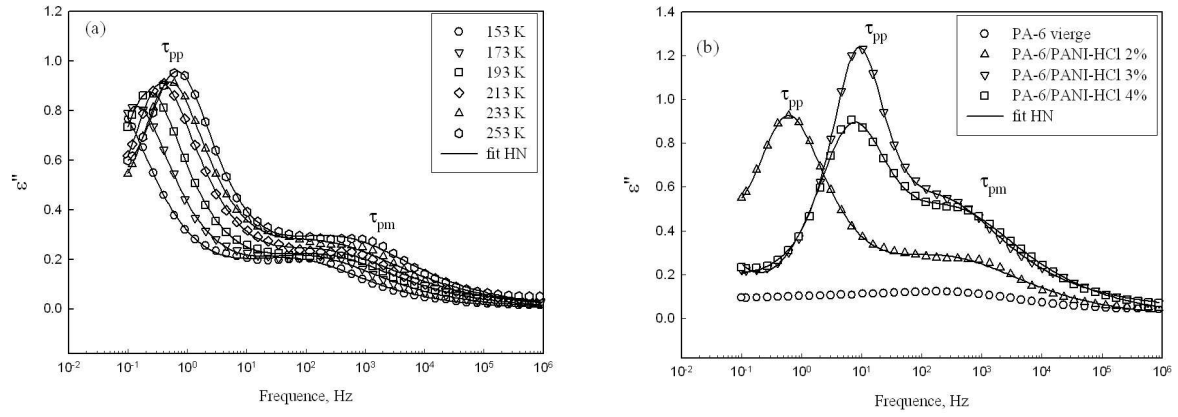


FIG. 3.25 – a) Spectres diélectriques des films composites PA-6/PANI-HCl contenant 2% d'aniline en fonction de la température; b) Comparaison des spectres diélectriques du film vierge de PA-6 avec des films composites PA-6/PANI-HCl contenant 2%, 3% et 4% d'aniline à $T = 243$ K; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

Comme on peut le constater pour ces films il y a apparition de deux processus de relaxation avec des temps τ_{pm} et τ_{pp} à 153 K (Fig. 3.25 (a)), alors que le PA-6 vierge ne présentait qu'un seul pic τ_γ à cette température. On peut donc supposer que ces pics de relaxation viennent de la présence de la PANI dopée dans le film composite. L'amplitude de ces pics augmente avec la température et ils se décalent vers les hautes fréquences (Fig. 3.25 (a)). Cela est dû à l'augmentation de la conductivité avec la température [19]. En effet, la fréquence de relaxation est d'autant plus élevée que la conductivité est grande [20]. Les deux sont liées par la relation :

$$\tau \propto \frac{1}{\sigma_{dc}} \quad (3.3)$$

Ce comportement est typique de polarisations interfaciales dues à la présence d'une phase conductrice dans le composite.

On constate que l'augmentation du pourcentage d'aniline entraîne un déplacement du pic τ_{pp} vers les hautes fréquences (Fig. 3.25 (b)), ce qui témoigne de l'augmentation de la conductivité. On voit aussi que $\Delta\epsilon_{pp}$ passe par un maximum à 3% d'aniline dans le film composite.

Ce pic (τ_{pp}) est attribué à une relaxation de polarisation d'interface entre la couche isolante (PA-6) et la couche composite contenant de la PANI dopée (PA-6/PANI) [12]. Les paramètres de distribution pour le pic τ_{pp} sont très proches d'une relaxation de type Debye ($\alpha \approx \beta \approx 1$). Le second pic τ_{pm} est associé à une relaxation de polarisation d'interface du type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) dans la couche conductrice (couche PA-6/PANI), c'est-à-dire à l'interface entre les amas conduc-

teurs de la PANI et la matrice isolante autour de la PANI.

La dépendance en température des temps de relaxation τ_{pm} et τ_{pp} dans le composite contenant 2% d'aniline est linéaire (Fig. 3.26).

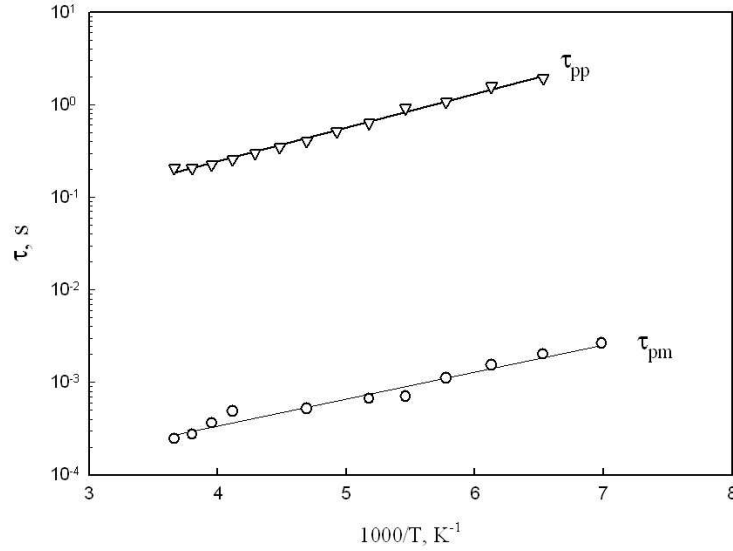


FIG. 3.26 – Variation des temps de relaxations en fonction de l'inverse de la température pour le film composite PA-6/PANI avec 2% d'aniline ; — représente l'ajustement par l'équation d'Arrhenius (Eq. A.4)

Les valeurs des énergies d'activation sont assez faibles — 0,072 eV pour τ_{pm} et 0,058 eV pour τ_{pp} . Ces valeurs d' E_a sont inférieures aux valeurs qui caractérisent les processus de relaxation dipolaire d'orientation (de l'ordre de plusieurs centaines de meV, par exemple pour la relaxation de type β cette valeur est comprise entre 500 et 600 meV) et sont, en revanche, du même ordre de grandeur que celles de la conductivité de la surface déterminées par la technique 4 points. On peut attribuer l'origine de ces relaxations aux phénomènes de transport électronique. Ce phénomène se traduit par l'apparition de polarisations d'interface et confirme la structure double couches des films composites montrée par spectrométrie Raman [10, 21].

Pour vérifier que la présence des pics de relaxation pour le film composite PA-6/PANI est liée à la PANI dopée, les films composites PA-6/PANI-HCl ont été dédopés dans une solution de NH_4OH .

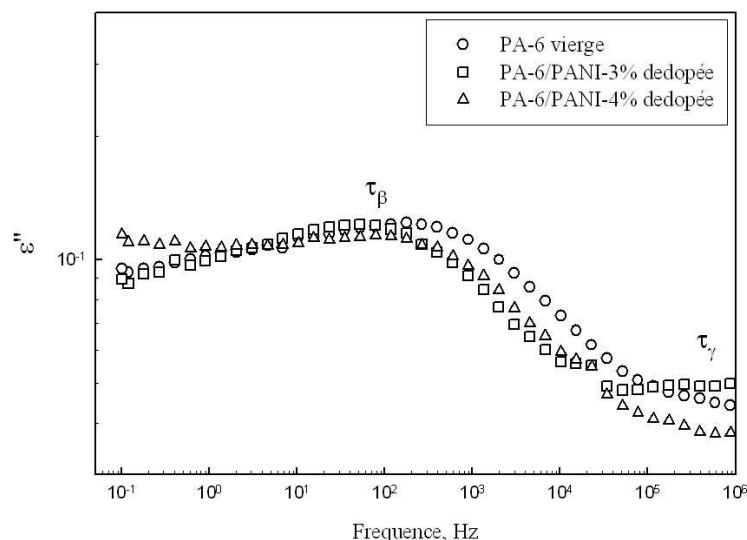


FIG. 3.27 – Comparaison des spectres du PA-6 vierge et des films composites PA-6/PANI dédopée à 243 K

Il apparaît bien que la présence de la PANI dédopée dans le film composite à base de PA-6 ne modifie pas les spectres diélectriques quelque soit le taux d'aniline contenu dans le film (Fig. 3.27). On retrouve les mêmes relaxations que dans le film vierge de PA-6 — β et γ . Donc, les deux relaxations qu'on trouve dans les films composites contenant de la PANI dopée avec des faibles valeurs des E_a sont bien le résultat du processus de dopage de la PANI.

Films composites contenant 5 à 15 % d'aniline

Nous nous intéressons maintenant au comportement diélectrique du matériau composite lorsque les pourcentages de PANI dans la matrice de PA-6 sont plus élevés (5-15% d'aniline).

Le spectre diélectrique de PA-6/PANI-HCl avec 5% est présenté dans la figure 3.28. On voit la présence de deux processus de relaxation (τ_{pm} et τ_{pp}) aux basses températures (153 K–173 K) (Fig. 3.28(a)). Le pic τ_{pm} représentant une relaxation de polarisation d'interface à l'intérieur de la couche PA-6/PANI (effet MWS) s'est déplacé vers les hautes fréquences. Ce type de polarisation intervient dans le cas de matériaux hétérogènes, ce qui est le cas dans nos composites (amas de PANI conductrice dispersés dans le polyamide). Le pic τ_{pp} , situé entre 10^3 et 10^4 Hz, correspondant aux phénomènes de polarisation d'interfaces entre la couche isolante et la couche contenant des amas de PANI conductrice (interface matrice - couche

composite) s'est aussi déplacé vers les hautes fréquences.

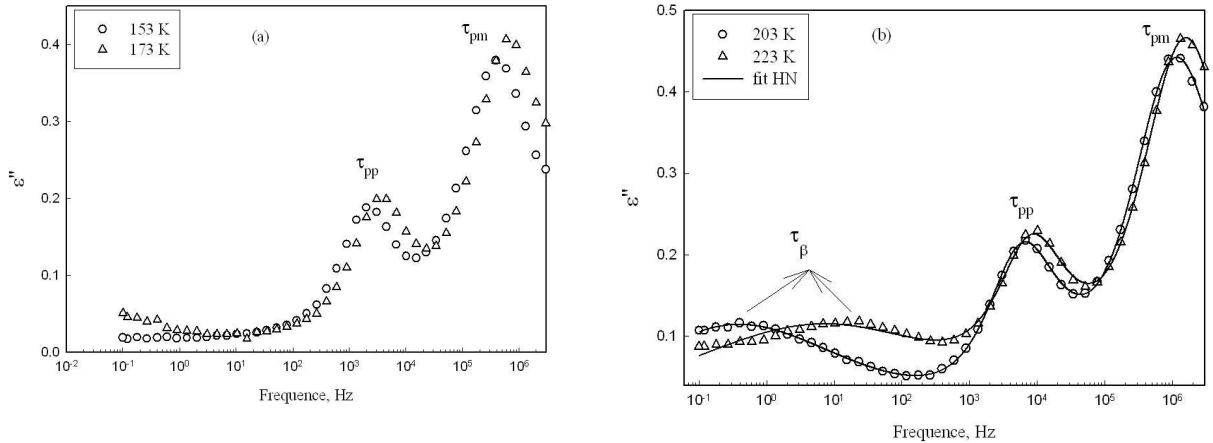


FIG. 3.28 – Spectres diélectriques des films composites PA-6/PANI-HCl contenant 5% d'aniline a) à 153 K et 173 K ; b) de 203 K à 223 K ; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

On peut également remarquer un changement du comportement diélectrique pour les films composites à partir de 5% d'aniline (Fig. 3.28). La valeur de $\Delta\epsilon_{pp}$ associée à la relaxation de polarisation à l'interface matrice - couche composite (τ_{pp}) est faible par rapport à celle associée à l'interface PA-6/PANI τ_{pm} , alors que, avec 2% d'aniline dans le film c'était l'inverse (Fig. 3.25 (a)). Ce qui amène à confirmer que la valeur de $\Delta\epsilon_{pp}$ de τ_{pp} est passée par un maximum à 3% d'aniline et commence à baisser à 4% d'aniline dans le film (Fig. 3.25).

Avec 10% d'aniline dans le film les processus de relaxation de polarisation d'interface se sont déplacés vers les hautes fréquences (Fig. 3.29).

Après l'analyse de la réponse diélectrique de composites PA-6/PANI-HCl en fonction du taux d'aniline sur cette plage (5 à 15% d'aniline), nous nous intéressons maintenant au comportement des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (Fig. 3.30). Les trois processus obtenus (τ_{pm} , τ_{pp} et τ_{β}) suivent un comportement de type Arrhénien. Les valeurs des énergies d'activations déduites des ajustements des données expérimentales sont présentées dans le Tableau 3.2.

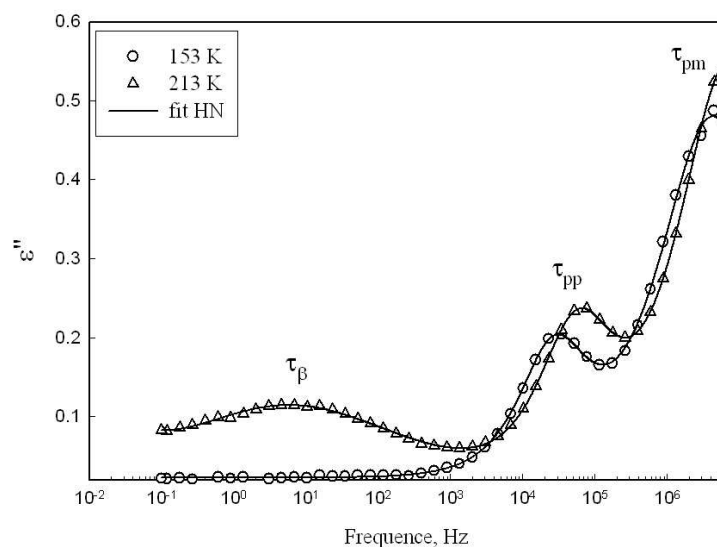


FIG. 3.29 – Spectres diélectriques du PA-6/PANI-HCl contenant 10% d'aniline — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

Taux d'aniline (%)	Energie d'activation E_a (eV)		
	τ_{pm}	τ_{pp}	τ_{β}
0			0,473
2	0,072	0,058	
5	0,063	0,048	0,564
10	0,035	0,028	0,609

TAB. 3.2 – Energie d'activation de processus de relaxation pour les films composites PA-6/PANI dopée

On constate une diminution des valeurs des énergies d'activation pour τ_{pm} et τ_{pp} et une augmentation pour τ_{β} avec l'augmentation du taux de PANI. L'encombrement stérique dû à l'augmentation du pourcentage d'aniline rend les mouvements de type β (τ_{β}) difficiles expliquant l'augmentation de E_a pour τ_{β} . En revanche, la diminution des valeurs des énergies d'activation de τ_{pm} et τ_{pp} avec l'augmentation du taux d'aniline est probablement due à des mouvements plus faciles des porteurs de charges. Nous pouvons conclure que l'augmentation de la quantité de PANI dans le composite entraîne une augmentation de la conductivité qui est confirmée aussi par une diminution de la valeur de l'énergie d'activation sur les 2 échantillons (5% et 10% d'aniline, Tableau 3.2).

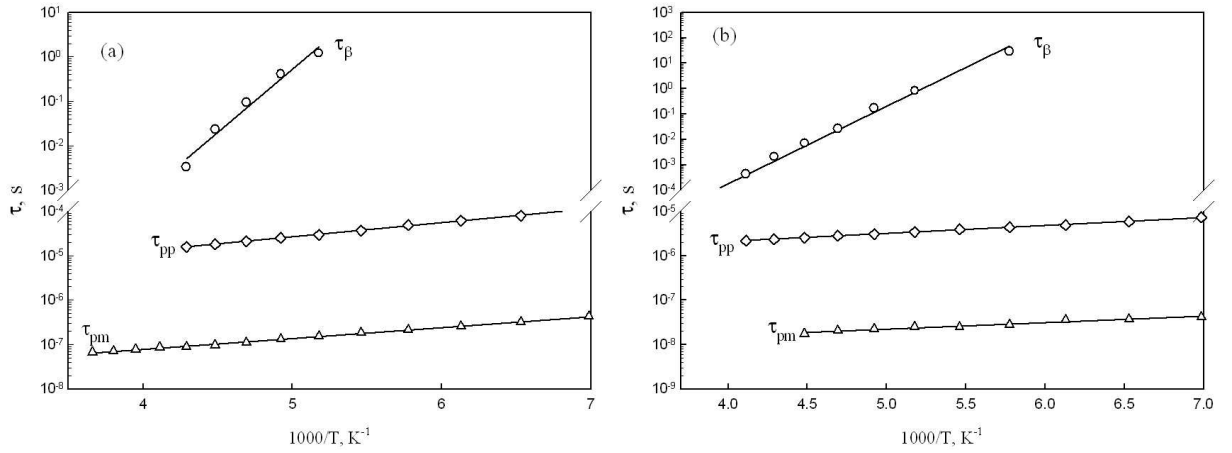


FIG. 3.30 – Temps de relaxations en fonction de l'inverse de la température : a) 5% d'aniline ; b) 10% d'aniline ; — représente l'ajustement par l'équation d'Arrhenius (Eq. A.4)

Figure 3.31 représente les spectres diélectriques mesurés pour les films contenant 11% et 12% d'aniline en fonction de la température. Pour ces taux de PANI on ne voit plus que 2 relaxations (τ_β et τ_{pp}). On peut supposer que la relaxation τ_{pm} est déplacée vers les hautes fréquences. Cela est dû à l'augmentation de la conductivité des amas de PANI dans le film. La formule empirique d'HN a permis d'obtenir des

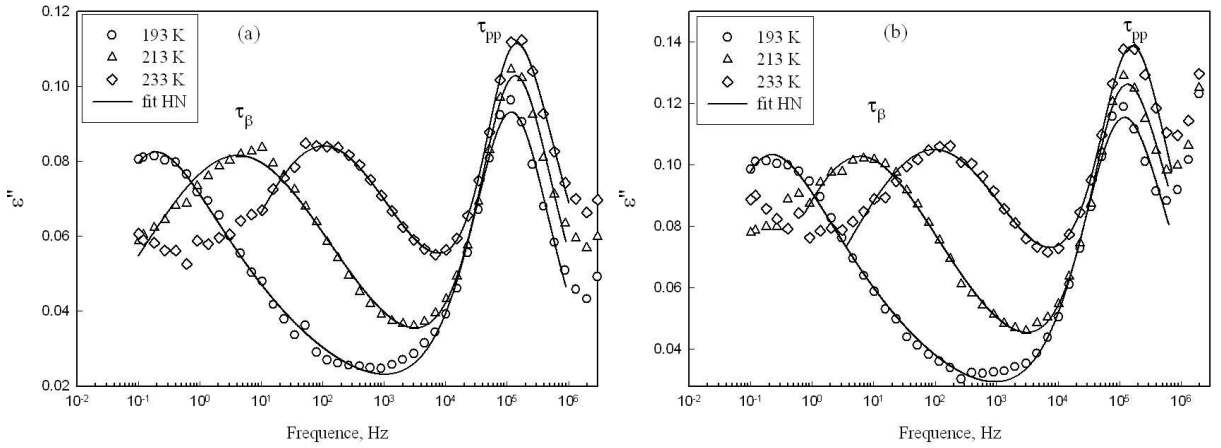


FIG. 3.31 – Spectres diélectriques du PA-6/PANI-HCl contenant : a) 11% d'aniline ; b) 12 % d'aniline ; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

valeurs expérimentales de différents paramètres (Tableau 3.3). $\Delta\epsilon_{pm}$ passe par une valeur maximale avec 3% d'aniline. On trouve respectivement les valeurs de 1,07 ; 1,95 et 1,3 pour les films avec 2, 3 et 5 % d'aniline. $\Delta\epsilon_{pp}$ aussi passe par un maximum à 3% d'aniline.

	τ_β				τ_{pm}				τ_{pp}			
% ani- line	$\Delta\varepsilon_\beta$	τ_β	α_β	β_β	$\Delta\varepsilon_{pm}$	τ_1	α_{pm}	β_{pm}	$\Delta\varepsilon_{pp}$	τ_{pp}	α_{pp}	β_{pp}
0	0,83	0,15	0,31	1								
2					1,07	$1, 1.10^{-3}$	0,55	0,65	2,28	0,65	1	0,55
3					1,95	$1, 7.10^{-4}$	0,67	0,59	3,17	$6, 01.10^{-3}$	0,89	1
5	0,82	$9, 5.10^{-2}$	0,34	1	1,3	$1, 5.10^{-7}$	0,83	0,74	0,42	$2, 6.10^{-5}$	1	0,76
10	0,75	$3, 5.10^{-2}$	0,38	0,9	1,62	$2, 2.10^{-8}$	0,77	0,91	0,41	$2, 8.10^{-6}$	0,94	1
12	0,66	$7, 4.10^{-2}$	0,36	1					0,37	$2, 1.10^{-6}$	0,89	0,66

TAB. 3.3 – Paramètres du modèle d'HN pour les films composites PA-6/PANI à T=213 K

Les paramètres de distribution α et β de τ_β pour le film vierge et les films composites avec différents pourcentages d'aniline sont très proches ($\alpha \sim 0,3$ et $\beta \sim 1$) (Tableau 3.3). Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature sur le même type d'échantillon, attribuées à la relaxation β [12]. Pour le film contenant 10% d'aniline les paramètres α et β du pic τ_{pp} sont proches d'une relaxation de type Debye ($\alpha \approx \beta \approx 1$).

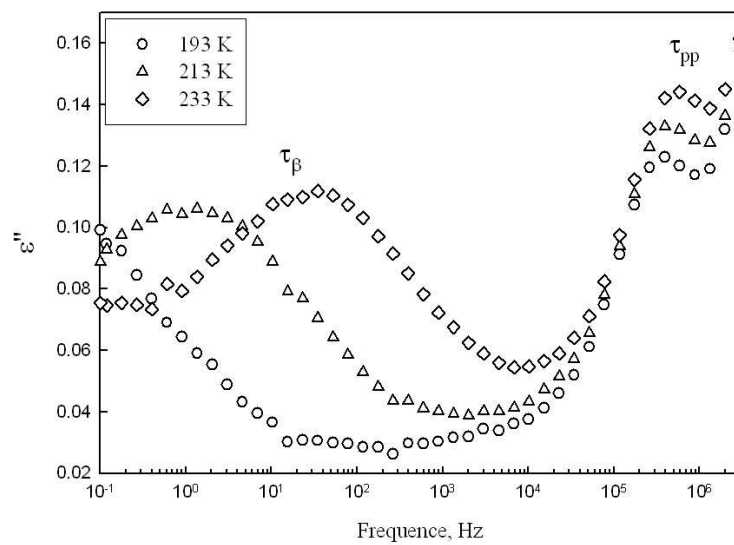


FIG. 3.32 – Spectres diélectriques du PA-6/PANI-HCl contenant 15% d'aniline

Avec 15% d'aniline dans le film, les spectres observés ont la même allure que ceux trouvés avec 11 et 12% d'aniline (Fig. 3.32). Les pics de relaxations pour les films avec des pourcentages plus importants de PANI se décalent vers les hautes fréquences.

Composites à base du PU

[H] Les composites à base de la matrice PU avec différents pourcentages d'aniline (jusqu'à 22%) ont été élaborés pour comparer leurs propriétés avec les composites à base de la matrice PA-6. La Figure 3.33 montre les spectres de la perte diélectrique en fonction de la fréquence à différentes températures pour le film de PU/PANI-HCl avec 5% de taux d'aniline.

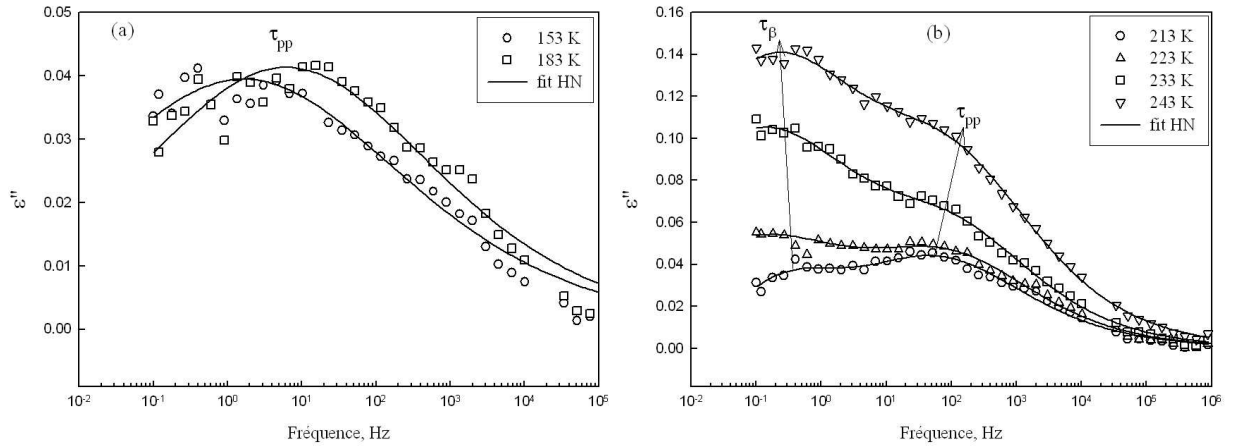


FIG. 3.33 – Spectres diélectriques du PU/PANI-HCl contenant 5% d'aniline à a) $T=153\text{ K}$ et 183 K ; b) $T=213\text{ K}$ - 243 K ; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

On observe un seul pic de relaxation entre 153 et 183 K (Fig. 3.33 (a)). A partir d'une certaine température (213 K) on voit l'apparition du deuxième pic de relaxation (Fig. 3.33 (b)). Pour les composites PU/PANI-HCl avec 10% et 22% d'aniline on a observé le même comportement — une seule relaxation pour les basses températures et l'apparition d'un second pic de relaxation vers 213 K. Le pic apparu à basse température (à partir de 153 K) a été attribué aux phénomènes de polarisation interfaciale compte tenu de la structure double couche de nos composites (τ_{pp}). Le deuxième pic apparu vers 213 K est attribué à la polarisation d'orientation (τ_{β}), car il a été aussi identifié dans le film vierge de PU .

La Figure 3.34 montre les spectres de la perte diélectrique pour le film contenant

10% de taux d'aniline. On voit le pic de relaxation de polarisation d'interface qui se décale avec la température vers les hautes fréquences.

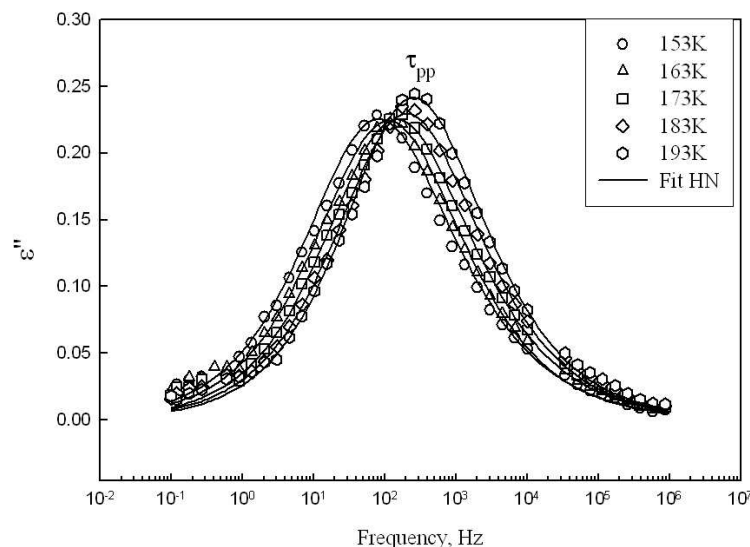


FIG. 3.34 – Spectres diélectriques du PU/PANI-HCl contenant 10% d'aniline à différentes températures ; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

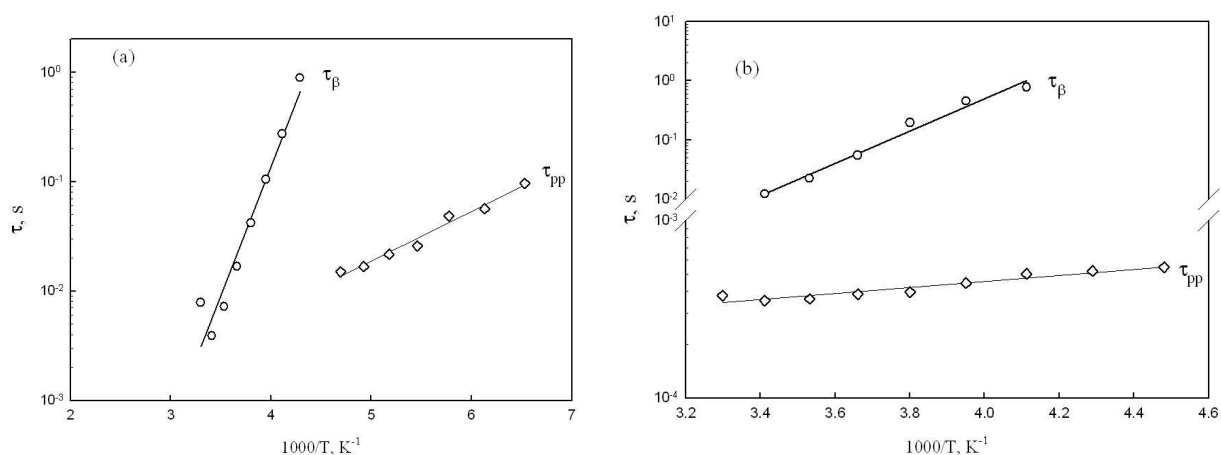


FIG. 3.35 – Temps de relaxations en fonction de l'inverse de la température pour PU/PANI-HCl avec 5% d'aniline (a) et 10% d'aniline (b) ; — représente l'ajustement par l'équation d'Arrhenius (Eq. A.4)

La Figure 3.35 montre que la fréquence du pic de relaxation de polarisation d'interface (τ_{pp}) augmente avec la température. C'est donc un processus activé ther-

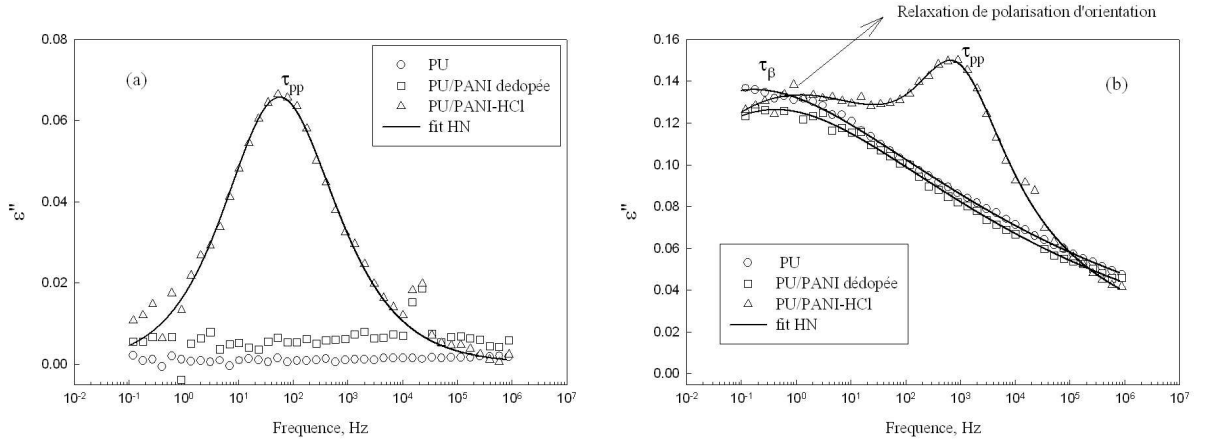


FIG. 3.36 – Spectres diélectriques du PU vierge, PU/PANI-HCl contenant 22% d'aniline et PU/PANI dedopée à a) 183 K et b) 293 K ; — représente l'ajustement effectué selon l'équation d'HN (Eq. 1.2)

miquement dont les énergies d'activation sont représentées dans le tableau 3.4. Les faibles valeurs de ces énergies d'activation pour la relaxation τ_{pp} témoignent que le processus de relaxation tient son origine des phénomènes de transport des porteurs de charges dans la couche conductrice contenant de la PANI.

Figure 3.36 représente les spectres de la perte diélectrique en fonction de la fréquence du film de PU vierge et des films de PU/PANI (22% d'aniline) à $T=183$ K (Fig. 3.36 (a)) et à $T=293$ K (Fig. 3.36 (b)). La courbe en trait plein représente les ajustements de la fonction d'HN. Cette figure montre que la présence de la PANI non dopée dans le film de PU ne modifie pas les spectres diélectriques comme dans le cas des films à base de PA-6. Alors que le dopage entraîne l'apparition d'une relaxation bien marquée dont la fréquence se situe vers 100 Hz à 183 K. Cette relaxation présente des paramètres proches de ceux de Debye ($\alpha = 0.6$ et $\beta = 1$), caractéristiques d'une polarisation d'interface [12]. Par spectrométrie Raman on a montré que ce matériau composite est formé de deux couches dont l'une contenant de la PANI distribuée dans la matrice de PU et l'autre — la partie isolante. De ce fait on peut attribuer la relaxation apparue suite au dopage (Fig. 3.36) à un phénomène de polarisation interfaciale entre la couche conductrice et la couche isolante [12].

La dépendance en température de ϵ'' a permis de voir un processus de relaxation de polarisation d'orientation à 293 K dans le cas du film composite avec 22% d'aniline (Fig. 3.36 (b)). Cette relaxation se retrouve par ailleurs dans les échantillons aussi bien dopés (avec les différents pourcentages d'aniline) que non dopés à des températures élevées (à partir de 213 K). Ce qui permet de dire que le pic de relaxation supplémentaire dans les échantillons contenant de la PANI dopée est une relaxation

de polarisation d'interface. Sa fréquence de relaxation est d'autant plus importante que la conductivité est grande (Eq. 3.3).

Taux d'aniline (%)	E_a (eV)	
	τ_{pp}	τ_{β}
0		1,004
5	0,089	0,466
10	0,154	0,542
22	0,116	0,587

TAB. 3.4 – Valeurs des énergies d'activation déterminées par DRS pour les films composites PU/PANI-HCl avec différents pourcentages d'aniline

En comparant les deux matrices (PU et PA-6), on a observé dans le cas des films PA-6/PANI dopés deux processus de relaxation d'interfaces alors qu'un seul processus de relaxation a été mis en évidence dans les films de PU/PANI. Le second processus τ_{pm} est peut être à plus haute fréquence en dehors de la plage de fréquence accessible. Aussi les processus de relaxation trouvés dans les deux cas sont activés thermiquement et sont caractérisés par des valeurs d'énergies d'activation faibles. L'origine de ces relaxations d'interface est la conductivité des amas de PANI siège d'une conduction électronique suite au dopage par un acide.

Les faibles valeurs des énergies d'activation des composites PA-6/PANI par rapport aux composites PU/PANI témoignent d'une meilleure conductivité pour le PA-6.

En comparant les deux matrices (PA-6 et PU), il apparaît que les valeurs des énergies d'activation sont plus faibles dans le cas du PA-6 en accord avec celles trouvées par les conductivités (résistance plus élevée pour le PU). En revanche, les valeurs de E_a trouvées par DRS et par la technique 4 pointes sont du même ordre de grandeur dans les deux cas de composites (Tableau 3.5).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé les différentes propriétés (diélectriques, électriques, structurales, ...) des films composites à base des matrices polymères PU et PA-6 et du polymère conducteur la PANI.

L'étude d'imprégnation des films de polymère PA-6 et PU avec différentes solutions a montré que l'imprégnation d'aniline était plus facile et plus rapide dans le cas des films de PU par rapport aux films de PA-6. Cela peut-être expliqué par le fait

Films	Energie d'activation E_a (eV)			
	DRS			4 pointes
	τ_{pm}	τ_{pp}	τ_{β}	
PA-6 vierge			0,473	
PA-6/PANI-HCl 6%	0,05	0,042	0,766	0,066
PA-6/PANI-HCl 12%		0,033	0,627	0,076
PU vierge			1,004	
PU/PANI-HCl 5%		0,089	0,466	
PU/PANI-HCl 10%		0,154	0,542	
PU/PANI-HCl 22%		0,116	0,587	0,137

TAB. 3.5 – Energies d'activation déterminées par DRS et par technique 4 points pour les films composites conducteurs à base de PA-6 et PU

que la matrice de PU est amorphe. Par ailleurs, nous avons montré que l'utilisation d'un générateur ultrasons a accéléré l'imprégnation d'aniline dans le film de PA-6 (~ 15 min au lieu de 30 h).

La spectrométrie Raman a mis en évidence la structure double couche des films : l'une composite contenant la PANI et l'autre de la matrice pure. Au moyen de la technique AFM une différence de rugosité à grande échelle a été trouvée entre les films vierges, ceux contenant la PANI dopée et ceux contenant de la PANI non dopée. Cela nous a permis de voir la modification de la morphologie de la surface de la matrice en présence de la PANI dopée. L'image électrique de la surface a montré qu'une partie importante du volume des amas participe au phénomène de percolation.

Les études électriques réalisées par la technique 4 points ont montré que la résistance de la couche contenant de la PANI dopée dans les cas de deux matrices (PU et PA-6) a diminué de plusieurs ordres de grandeurs (variant entre 5 et 10 ordres de grandeurs dépendant du pourcentage d'aniline dans le film et de la matrice polymère) suite au dopage témoignant du caractère conducteur de cette couche.

Les résultats obtenus en diélectrique montrent que les propriétés diélectriques (relaxations diélectriques) dépendent fortement de la quantité de PANI dans la matrice, de la température et de la fréquence. Nous avons pu mettre en évidence :

- a) une relaxation de polarisation d'orientation (relaxation β) à basse fréquence dans les composites PU/PANI-HCl et PA-6/PANI-HCl,
- b) une relaxation de polarisation d'interface suite au dopage dans les films de PU,

c) deux relaxations de polarisation d'interface dans le cas de la matrice de PA-6, indiquant le caractère conducteur de la couche superficielle pour les différents pourcentages de PANI. Nous avons attribué ces pics de relaxations aux phénomènes de polarisations d'interfaces entre la couche contenant de la PANI dopée et la couche isolante (interface matrice - matrice/PANI), puis à l'intérieur de la couche contenant de la PANI dopée (interface matrice/PANI) dans le cas des composites PA-6/PANI-HCl.

Dans le cas de PU/PANI-HCl cette relaxation a été attribuée aux phénomènes de polarisation d'interface entre la couche contenant de la PANI dopée et la matrice isolante (PU - PU/PANI).

Il a été montré que l'extraction après polymérisation dans l'hexane des produits chimiques n'ayant pas réagi est à l'origine des pertes de l'acide dopant, qui entraîne un dédopage partiel de la PANI. Pour y remédier, nous avons procédé au processus de dédopage, puis redopage afin de pouvoir doper toute la PANI. Il a été montré que cette opération améliore la conductivité des films.

La spectroscopie d'absorption nous a permis de voir qu'il y avait transmission dans le cas des films vierge de PA-6 et composites PA-6/PANI-HCl contrairement aux films de PU et composites PU/PANI-HCl, où nous n'avons pas pu observer la transmission. Cela peut-être dû à l'épaisseur qui est très grande dans le cas du PU ($\sim 200 \mu\text{m}$) et de l'effet de la transparence, car ces films sont moins transparents par rapport à ceux du PA-6.

Bibliographie

- [1] Gattiglia E., Turturro A., and Pedemonte E. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38 :1807, 1989.
- [2] Rabiej S., Ostrowska-Gumkowska B., and Wlochowicz A. *European Polymer Journal.*, 33 :1031, 1997.
- [3] Han M.G., Lee Y.J., Byun S.W., and Im S.S. *Synth. Met.*, 124 :337, 2001.
- [4] Sambhu B. and Dipak K. *Synth. Met.*, 159 :1141, 2009.
- [5] Amarnath C. A., Palaniappan S., Rannou P., and Pron A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 :1113, 2007.
- [6] Pereira da Silva J.E., Temperini M.L.A., and Cordoba de Torresi S.I. *Electrochimica Acta.*, 44 :1887, 1999.
- [7] Louarn G., Lapkowski M., Quillard S., Pron A., Buisson J.P., and Lefrant S. *J. Phys. Chem.*, 100 :6998, 1996.
- [8] Kang E.T., Neoh K.G., and Tan K.L. *Prog. Polym. Sci.*, 23 :277, 1998.
- [9] Quillard S., Louarn G., Lefrant S., and MacDiarmid A.G. *Phys. Rev. B.*, 50 :12496, 1994.
- [10] Fatyeyeva K. *Elaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide*. PhD thesis, 2005.
- [11] Gospodinova N. and Terlemezyan L. *Prog. Polym. Sci.*, 23 :1443, 1998.
- [12] Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., and Pud A.A. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 :2835, 2005.
- [13] Segal E., Tchoudakov R., Narkis M., Siegmman A., and Wei Y. *Sensor and Actuators B : Chem.*, 104 :140, 2005.
- [14] Frank B., Frubing P., and Pissis P. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, 34 :1853, 1996.
- [15] Laredo E., Grimau M., Sánchez F., and Bello A. *Macromolecules*, 36 :9840, 2003.

- [16] McCrum N.G., Read B.E., and Williams G. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. 1991.
- [17] Amado F.D.R., Rodrigues L.F., Rodrigues M.A.S., Bernades A.M., Ferreria J.Z., and Ferreria C.A. *Deslination*, 186 :199, 2005.
- [18] Malmonge J.A., Campoli C.S., Malmonge L.F., Kanda D.H.F., Mattoso L.H.C., and Chierice G.O. *Synth. Met.*, 119 :87, 2001.
- [19] Pelster R., Nimtz G., and Wessling B. *Phys. Rev. B.*, 49 :12718, 1994.
- [20] Scaife B.K.P. *Principles of Dielectrics*. 1989.
- [21] Pud A. A., Fatyeyeva K. Y., Bardeau J.-F., Rogalsky S. P., Tabellout M., and Shapoval G. S. *J. Macro. Sci.*, 44 :183, 2007.

Modélisation : théorie de Maxwell-Wagner-Hanai

Dans la première partie de ce chapitre nous discuterons des principaux résultats de la littérature concernant la modélisation des mesures diélectriques sur des échantillons composites par la théorie des milieux effectifs (TME). Dans la deuxième partie les résultats de la modélisation seront confrontés aux résultats obtenus dans le chapitre précédent, de manière à comprendre les mécanismes de polarisation intervenant au sein de ces matériaux.

Les films composites polymères conducteurs en surface sont composés de deux couches, une couche contenant de la PANI distribuée dans la matrice et la matrice isolante (PA-6 ou PU). Les résultats obtenus précédemment indiquent que entre ces deux couches il se produit des phénomènes de polarisation d'interfaces. On a trouvé que la conduction électrique et le comportement diélectrique de ces matériaux varient en fonction du pourcentage de PANI. Nous effectuerons les simulations par la théorie des milieux effectifs en les appliquant aux données expérimentales pour une meilleure interprétation des phénomènes observés.

1 Approches théoriques

Bien que plusieurs modèles aient été utilisés pour simuler la permittivité complexe ($\underline{\epsilon}$) de systèmes hétérogènes [1], ces modèles se sont limités aux géométries simples, comme des sphères et des ellipsoïdes [2] - [3]. Leurs applications aux films composites polymères conducteurs à différentes échelles, c'est-à-dire la matrice vierge de l'ordre de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur et les amas de PANI de l'ordre de plusieurs nanomètres, restent encore peu développées.

En plus des approches analytiques disponibles, de nombreux modèles numériques sont développés pour simuler les dispersions diélectriques dans les matériaux à struc-

ture complexe comme les matériaux composites où les particules de charge sont de différentes géométries et réparties de manière aléatoire [4]. En effet, à partir de la théorie du milieu effectif, différentes formulations mathématiques de la permittivité diélectrique complexe ont été proposées pour décrire le comportement diélectrique des matériaux composites [5] - [8].

A l'origine, en vue de déterminer la constante diélectrique des matériaux à plusieurs constituants, la théorie de MW considère comme modèle un milieu isolant dans lequel sont dispersées des particules sphériques conductrices, sans interaction les unes avec les autres.

Cette approche a été progressivement étendue à des structures plus complexes contenant des particules sphériques avec enveloppe, avec [9] ou sans [10] interaction les unes avec les autres, puis aux particules sphéroïdes [11]. La TME de Maxwell-Wagner-Hanai (MWH) a généralisé celle de MW aux milieux contenant n types de particules ($n \geq 1$) de différentes formes [12].

Plusieurs études expérimentales ou théoriques des propriétés diélectriques de films composites ont contribué à vérifier la validité de ces approches théoriques ou à les améliorer. Ainsi, Bowler a montré comment les paramètres de la matrice et des particules de charge influencent les phénomènes de relaxation dans ces matériaux [11]. Dans son étude, les particules de charge sont du type core-shell, de forme sphérique ou sphéroïdale et remplacées, d'un point de vue mathématique, par des sources électriques placées en leurs centres. Dans le cas des particules sphériques, les interactions mutuelles entre particules sont négligées. Une analyse détaillée de l'effet de la permittivité, la conductivité, la fraction volumique du noyau et de la membrane, de l'épaisseur relative de la membrane par rapport au rayon de la particule, et de l'orientation de celle-ci par rapport à la direction du champ électrique (dans le cas des particules sphéroïdales) sur la fréquence, l'amplitude et le nombre de pics de relaxation a été exposée.

A partir de l'équation de mélange de Yamada, Starke et al. ont proposé une expression de la constante diélectrique qui tient compte à la fois de la distribution inhomogène des particules et de la formation d'amas dans les films composites minces [13]. Leur modèle décrit bien les données expérimentales (notamment de composites polymère/particules de céramique) jusqu'à une fraction volumique de particules de 75%. L'applicabilité de la TME a aussi été vérifiée dans le cas de composites biologiques. Les spectres expérimentaux de la constante diélectrique et de la conductivité en fonction de la fraction volumique de cellules d'érythrocytes ont été comparés aux expressions de MWH et de Looyenga [13]. Un accord satisfaisant a été obtenu avec la formule de Looyenga jusqu'à une fraction volumique de cellules de 50%. En revanche, la formule de MWH s'écarte des données dès que

la fraction volumique de cellules excède 20%. Il a donc été conclu que la TME de Looyenga était mieux adaptée pour décrire le comportement diélectrique de ce composite biologique [13].

Toutefois, la TME reste encore insuffisamment exploitée. D'abord, les approches utilisées dans l'analyse des données expérimentales la plupart du temps se limitent aux particules du type core-shell, bien qu'il soit reconnu que la structure des particules est un facteur déterminant dans le nombre de pics de relaxation sur le spectre des pertes diélectriques. Ceci démontre qu'il y a des difficultés à choisir l'équation de mélange adaptée au matériau composite étudié. L'autre difficulté rencontrée dans l'utilisation de la TME réside dans le fait que les formulations de la permittivité sont généralement si complexes qu'il est très difficile d'en déduire des expressions explicites des paramètres caractéristiques des phénomènes étudiés...

Pour une meilleure compréhension des phénomènes de relaxation dans les matériaux composites en couches minces, il est intéressant d'associer la méthode de spectroscopie diélectrique aux techniques d'imagerie. Ce chapitre présente une nouvelle approche dans la modélisation des propriétés diélectriques de matériaux diélectriques composites en couches minces.

La variété des micro-géométries a conduit à l'introduction de différents modèles basés sur la TME. Il a été suggéré que les particules incorporés dans une matrice devraient idéalement être à peu près sphériques, séparés et sans interaction [11]. Cependant, de nombreux systèmes composites dans la pratique s'écartent sensiblement de cette configuration idéale. Par conséquent, dans le cas du comportement diélectrique des composites de plus en plus de modèles complexes ont été introduits pour tenir compte des fluctuations locales du champ électrique dû aux interactions à courte portée entre particules ou permettre le regroupement des groupes de particules en une fraction volumique élevée [14].

Kong-Shuang et al. ont fait des mesures diélectriques sur les composites PS/PPy sur une gamme de fréquences de 40 Hz à 11 MHz [15]. Une différence de phénomènes de relaxation diélectrique a été observée – le PS vierge et le PS mélangé avec PPy ont montré les différents modes de spectres diélectriques [15]. Le système a été modélisé et la phase des paramètres a été calculée pour le système du PS mélangé avec différentes concentrations de PPy en utilisant la méthode de Hanai. Ils ont montré que la réponse diélectrique du mélange a été influencée par la variation de la concentration du PPy figurant dans la membrane composite. Ces résultats ont permis d'offrir des indications importantes pour la préparation de composites ayant une conductivité élevée et de bonnes propriétés mécaniques [15].

Nous pouvons voir qu'il existe une littérature considérable sur les théories des milieux effectifs s'appliquant aux milieux continus ou discrets (réseaux), utiles pour les

comparaisons numériques. En revanche, ces théories ne sont, en général, pas capable de prédire qualitativement (du point de vue des exposants critiques) le comportement de la percolation [16].

1.1 Considérations théoriques : la formule de MWH

Le modèle utilisé dans ce travail est basé sur la TME de MWH [12]. Dans cette théorie on considère n différents types de particules ($n \geq 1$) dispersés dans une matrice isolante, dont la permittivité et la conductivité sont ε_m et σ_m , respectivement. Si ε_{pk} désigne la permittivité des particules de type k et q_k , leur fraction volumique, alors la permittivité du matériau composite obéit à l'équation :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \sum_{k=1}^n q_k \frac{\varepsilon_{pk} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{pk} - 2\varepsilon_m} \quad \text{m-matrice et p-particule} \quad (4.1)$$

Dans le cas de particules core-shell ε_{pk} s'écrit :

$$\varepsilon_{pk} = \varepsilon_s \left[1 + \frac{a(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{\varepsilon_s + b(\varepsilon_c - \varepsilon_s)} \right] \quad (4.2)$$

Dans cette expression, ε_c , ε_s désignent les permittivités complexes du noyau (core) et de la membrane (shell), respectivement ; a est un facteur qui tient compte de la taille du noyau dans la particule et b est un facteur de dépolarisation dont la valeur dépend de la géométrie et de l'orientation des particules par rapport aux axes de coordonnée (x , y , z). Pour les inclusions sphériques, par exemple, b est constant quel que soit l'axe et $a = (1 - (d/R))^3$, où d et R désignent, respectivement, l'épaisseur de la membrane et le rayon de la particule [12]. Dans ce cas, a est analogue à la fraction volumique du noyau dans la particule.

Dans le cas où le phénomène de relaxation est associé à l'interface entre la matrice et les particules de charge, ces paramètres dépendent non seulement des permittivité et conductivité à la fois de la matrice et des particules, mais aussi de la fraction volumique et des facteurs de forme de ces particules. Les relations qui existent entre les paramètres de la relaxation et ceux des constituants du matériau composite peuvent être obtenues en remplaçant directement dans l'équation 4.1 ε_{pk} par son expression donnée par l'équation 4.2. Pauly et Schwan ont effectué un calcul analogue en utilisant l'équation de permittivité d'un modèle de particule sphérique core-shell dans l'équation de mélange de Wagner [9]. L'expression de la permittivité complexe obtenue a mis en évidence deux phénomènes de dispersion par relaxation

de type Debye, suivant la relation :

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon'_i}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon'_i - \varepsilon'_\infty}{1 + j\omega\tau_2} + j\varepsilon''(0) \quad (4.3)$$

dans laquelle, ε'_∞ et $\varepsilon'(0)$ sont les limites de la permittivité réelle à haute et à basse fréquence, respectivement; ε'_i est une valeur de la permittivité intermédiaire entre ε'_∞ et $\varepsilon'(0)$; $\varepsilon(0)$ est le terme de permittivité à basse fréquence; ω est la fréquence angulaire et τ_1, τ_2 sont les temps de relaxation. Une telle procédure peut, malheureusement, conduire à des calculs compliqués de telle sorte que des expressions explicites des paramètres de relaxation diélectrique peuvent être difficiles à obtenir. Ceci dépend des équations des permittivités de la particule et du milieu effectif utilisées. De ce fait, une autre approche est proposée dans ce mémoire..

1.2 Le modèle de relaxation d'interface basé sur la TME de MWH

Sur la Figure 4.1 nous avons modélisé les échantillons étudiés dans ce travail. La couche inférieure correspond à la matrice vierge de PA-6 ou de PU de permittivité réelle ε_m et de conductivité σ_m . La couche supérieure est la matrice contenant un seul type de particules de PANI notées C-S. Ces particules sont de type core-shell, leur noyau et membrane (shell) sont de couleur noire et gris clair, respectivement. Nous admettons qu'elles sont de forme sphérique et sans interaction mutuelle. Nous désignons par ε'_c et σ_c les permittivité réelle et conductivité du noyau, respectivement et par ε'_s et σ_s , celles de la membrane. Nous admettons, enfin, que les conductivités vérifient les inégalités suivantes : $\sigma_c \gg \sigma_s$ et $\sigma_s \gg \sigma_m$. Dans ces conditions la couche composite, c'est-à-dire, la couche supérieure contenant les particules de PANI, est globalement plus conductrice que la couche vierge de PA-6 ou de PU et la structure de la Figure 4.1 correspond à la structure à deux couches bien connue de MW [15]. L'interface plane entre les deux couches (notée pp sur la Figure 4.1) est, de ce fait, un site de relaxation. Les autres sites de relaxation d'interface s'identifient aisément à partir des conditions précédentes sur les conductivités du noyau, de la membrane et de la matrice, c'est-à-dire l'interface 'cs' entre le noyau et la membrane et l'interface 'pm' entre la particule et la matrice. Finalement, la dispersion dans le modèle de matériau composite de la figure 4.1 peut être considérée comme due à la contribution de ces trois interfaces (pp, cs et pm).

Afin d'analyser le phénomène de relaxation à l'interface entre le noyau et la

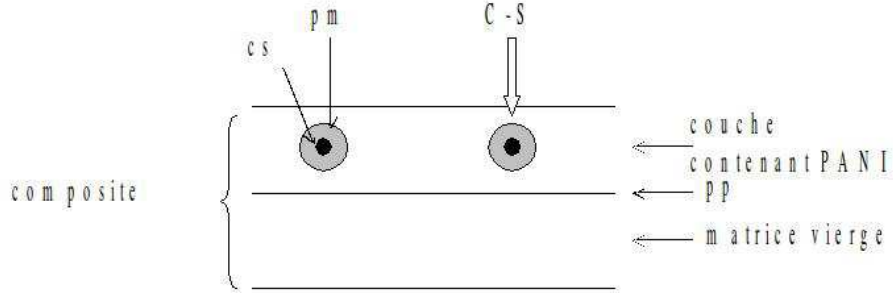


FIG. 4.1 – *Modèle de composite à deux couches à base de PA-6 ou PU avec des particules core-shell de PANI [17]*

membrane de la particule, nous considérons l'équation 4.2 avec $k=1$ ($\varepsilon_{pk}=\varepsilon_p$) et b constant (pour des particules de PANI sphériques). Nous admettons : $\varepsilon_c = \varepsilon'_c - j(\sigma_c/\varepsilon_0\omega)$ et $\varepsilon_s = \varepsilon'_s - j(\sigma_s/\varepsilon_0\omega)$ dans lesquels ω est la fréquence angulaire et ε_0 est la permittivité du vide. L'équation 4.2 a été résolue et la permittivité complexe de la particule a été mise sous la forme de sa partie réelle ε'_{cs} et imaginaire ε''_{cs} . Nous avons déduit la permittivité statique ε_p de la particule en prenant la limite de ε_{cs} à basse fréquence tandis que la conductivité σ_p et le terme de relaxation à l'interface entre le noyau et la membrane sont déduits de ε''_{cs} . Le spectre de relaxation est du type Debye. Son temps de relaxation et son incrément diélectrique sont notés τ_{cs} et $\Delta\varepsilon_{cs}$, respectivement. Les paramètres ε'_p , σ_p , τ_{cs} et $\Delta\varepsilon_{cs}$ ont pour expressions :

$$\varepsilon'_p = \frac{1}{[(1-a)\sigma_s + a\sigma_c]^2} \left[[(1-a)\sigma_s + a\sigma_c][(1-b)\varepsilon'_s + b\varepsilon'_c]\sigma_s + [(1-a)\sigma_s + a\sigma_c][(1-b)\sigma_s + b\sigma_c]\varepsilon'_s - [(1-a)\varepsilon'_s + a\varepsilon'_c][(1-b)\sigma_s + b\sigma_c]\sigma_s \right] \quad (4.4)$$

$$\sigma_p = \frac{(1-b)\sigma_s + b\sigma_c}{(1-a)\sigma_s + a\sigma_c} \sigma_s \quad (4.5)$$

$$\tau_{cs} = 2\pi\varepsilon_0 \frac{(1-a)\varepsilon'_s + a\varepsilon'_c}{(1-a)\sigma_s + a\sigma_c} \quad (4.6)$$

$$\Delta\varepsilon_{cs} = \frac{1}{[(1-a)\varepsilon'_s + a\varepsilon'_c][(1-a)\sigma_s + a\sigma_c]} \left[[(1-a)\varepsilon'_s + a\varepsilon'_c][(1-b)\varepsilon'_s + b\varepsilon'_c]\sigma_s + [(1-a)\varepsilon'_s + a\varepsilon'_c][(1-b)\sigma_s + b\sigma_c]\varepsilon'_s - [(1-a)\sigma_s + a\sigma_c][(1-b)\varepsilon'_s + b\varepsilon'_c]\varepsilon'_s \right] \quad (4.7)$$

La particule core-shell, d'un point de vue macroscopique, peut être considérée

comme un milieu homogène de conductivité σ_p (c'est-à-dire, à l'intérieur duquel la conduction domine) et dont la permittivité est la valeur statique. Ceci peut se comprendre à partir des valeurs de la conductivité des trois milieux adjacents (noyau, membrane et matrice). Puisque la membrane a une valeur de conductivité comprise entre celle du noyau et celle de la matrice, on s'attend à ce que la relaxation à l'interface entre la particule et la matrice se produise à une fréquence plus basse que la relaxation à l'interface entre le noyau et la membrane. Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$\varepsilon_p = \varepsilon'_p - j(\sigma_p/\varepsilon_0\omega) \quad \text{pour les particules} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon'_m - j(\sigma_m/\varepsilon_0\omega) \quad \text{pour la matrice} \quad (4.9)$$

En substituant ces expressions dans l'équation 4.1 pour $k=1$, on détermine la permittivité statique ε'_{co} et la conductivité σ_{co} de la couche contenant les particules de PANI. La relaxation de type Debye peut être aussi identifiée à l'interface entre la particule et la matrice. Son temps de relaxation τ_{pm} , son incrément diélectrique $\Delta\varepsilon_{pm}$ ainsi que les paramètres ε'_{co} et σ_{co} s'obtiennent grâce aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{co} = & \frac{1}{[(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m]^2} \left[[(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m][(1+2q)\sigma_p + 2(1-q)\sigma_m]\varepsilon'_m \right. \\ & + [(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m][(1+2q)\varepsilon'_p + 2(1-q)\varepsilon'_m]\sigma_m \\ & \left. - [(1-q)\varepsilon'_p + (2+q)\varepsilon'_m][(1+2q)\sigma_p + 2(1-q)\sigma_m]\sigma_m \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\sigma_{co} = \frac{(1+2q)\sigma_p + 2(1-q)\sigma_m}{(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m} \sigma_m \quad (4.11)$$

$$\tau_{pm} = 2\pi\varepsilon_0 \frac{(1-q)\varepsilon'_p + (2+q)\varepsilon'_m}{(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{pm} = & \frac{1}{[(1-q)\varepsilon'_p + (2+q)\varepsilon'_m][(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m]} X \\ & \left[[(1-q)\varepsilon'_p + (2+q)\varepsilon'_m][(1+2q)\sigma_p + 2(-q)\sigma_m]\varepsilon'_m \right. \\ & + [(1-q)\varepsilon'_p + (2+q)\varepsilon'_m][(1+2q)\varepsilon'_p + 2(1-q)\varepsilon'_m]\sigma_m \\ & \left. - [(1-q)\sigma_p + (2+q)\sigma_m][(1+2q)\varepsilon'_p + 2(1-q)\varepsilon'_m]\varepsilon'_m \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Nous nous intéressons maintenant à l'échantillon constitué des deux couches planes parallèles (Fig. 4.1). Ce système peut être considéré comme deux condensateurs plans montés en série. Si Φ désigne la fraction volumique de la couche supérieure (renfermant les particules de PANI) par rapport à tout l'échantillon,

ε , ε_m et ε_f sont les permittivités complexes de la couche composite, de la couche vierge et du milieu effectif résultant, respectivement, alors nous pouvons écrire :

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon \varepsilon_m}{(1 - \Phi)\varepsilon + \Phi \varepsilon_m} \quad (4.14)$$

Pour la même raison que précédemment, nous assimilons la couche composite à un milieu homogène de conductivité σ_{co} et de permittivité ε'_{co} . En suivant la même procédure de calcul, on peut identifier aussi un phénomène de relaxation de type Debye à l'interface entre les deux couches planes (pp). Ses paramètres caractéristiques ont pour expressions :

$$\tau_{pp} = 2\pi\varepsilon_0 \frac{(1 - \Phi)\varepsilon'_{co} + \Phi\varepsilon'_m}{(1 - \Phi)\sigma_{co} + \Phi\sigma_m} \quad (4.15)$$

$$\Delta\varepsilon_{pp} = \frac{\Phi\varepsilon_m'^2 \sigma_{co} + (1 - \Phi)\varepsilon_{co}'^2 \sigma_m}{[(1 - \Phi)\varepsilon'_{co} + \Phi\varepsilon'_m][(1 - \Phi)\sigma_{co} + \Phi\sigma_m]} \quad (4.16)$$

En comparant les équations 4.6, 4.12, 4.15 et 4.7, 4.13, 4.16, on s'aperçoit que toutes ces relaxations d'interface sont liées les unes aux autres à travers les paramètres a et b et à travers la conductivité, la permittivité et la fraction volumique. Par conséquent, toute variation de l'un quelconque de ces paramètres entraîne un changement simultané sur tous les pics de relaxation d'interface. Ceci signifie qu'un seul jeu de valeurs de ces paramètres convient pour ajuster le spectre expérimental.

Très souvent les pics de relaxation expérimentaux diffèrent du spectre de relaxation de Debye en étant plus larges. Ce phénomène, généralement appelé distribution des temps de relaxation, dépend de la structure du composite, de la variation de la taille et de la forme des particules ainsi que de leur distribution aléatoire dans le matériau.

Nous considérons la période de la relaxation de Debye donnée par l'équation 4.6, 4.12 ou 4.15 comme le temps de relaxation le plus probable, c'est-à-dire, le temps correspondant à la valeur maximale de la perte diélectrique associée aux phénomènes d'interfaces. Puis, nous prenons en compte le facteur de perte par relaxation d'interface global ε''_i déduit du modèle de la Figure 4.1 qui vérifie l'équation 4.17, dans laquelle l'indice i se rapporte aux interfaces (pp, cs et pm). Les paramètres τ_i et $\Delta\varepsilon_i$ sont le temps de relaxation et l'incrément diélectrique de la relaxation associée, respectivement, et α_i et β_i sont les paramètres de forme de HN ($0 \leq \alpha_i, \beta_i \leq 1$) :

$$\varepsilon_i = \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{[1 + (j\omega\tau_i)^{\alpha_i}]^{\beta_i}} \quad (4.17)$$

Selon les domaines de fréquence et de température étudiés, des pics de perte par relaxation dipolaire interne à la matrice peuvent être observés. Ces genres de dispersion sont généralement bien décrits par la formule empirique de HN de l'équa-

tion 4.18, dans laquelle l'indice d se rapporte à la nature dipolaire de la relaxation, $\Delta\varepsilon_d$ est l'incrément diélectrique, τ_d est le temps de la relaxation et α_d et β_d sont les paramètres de forme symétrique et asymétrique, respectivement :

$$\varepsilon_D = \sum_d \frac{\Delta\varepsilon_d}{[1 + (j\omega\tau_d)^{\alpha_d}]^{\beta_d}} \quad (4.18)$$

Finalement, la dispersion globale ε_G dans le modèle d'échantillon de la Figure 4.1 a pour expression :

$$\varepsilon_G = \varepsilon_i + \varepsilon_D \quad (4.19)$$

Afin de vérifier l'applicabilité du modèle ci-dessus et d'analyser ses limites, les données expérimentales des composites à base de PA-6 et de PU, présentées au chapitre précédent, ont été ajustées avec l'expression 4.19.

2 Application du modèle aux données expérimentales

Précédemment on a présenté les résultats diélectriques pour les films composites en surface PU/PANI-HCl et PA-6/PANI-HCl obtenus (*Chapitre 3*). Toutes les courbes ont été représentées à la température de 203 K, car à cette température on distingue bien tous les pics de relaxations qui sont présents dans les films composites.

Pour les films avec un taux d'aniline de 0 à 1,5%, la présence de PANI dopée n'a pas engendré le phénomène de polarisation d'interface. Pour ces taux d'aniline la percolation des amas conducteurs n'est pas encore établie pour donner une conductivité à la couche composite. De 2 jusqu'à 4% d'aniline on observe des pics de relaxations dus aux phénomènes de polarisations interfaciales dans le film composite (Fig. 4.2). On voit que dans tous les cas les pics de relaxation à l'interface plan-plan (τ_{pp}) dominant ceux à l'interface particule-matériau (τ_{pm}) (Fig. 4.2).

Figure 4.2 (a) montre que la perte diélectrique du spectre expérimental de PA-6/PANI-HCl est correctement ajustée par le modèle qui prend en compte un seul type de particules dans le film composite conformément à l'analyse des images électriques en AFM (particules de type core-shell) (Fig. 3.15). La distribution des amas de PANI dans le film polymère montre un phénomène de percolation, la particule core-shell est optimisée comme étant une particule homogène. Le modèle à un seul type de particule décrit clairement les pics τ_{pp} et τ_{pm} de la Figure 4.2 qui corre-

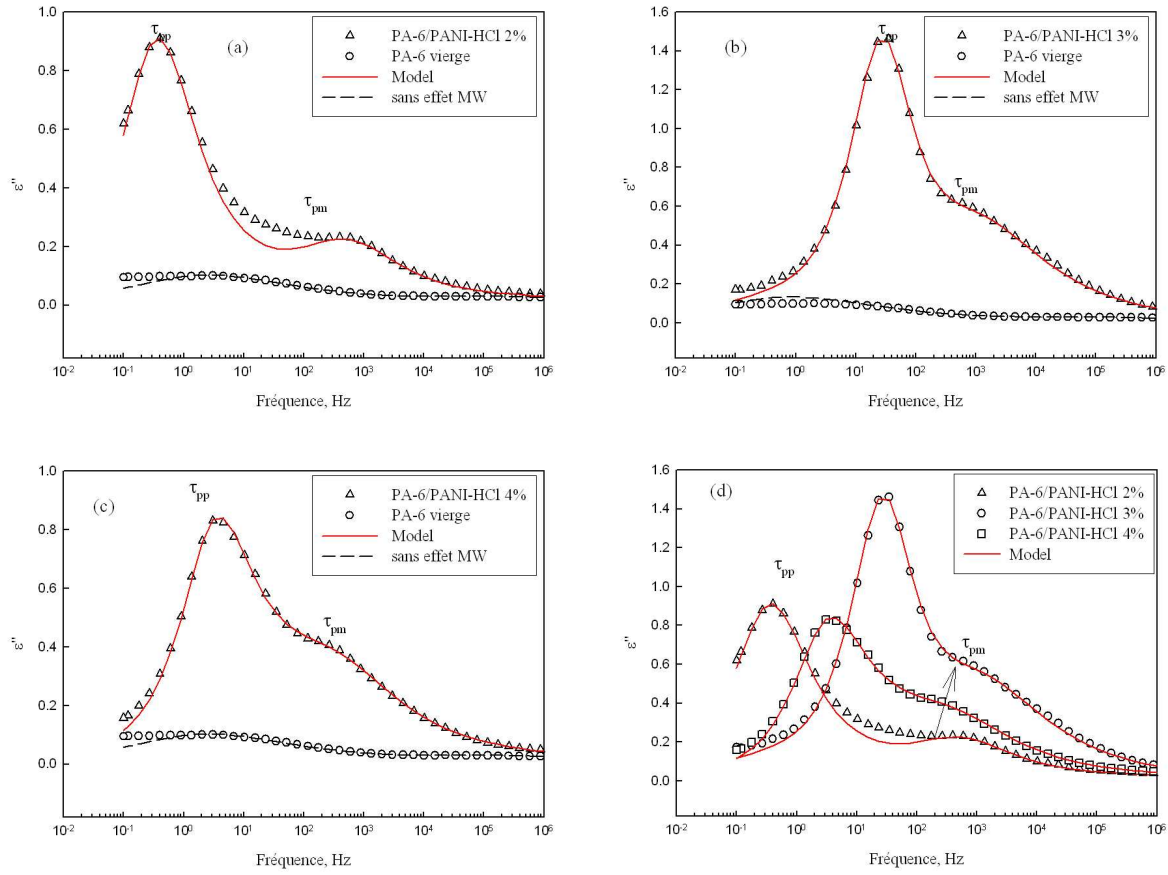


FIG. 4.2 – Spectres diélectriques des données expérimentales des composites à base du PA-6 traités par le modèle tenant compte d'un seul type de particules à $T=203K$: a) avec 2% d'aniline ; b) avec 3% d'aniline ; c) 4% d'aniline ; d) comparaison des pourcentages

spondent, respectivement, aux phénomènes de relaxation à l'interface plane entre la couche conductrice et la couche isolante (τ_{pp}) et à la relaxation entre les particules de PANI et la matrice isolante (τ_{pm}). Les paramètres d'ajustement donnés par le modèle sont indiqués dans le tableau 4.1. On peut remarquer sur le tableau que Φ passe par un maximum pour un taux d'aniline de 3% qui correspond à une amplitude maximale de la relaxation τ_{pp} (polarisation interfaciale entre les deux couches).

En outre, il a été constaté que les valeurs des paramètres des particules conductrices de ces composites (de 2 à 4% d'aniline) ont pratiquement les mêmes valeurs de permittivité (~ 65) et de conductivité ($\sim 10^{-8} S.cm^{-1}$). Les valeurs de la conductivité et de la permittivité des particules trouvées sont très proches des valeurs trouvées par Adohi et al. sur ce type de composites [17]. Toutefois, ces valeurs sont inférieures à celles de la pure PANI (95-120 pour la permittivité et $10^{-2} S.cm^{-1}$ pour la conductivité [17, 19, 18]).

% d'aniline imprégné en masse	Paramètres des particules			Paramètres du composite		
	σ_s (S/cm)	ε'_s	q (%)	σ_{comp} (S/cm)	ε'_{comp}	Φ (%)
2	2.10^{-8}	65	23	1.10^{-12}	5,0	30
3	3.10^{-8}	60	38	1.10^{-10}	4,2	41
4	1.10^{-8}	65	34	1.10^{-11}	5,5	38

TAB. 4.1 – Paramètres caractéristiques des particules de PANI et des couches composites PA-6/PANI-HCl selon le modèle MWH

Au cours du processus de polymérisation une partie de l'acide-dopant (HCl) est consommée pour le dopage de la PANI et l'autre partie est utilisée pour initier le processus de polymérisation d'aniline. Afin d'extraire l'aniline qui n'a pas réagi, ainsi que l'excès d'acide à la surface du film à la fin du processus de polymérisation les films sont lavés avec de l'eau distillée [20]. Ainsi, la présence de la structure core-shell (en particulier shell) peut-être due à l'extraction de l'acide de la surface des amas de PANI. La valeur de la conductivité de surface est relativement faible pour les films contenant 2 et 4% d'aniline (en moyenne $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$) et est proche de celle de la matrice vierge de PA-6 ($\sim 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) (Tableau 4.1).

Dans la Figure 4.3 les spectres des composites PA-6/PANI-HCl contenant les pourcentages d'aniline compris entre 5 et 9% sont représentés. Dans cette zone on est au-dessus du seuil de percolation qui est $\leq 2\%$ d'aniline dans ce type de composites [21] et on a constaté un changement de comportement sur les spectres diélectriques (Fig. 4.3). On voit bien que le pic τ_{pm} est de plus grande amplitude par rapport au pic τ_{pp} et ces pics sont encore décalés vers les plus hautes fréquences (*chap3*).

Un très bon ajustement est obtenu pour ces films composites lorsqu'on ajuste avec le modèle. Comme indiqué dans la figure 4.2, le plus grand pic de relaxation nommé τ_{pp} est associé à l'interface plan de la couche composite et le film PA-6 vierge et il se trouve à plus basse fréquence ($\sim 1 \text{ Hz}$), alors que dans la figure 4.3 (films avec 5 à 9% d'aniline) ce pic se décale vers les hautes fréquences ($\sim 10^3 \text{ Hz}$). La fréquence du pic τ_{pm} est aussi décalée vers les hautes fréquences.

Avec des pourcentages allant de 11 à 15% d'aniline (Fig. 4.4) le pic τ_{pm} ne peut pas être mesuré au cours des expériences faites par DRS car sa fréquence trouvée en ajustant avec le modèle est vers 10^8 Hz et est plus élevée que la limite supérieure

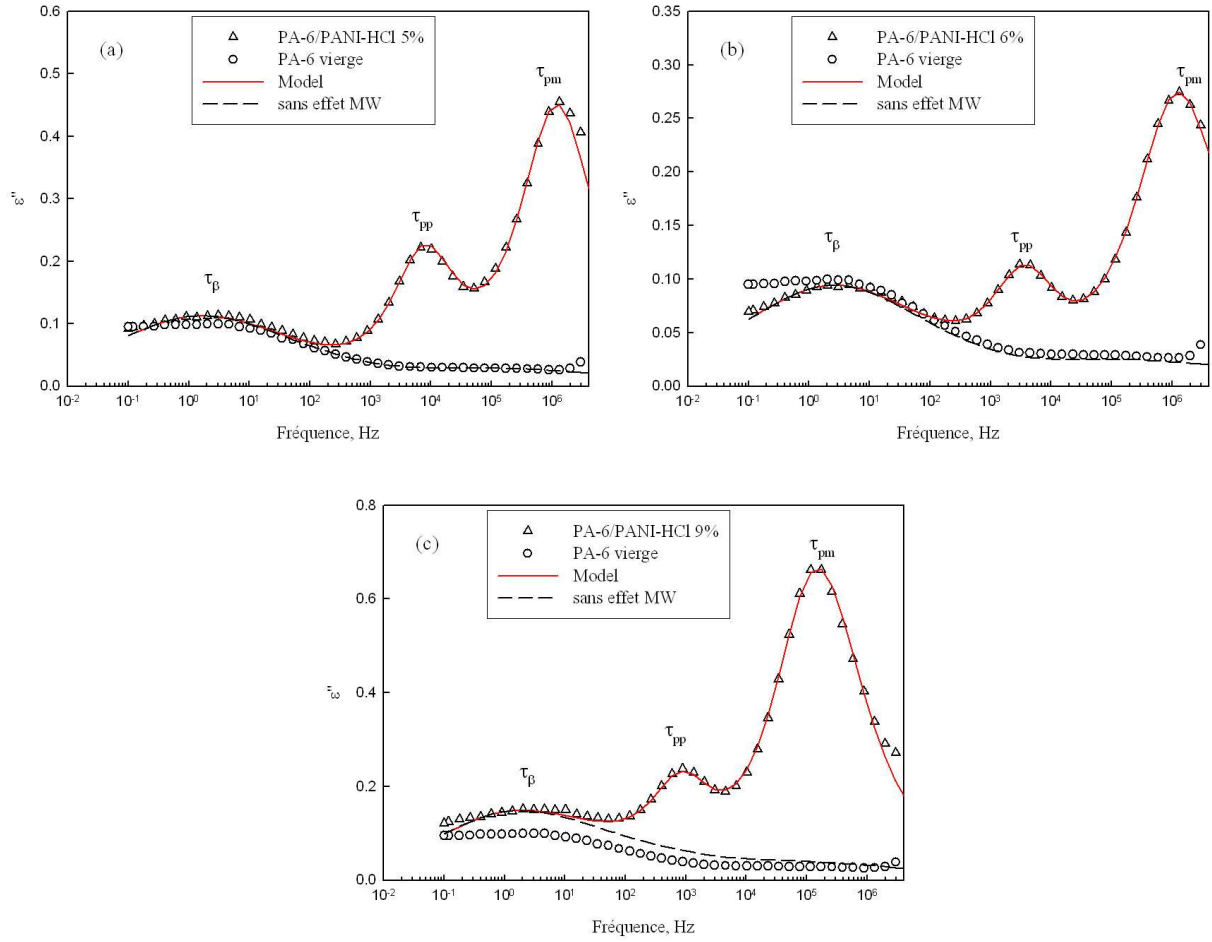


FIG. 4.3 – Spectre diélectrique des données expérimentales traité par le modèle avec 5% (a), 6% (b) et 9% (c) d'aniline dans le film de PA-6 à $T=203K$

du domaine étudié (0,1 à 10^7 Hz) (tableau 4.2).

On voit que les valeurs de τ_{cs} sont plus ou moins constantes avec l'augmentation de la quantité d'aniline dans le film (Tableau 4.2). En revanche, on voit une diminution des valeurs de τ_{pm} et τ_{pp} avec l'augmentation de la quantité de PANI. Plus on augmente la quantité de PANI dans le film, plus les pics de relaxations responsables des phénomènes d'interfaces sont déplacés vers les plus hautes fréquences (τ étant l'inverse de la fréquence).

Les pertes aux deux interfaces (τ_{pp} et τ_{pm}) sont bien distinctes avec une dominance de celles à l'interface particule-matériau pour des pourcentages d'aniline allant de 5 à 15%. Dans Tableau 4.3, on voit une diminution de la fraction volumique du composite avec l'augmentation de la quantité d'aniline dans le film. Cette valeur de fraction volumique passe par un maximum à 3% (Tableau 4.1). Wegener et al.

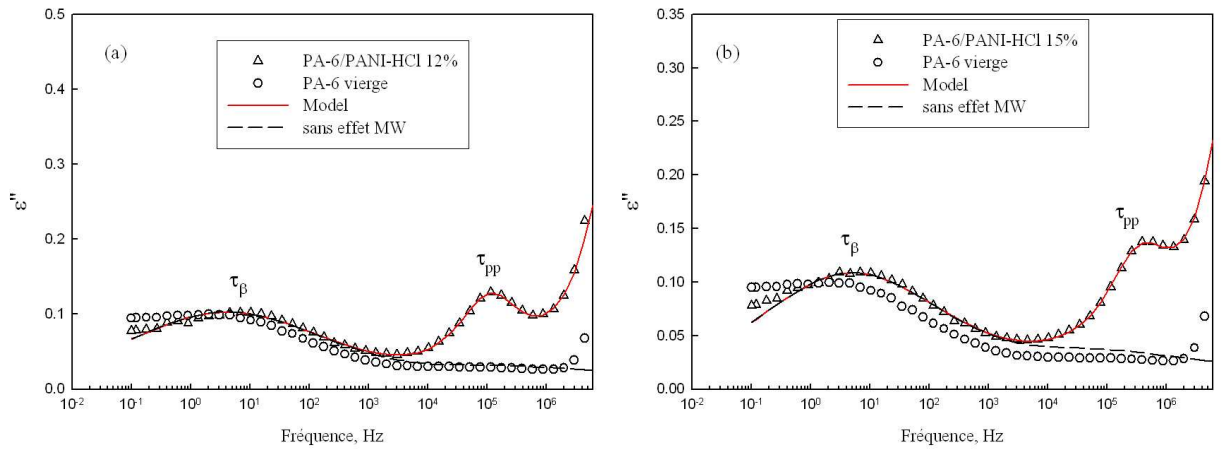


FIG. 4.4 – Spectres diélectriques des données expérimentales traitées par le modèle avec 12% (a) et 15% (b) d'aniline dans le film de PA-6 à $T=203K$

Taux d'aniline (%) en masse	τ_{cs}, s	τ_{pm}, s	τ_{pp}, s
2	$5,56.10^{-9}$	$2,1.10^{-3}$	3,2
3	$5,93.10^{-9}$	$1,1.10^{-3}$	$3,8.10^{-2}$
4	$5,56.10^{-9}$	$4,3.10^{-3}$	$3,8.10^{-1}$
5	$5,56.10^{-9}$	$8,7.10^{-7}$	$1,4.10^{-4}$
6	$5,56.10^{-9}$	$8,9.10^{-7}$	$2,9.10^{-4}$
8	$5,56.10^{-9}$	$2,4.10^{-5}$	$3,5.10^{-3}$
9	$5,99.10^{-9}$	$8,6.10^{-6}$	$1,2.10^{-3}$
10	$5,56.10^{-9}$	$2,9.10^{-7}$	$1,8.10^{-5}$
12	$5,56.10^{-9}$	$5,2.10^{-8}$	$9,2.10^{-6}$
15	$5,56.10^{-9}$	$5,2.10^{-8}$	$2,9.10^{-6}$

TAB. 4.2 – Temps de relaxation donnés par le modèle MWH pour les films composites PA-6/PANI-HCl à 203 K

ont présenté la diminution de la densité d'un composite avec l'augmentation de la fraction volumique quand elle atteint une certaine valeur ($\Phi > 0,53$) [22]. Cela a été expliqué par le fait que les films composites avec les fractions volumiques $\Phi > 0,53$ deviennent poreux [22]. Aussi, Starke a étudié un certain nombre de modèles pour la description des propriétés des particules distribuées de manière aléatoire dans le composite [13]. Les auteurs ont appliqué différents modèles pour trouver la grande fraction volumique des amas et le début du phénomène de percolation en s'appuyant

taux d'aniline (%)	Paramètres des particules			Paramètres du composite		
	σ_s (S/cm)	ε'_s	q (%)	σ_{comp} (S/cm)	ε'_{comp}	Φ (%)
5	5.10^{-5}	65	29	5.10^{-8}	12	21
8	2.10^{-6}	65	28	3.10^{-9}	18	27
10	1.10^{-4}	61	31	3.10^{-7}	10	22
12	8.10^{-4}	66	14	7.10^{-7}	11	13
15	8.10^{-4}	66	10	2.10^{-6}	10	12

TAB. 4.3 – Parametres caractéristiques des particules de PANI et des couches composites PA-6/PANI-HCl selon le modèle MWH

sur des paramètres du modèle [13].

Dans notre cas, la fraction volumique de la couche composite Φ passe par un maximum de 41% correspondant à un taux d'aniline de 3% puis diminue quand le taux d'aniline augmente. Φ représente la fraction volumique de la couche conductrice et donc avec la surface de film constante, elle représente l'épaisseur de la couche composite. Le maximum de Φ représente donc une épaisseur maximale de la couche composite.

Au delà de 3% d'aniline, la polymérisation de l'aniline près de la surface constitue une barrière (d'autant plus dense que le taux d'aniline est élevé) empêchant l'acide de pénétrer plus en profondeur pour polymériser le reste d'aniline et de ce fait empêche la polymérisation de l'aniline. L'épaisseur de la couche composite formée est d'autant plus faible que le taux d'aniline est élevé. Ceci explique également la valeur maximale de $\Delta\varepsilon_{pp}$ pour 3% car $\Delta\varepsilon_{pp}$ est fonction de la fraction volumique (Eq. 4.16).

L'augmentation du taux d'aniline au-delà de 3% déclenche le processus de formation de plus en plus croissante d'amas qui entraîne une diminution de la concentration des particules isolées (ayant une interface avec la matrice de PA-6 où la relaxation particule-matériau se produit) et qui participent donc à la relaxation τ_{pm} . Cette situation se traduit par une diminution de la fraction volumique de la particule (q), ce qui veut dire qu'on tend vers une couche plus homogène, ainsi qu'un meilleur dopage conduisant à une augmentation de la conductivité de la membrane (shell) des particules. Cela a été montré par l'image électrique de l'AFM (Fig. 4.3).

La fraction volumique donnée par le modèle est très proche de celle estimée par la spectrométrie Raman [18, 19, 20]. Avec 10% d'aniline dans le film de PA-6, la

fraction volumique estimée par la spectrométrie Raman est $\sim 20\%$ (correspond à une épaisseur de la couche composite $\sim 5 \mu\text{m}$) et celle donnée par le modèle est de 22% (Tableau 4.3).

Figure 4.5 représente la comparaison des spectres diélectriques avec différents taux d'aniline dans les composites PA-6/PANI-HCl étudiés. On voit qu'au-delà de 12% le pic de relaxation τ_{pm} se situe en dehors de la bande étudiée (Fig. 4.5 (c)).

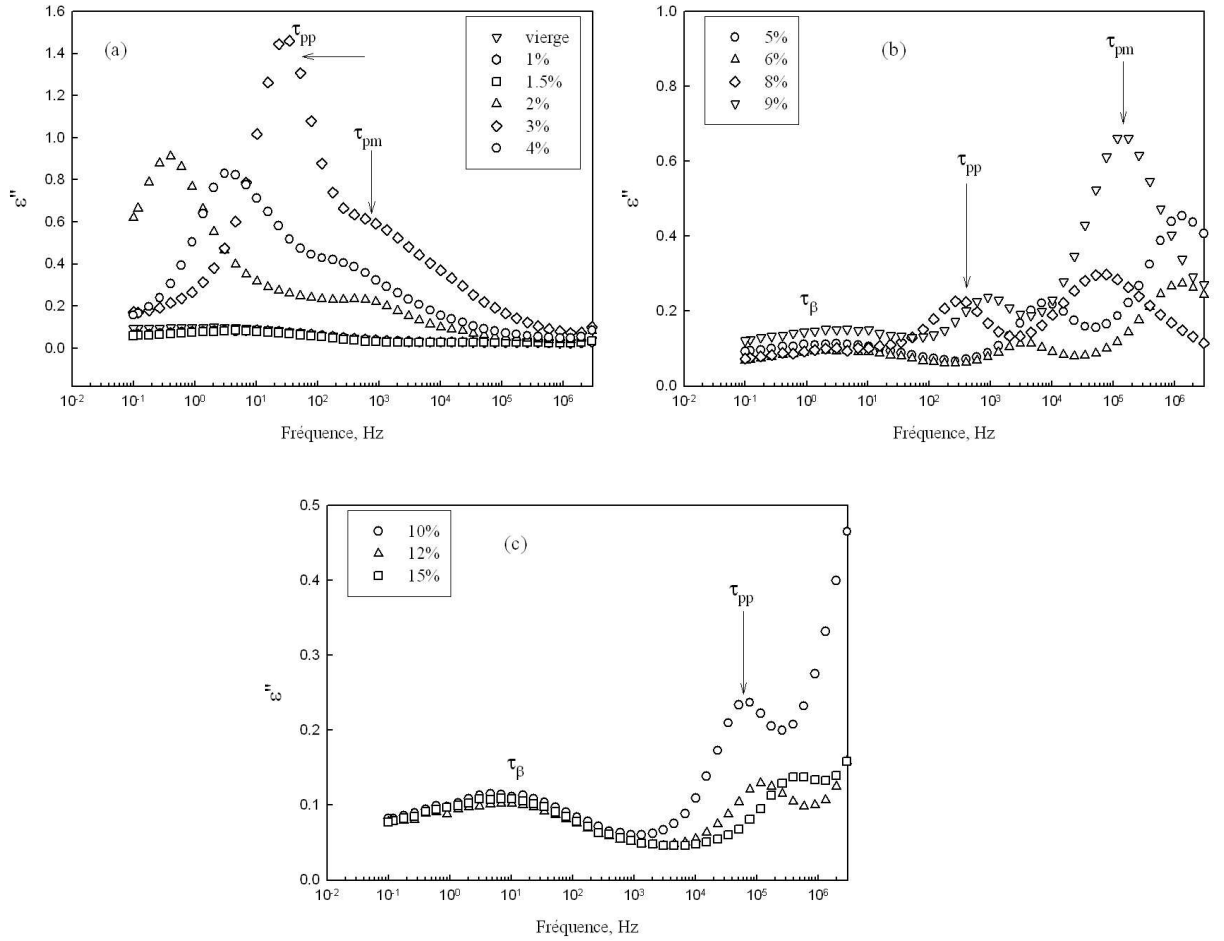


FIG. 4.5 – Spectres diélectriques des composites PA-6/PANI-HCl avec différents pourcentages d'aniline à 203 K : a) de 0 à 4% ; b) de 5 à 9% ; c) de 10 à 15%

La partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence mesurée sur des films de PU vierge, de PU/PANI-HCl et de PU/PANI dédopée est présentée dans Fig. 4.6. En comparant les spectres du PU vierge et celui du PU contenant de la PANI dédopée, aucune différence significative n'est observée (Fig. 4.6 (a)). Le spectre présente un seul pic de relaxation dans les cas de la matrice vierge et du film composite contenant de la PANI dédopée, à $\sim 1 \text{ Hz}$. Cela confirme ce que l'on a observé dans le *Chapitre 3*. Le spectre obtenu dans le cas du film composite PU/PANI dopée (Fig. 4.6 (b)) présente deux pics de relaxation, qui sont bien ajustés

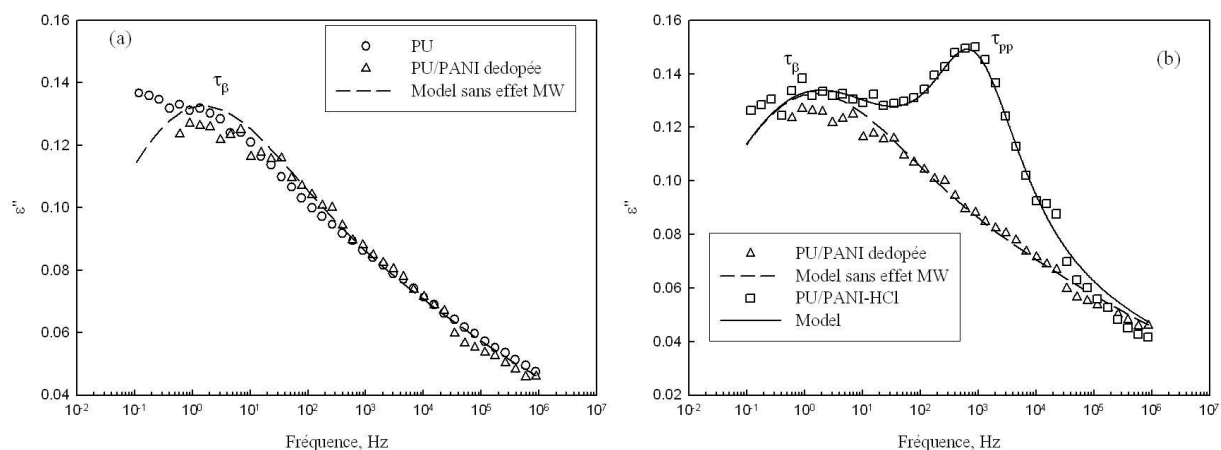


FIG. 4.6 – Spectres diélectriques des films vierge (a) et composites (b) du PU/PANI à $T=293\text{ K}$

Température (K)	Paramètres des particules		
	σ_{comp} (S/cm)	ε'_{comp}	Φ (%)
183	$2,5 \cdot 10^{-10}$	11,6	16,7
293	$4,5 \cdot 10^{-9}$	10,0	11,5

TAB. 4.4 – Paramètres caractéristiques du PU/PANI-HCl selon le modèle MWH

par le modèle. Si la présence de la PANI dédopée n'influence pas les phénomènes de relaxations, la présence des particules de PANI dopées permet de mettre en évidence un autre pic de relaxation (τ_{pp}) autour de 10^3 Hz avec une permittivité diélectrique donnée par le modèle de l'ordre de 10 (Tableau 4.4).

Dans notre étude nous avons également pu montrer que la nature de la matrice influe fortement sur les phénomènes de relaxation. Dans le cas du PA-6/PANI on a pu observer deux pics de relaxation supplémentaires, alors que dans le cas du PU/PANI un seul pic est apparu suite au dopage. Ces pics sont dues à des phénomènes de polarisations interfaciales, comme cela a été suggéré dans le *Chapitre 3*. On peut confirmer par la théorie de MWH qu'un changement dans la taille, la forme et/ou de la distribution spatiale des particules de PANI varie d'une matrice à une autre. L'aniline s'imprégnant plus facilement dans la matrice de PU permet une distribution plus homogène des amas de PANI. Ce qui peut expliquer l'absence du pic de relaxation τ_{pm} dans le cas de composites PU/PANI-HCl. Aussi, nous avons montré par DSC que les films de PU utilisés sont amorphes. Cela permet une libre organisation des particules de PANI et aussi un plus haut niveau de dopage dans les composites à base de PU [23].

Conclusion

Les films composites conducteurs en surface à base de PU et de PA-6 comme matrices et de PANI comme PCI ont été étudiés en combinant la spectroscopie diélectrique, les images électriques d'AFM avec l'analyse par la théorie des milieux effectifs de MWH.

Les résultats des études diélectriques obtenues sur les films composites ont été modélisés en prenant en compte la structure double couche des films. Ces composites ont été élaborés avec une structure double couche dont l'une est constituée des particules de PANI distribuées dans la matrice et l'autre la matrice isolante. Le modèle avec un seul type de particule core-shell a été identifié et appliqué. Sur la base de ces observations, les expressions des paramètres caractéristiques des phénomènes de relaxation interfaciales (temps de relaxation, l'incrément diélectrique, la conductivité et la permittivité de particules) ont été tirés de la TME MWH. Pour les deux composites étudiés avec les différents taux de PANI le modèle décrit bien les spectres expérimentaux et identifie les interfaces impliquées dans chaque pic de relaxation. Les valeurs des paramètres (fraction volumique, la permittivité et conductivité) de la particule et de la couche composite déduit par le modèle ont été trouvés en accord avec les valeurs mesurées par spectrométrie Raman, la spectroscopie diélectrique et la technique 4 points validant ainsi le modèle.

Bibliographie

- [1] Brosseau C. and Beroual A. *Prog. Mater. Sci.*, 48 :373, 2003.
- [2] Fricke H. *J. Appl. Phys.*, 24 :644, 1953.
- [3] Asami K. *Prog. Polym. Sci.*, 27 :1617, 2002.
- [4] Asami K. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 39 :492, 2006.
- [5] Jonscher A.K. *Universal relaxation law*. 1996.
- [6] Jonscher A.K. *Dielectrics relaxation solids*. 1996.
- [7] Havriliak S and Negami S. *J. Polym. Sci. Part C*, 14 :99, 1966.
- [8] Davidson D.W. and Cole R.H. *J. Chem. Phys.*, 18 :1417, 1950.
- [9] Pauly H. and Schwan H.P. *Z Naturf.*, 14b :125, 1959.
- [10] Harfield N. *J. Mater. Sci.*, 35 :5809, 2000.
- [11] Bowler N. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 37 :326, 2004.
- [12] Asami K., Hanai T., and Koizumi N. *Japan. J. Appl. Phys.*, 19 :359, 1980.
- [13] Starke T. K.H., Johnston C., Hill S., Dobson P., and Grant P.S. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 39 :1305, 2006.
- [14] McLachlan D. S. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 20 :865, 1987.
- [15] LU, Qing ZHAO, Kong-Shuang ZHAO, Fang JIA, Jing-Jin HAN, and Ming-Juan. *Acta Chimica Sinica*, 66 :2185, 2008.
- [16] Tinga W. R., Voss W. A. G., and Blossey D. F. *J. Appl. Phys.*, 44 :3897, 1973.
- [17] Adohi J. P., Vanga Bouanga C., Fatyeyeva K., and Tabellout M. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42 :015302, 2009.
- [18] Fatyeyeva K. *Elaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide*. PhD thesis, 2005.
- [19] Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., and Pud A.A. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 :2835, 2005.

- [20] Pud A. A., Fatyeyeva K. Y., Bardeau J.-F., Rogalsky S. P., Tabellout M., and Shapoval G. S. *J. Macro. Sci.*, 44 :183, 2007.
- [21] Byun S. W. and Im S. S. *polymer - 1998 - 39. P. 485*, 39 :485, 1998.
- [22] Michael Wegener and Kristin Arlt. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41 :165409, 2008.
- [23] Vanga Bouanga C., Fatyeyeva K. Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., Khaokong C., Pilard J.-F., and Tabellout M. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 :611, 2010.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude visait à élaborer et à caractériser des matériaux composites polymères conducteurs en surface et en volume à base de PANI comme polymère conducteur et comme matrices le PU et le PA. Le choix de ces polymères se justifie par trois raisons :

- de bonnes propriétés électriques et mécaniques ;
- une synthèse facile ;
- un large domaine d'application.

La synthèse de ces composites a été effectuée par voie chimique. La PANI a été obtenue par polymérisation *in-situ* d'aniline dans le cas de composites conducteurs en surface. Des composites conducteurs en volume à base de PANI et de PA ont été élaborés sous forme de poudres puis transformés en films. Le seuil de percolation dans ces composites a été étudié pour différents acides. L'étude de la conductivité par DRS dans les composites PA/PANI a permis d'identifier à 293 K un seuil de percolation très bas autour de 0.4% d'aniline. L'étude du vieillissement de ces composites a montré une réduction de la valeur de la conductivité au bout de 6 mois à température ambiante (293 K), mais cette diminution reste cependant faible.

Malheureusement, les films obtenus par spin coating à partir des poudres ne sont pas conducteurs ($\sim 10^{-15}$ S/cm). Cet effet a été attribué au dédopage de la PANI contenue dans le film ou à la cassure de la structure core-shell suite à la dissolution.

L'élaboration des composites polymères conducteurs en surface nécessite l'imprégnation préalable de la matrice polymère par l'aniline. Dans ce but des études d'imprégnation des films de PA-6 et PU avec différentes solutions entrant dans l'élaboration du composite ont été réalisées et ont montré que l'imprégnation était meilleure dans la matrice PU (25%) par rapport au PA-6 (15%) et elle est plus rapide. Cela s'explique par le fait que la matrice de PU est complètement amorphe alors que le PA-6 est semi-cristallin. La rapidité d'imprégnation de la matrice de PA-6 par l'aniline a été améliorée grâce à l'utilisation d'un générateur d'ultrasons (15% en ~ 15 min). Les composites conducteurs en surface ont été réalisés avec une structure

double couche dont l'une est constituée des particules de PANI distribuées dans une fine couche de la matrice et l'autre de la matrice isolante.

Par spectrométrie Raman : la caractérisation des interactions entre les polymères intervenants dans le composite polymère étudié et détermination de l'épaisseur de la couche conductrice ($\sim 8 \mu\text{m}$ pour le PU et $\sim 5 \mu\text{m}$ pour le PA-6) a été effectuée.

Une différence de rugosité à grande échelle entre les films vierges, ceux contenant la PANI dopée et ceux contenant de la PANI non dopée a été observée par AFM. L'homogénéité de la PANI distribuée sur la surface de la matrice traduit un dopage homogène d'aniline imprégnée dans la matrice. L'image électrique de la surface a montré la présence des amas de PANI en surface et révélé que avec 10 % de taux d'aniline dans le film, les amas de PANI occupent une grande partie de la surface participant au phénomène de relaxation.

Les études électriques réalisées par la technique 4 pointes ont montré que la résistance de la couche contenant de la PANI dopée dans les deux matrices (PU et PA-6) a diminué de plusieurs ordres de grandeurs (variant entre 5 et 10 ordres de grandeurs dépendant du pourcentage de l'aniline dans le film et de la matrice polymère) suite au dopage indiquant le caractère conducteur de cette couche.

L'influence de l'augmentation du pourcentage d'aniline sur les propriétés optiques a bien été mise en évidence. La spectroscopie d'absorption nous a montré une transmission dans le cas des films vierge de PA-6 et composites PA-6/PANI-HCl contrairement aux films de PU et composites PU/PANI-HCl qui sont plus épais et moins transparent.

L'étude par DRS a montré que les propriétés diélectriques (processus de relaxations diélectriques) dépendent fortement de la quantité de PANI dans la matrice. Dans le cas du composite PU/PANI un seul processus de relaxation a été mis en évidence suite au dopage et qui a été attribué à un phénomène de polarisation interfaciale entre la couche composite et la matrice. Alors que, dans le cas du PA-6/PANI un second processus de relaxation a été mise en évidence, attribué à un phénomène de polarisation à l'interface des particules de PANI et la matrice à l'intérieur de la couche conductrice. Ces relaxations de polarisation d'interface activées thermiquement ont été identifiées grâce aux faibles valeurs d'énergie d'activation ($\sim 0,1 \text{ eV}$ pour les matrices PU et $\sim 5.10^{-2} \text{ eV}$ pour le PA-6) qui sont donc associées aux porteurs de charges (électrons) dans les amas conducteurs. L'influence du pourcentage d'aniline dans ces films composites sur leurs propriétés a également été étudiée en faisant varier la concentration d'aniline de 0,5 à 16% dans le cas de la matrice PA-6 et jusqu'à 22% dans le cas de la matrice PU.

D'autre part, les résultats expérimentaux des mesures diélectriques dans les films composites PU/PANI et PA-6/PANI ont été décrits par un modèle basé sur la TME de MWH. Sur ces composites (PU/PANI-HCl et PA-6/PANI-HCl), un modèle prenant en compte la structure double couche et un seul type de particule de structure core-shell a été appliqué. Ainsi, les expressions des paramètres caractéristiques des phénomènes de relaxation interfaciaux (temps de relaxation, rigidité diélectrique, conductivité et la permittivité de particules) ont été tirés de la TME MWH. En outre, cette étude démontre qu'en faisant varier uniquement le taux de PANI le modèle décrit bien les spectres expérimentaux et identifie les interfaces impliquées dans chaque processus de relaxation pour les deux composites étudiés. Les valeurs des paramètres (fraction volumique, la permittivité et conductivité) des particules et de la couche composite déduit par le modèle sont en accord avec les valeurs mesurées par spectrométrie Raman, spectroscopie diélectrique et la technique 4 points, validant ainsi le modèle.

Les études effectuées ont permis de voir qu'on peut contrôler et moduler la structure de ces composites polymères en élaborant des composites de manière à obtenir une large gamme de propriétés qui va au-delà et au dessus de celles des polymères seuls.

Enfin, les perspectives qui s'offrent à ce travail sont très nombreuses. On peut citer à titre d'exemple :

- l'élaboration de films composites polymères conducteurs à base des poudres composites par spin-coating. Ces films trouveraient leurs applications dans le domaine des revêtements anticorrosion, les capteurs, etc. bien que les tentatives de leur élaboration dans cette thèse n'aient pas abouties.
- l'élaboration des films composites polymères conducteurs par voie électrochimique par la technique de microscopie électrochimique à balayage (SECM) est également une perspective très intéressante dans le but de modifier et de fonctionnaliser les surfaces des films à l'échelle nanométrique.

Le SECM permet de structurer des surfaces avec une grande résolution, car il permet d'obtenir des résolutions de l'ordre de grandeur du diamètre des électrodes. La résolution de cette technique est largement dépendante du rayon de la pointe. Il existe dans la littérature une large gamme de microscopes utilisés pour ce genre d'étude. En effet, il est rapporté par Brad que la plus haute résolution obtenue avec le SECM était entre 30-50 nm ce qui est largement inférieur aux résolutions obtenues avec les AFM et STM (microscope à effet tunnel). Ceci est un argument supplémentaire pour aller dans ce sens.

Annexes

Appendices

Annexe **A**

1 Technique d'élaboration

1.1 Polymères étudiés et produits chimiques

Les films composites conducteurs en surface sont élaborés en utilisant comme matrice les films de PU et de PA-6 (Fig. A.1) et comme polymère conducteur la PANI.

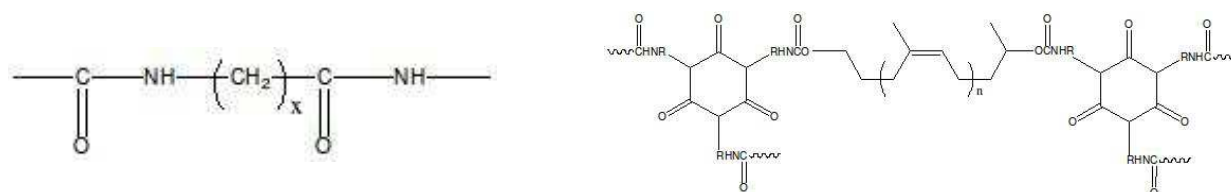


FIG. A.1 – Formules chimiques des a) PA ($x=5$ pour le PA-6; $x=10$ pour le PA-11 et $x=11$ pour le PA-12) et du b) PU utilisé

Les films de PA-6 d'épaisseur 25 μm encore appelé nylon 6 (nom commercial) proviennent de Goodfellow Cambridge Ltd. Ces films ont une orientation monoaxiale et sont stabilisé à la chaleur. Aussi nous avons utilisé des poudres de polyamides (PA-11 ou Rislant B et PA-12 ou nylon 12) dont le diamètre des particules varie entre 1 et 100 μm comme matrices pour faire des composites polymères conducteurs en volume. Les poudres polyamides ont été fournies par ARKEMA. Ces poudres ont un faible taux d'absorption d'eau (d'où leur meilleures propriétés électriques et une meilleure stabilité dimensionnelle). Les films de PU dont l'épaisseur varie entre 100 et 200 μm ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université du Maine au Mans par Chuanpit KHAOKONG.

L'aniline (p.a.), l'ammonium persulfate (APS) (98%, Acros Organics), l'acide chlorhydrique (HCl) (37%, Prolabo), n-hexane (Prolabo), l'ammoniaque (25%) ont été utilisés sans purification additionnelle.

2 Caractérisation

2.1 Mesures diélectriques

La spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS) est une technique particulièrement adaptée pour étudier les composites polymères conducteurs. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé cette technique pour pouvoir étudier les phénomènes de relaxation dans nos composites PA/PANI et PU/PANI.

Le principe de la DRS repose sur la mesure de l'impédance électrique d'un condensateur plan formé par le matériau pris en sandwich entre deux électrodes. Dans le cas des composites PU/PANI et PA-6/PANI le film est placé entre deux électrodes comme le montre Fig. A.2 (a). Compte tenu de cette configuration la conductivité de la couche conductrice ne peut être déterminée à cause des couches isolantes.

Le film composite pris entre deux électrodes planes constitue un condensateur plan

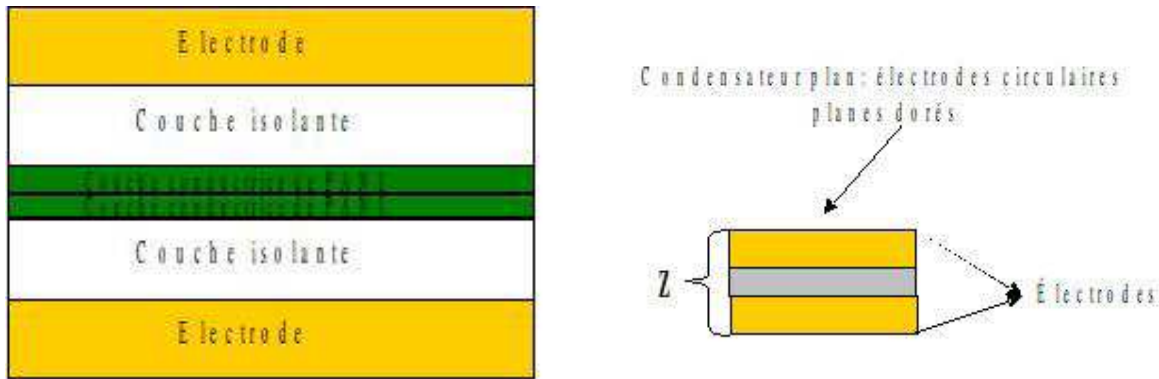


FIG. A.2 – Configuration de la géométrie de mesure du composite (a) en surface et (b) en volume

dont l'impédance électrique complexe est :

$$\underline{Z} = \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{A.1})$$

où C est la capacité du condensateur, ω est la fréquence angulaire et j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$.

La permittivité diélectrique $\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon''$ est obtenue à partir de l'expression :

$$\underline{C} = \underline{\varepsilon} \frac{S}{e} \quad (\text{A.2})$$

où S et e sont, respectivement, la surface de l'électrode et l'épaisseur de l'échantillon.

Le dispositif utilisé pour les mesures diélectriques est un spectromètre diélectrique large bande de Novocontrol (Novocontrol GmbH, Allemagne) (Fig. A.3). La gamme de température s'étale de 123 K à 673 K. La régulation de température est assurée par un flux d'azote. Le spectromètre se compose de :

- Analyseur d'impédance SOLARTRON SI 1260 couvrant la gamme de fréquence de 10^{-5} Hz à 10 MHz ;
- Analyseur d'impédance HP 4291A de 1 MHz à 1.8 GHz ;

- Convertisseur diélectrique NOVOCONTROL ;
- Contrôleur de température NOVOCONTROL Quattro Cryosystem ;
- Cryostat ;
- Cellules de mesure basse et haute fréquences.

L'analyseur haute fréquence le HP4291A est utilisé avec une ligne coaxiale de précision.



FIG. A.3 – *Spectromètre diélectrique large bande*

Le traitement des spectres a été réalisé au moyen du logiciel WinFit 2,4 (1996) de Novocontrol GmbH (Allemagne). Les temps caractéristiques de relaxation τ sont pris à la position du maximum de la perte diélectrique pour chaque processus de relaxation et ils sont obtenus par ajustement avec l'équation HN (Eq. 1.2).

Dans le cas de nos composites polymères et dans une gamme de fréquence comprise entre 10^{-1} Hz et 10^7 Hz, les spectres de relaxation diélectrique $\varepsilon(\omega)$ peuvent être décomposés en une somme de réponses, indépendantes suivant le principe de superposition. Chacune de ces relaxations peut-être décrite par l'équation d'Havriliak-Negami :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} \quad (\text{A.3})$$

où ω est la pulsation du champ électrique (rad.s^{-1}), $\Delta\varepsilon$ est l'incrément diélectrique, τ est le temps de relaxation, α est le paramètre donnant la largeur de la distribution des temps de relaxation, β est le paramètre de dissymétrie de la distribution des temps de la relaxation.

A basse fréquence et au delà de la T_g de l'échantillon mesuré, il est souvent nécessaire de prendre en compte l'influence de la conductivité électrique d'origine électronique ou ionique du matériau, même si la valeur de celle-ci est faible (de l'ordre de 10^{-10} à $10^{-16} S.cm^{-1}$).

Les dépendances en température des temps de relaxation ont été analysées en utilisant la loi d'Arrhenius permettant d'obtenir l'énergie d'activation du processus de relaxation :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (A.4)$$

où τ_0 est le temps de relaxation à très haute température, E_a est l'énergie d'activation et k_B la constante de Boltzmann.

2.2 Mesures électriques par technique 4 pointes

Cette technique nous permet de déterminer la conductivité de composites conducteurs. A l'aide de quatre pointes en ligne régulièrement espacée de 1 mm, nous mesurons la tension ΔV entre les deux pointes centrales suite au passage d'un courant I appliqué entre les pointes externes (Fig. A.4). Les mesures effectuées à température ambiante (20°C) permettent une détermination rapide de la résistance des composites conducteurs qui est égale au rapport $\frac{\Delta V}{I}$. Connaissant l'épaisseur des échantillons nous pouvons déterminer la résistivité de ces composites conducteurs (Eq. A.5). Il faut mentionner que la pression des pointes nécessaire à la prise de contact électrique, nous empêche de mesurer la résistivité des composites avec de faibles pourcentages de PANI.

L'expression de la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} e \frac{\Delta V}{I} = 4.53e \frac{\Delta V}{I} \quad (A.5)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon (en mètre) et cette épaisseur est petite par rapport à la distance entre les pointes. La résistance du matériau est donnée par la relation :

$$R = 4.53 \frac{L |\Delta V|}{e I} \quad (A.6)$$

où L est la distance en mètre (m) entre les pointes.

Pour les mesures de résistance les films composites en surface sont découpés suivant une géométrie rectangulaire avec les dimensions suivantes : 18 x 15 mm. Pour optimiser la qualité des contacts électriques 4 pistes d'or d'environ 30 nm d'épaisseur et 1 mm de largeur sont évaporées à l'aide d'un pulvérisateur SC7620

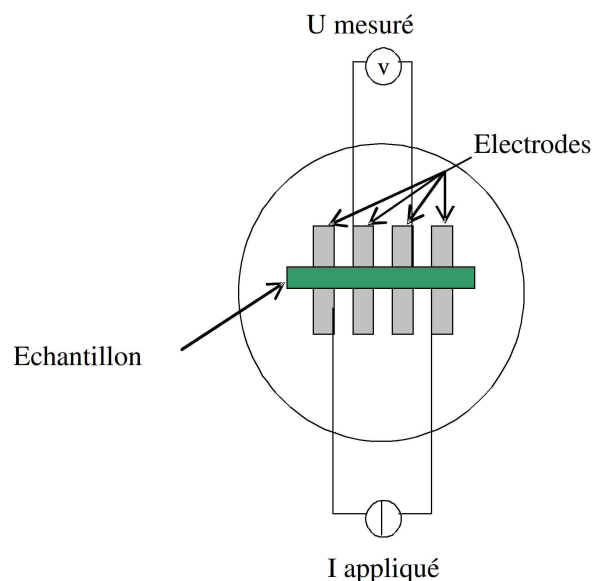


FIG. A.4 – *Schéma représentatif de la technique 4 pointes*

Mini Sputter Coater à la surface du film à travers un masque qui correspond à la géométrie du dispositif de mesure. La tête de mesure utilisée est constituée de quatre fils d'or (diamètre 0.6 mm). Les deux fils externes servent à appliquer un courant et les deux fils internes servent à la mesure de la tension (Fig. A.4). Les films sont ensuite maintenus pressés contre les quatre fils par un système de vis.

Ainsi, la technique 4 points a été utilisée pour étudier la résistance R de la surface des films composites en fonction de la température. Les mesures de résistance ont été effectuées au moyen d'un électromètre Agilent 34970A. Les mesures en température ont été effectuées dans le cryostat du spectromètre diélectrique avec une montée en température de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures de conductivité sont contrôlées au moyen d'un programme fait sous LabVIEW.

2.3 Technique d'imagerie AFM

Le microscope à force atomique (AFM) est un instrument de la famille des microscopes à champ proche. Cette technique, qui consiste à mesurer les forces d'interaction entre une pointe fine et la surface d'un échantillon, permet notamment de caractériser la topographie et la rugosité moyenne de surface et d'étudier les propriétés physiques (électrique, magnétique, adhésion,...) des échantillons.

Les analyses ont été effectuées avec le microscope à force atomique Agilent 5500 (Fig. A.5). Le scanner utilisé a une résolution verticale maximale de 0,5 Å et une gamme verticale maximale de $7,5\ \mu\text{m}$. La gamme latérale maximale du scanner est

de $100\ \mu\text{m}$ et la taille des échantillons étudiés sera systématiquement de l'ordre de $20 \times 20\ \mu\text{m}$.

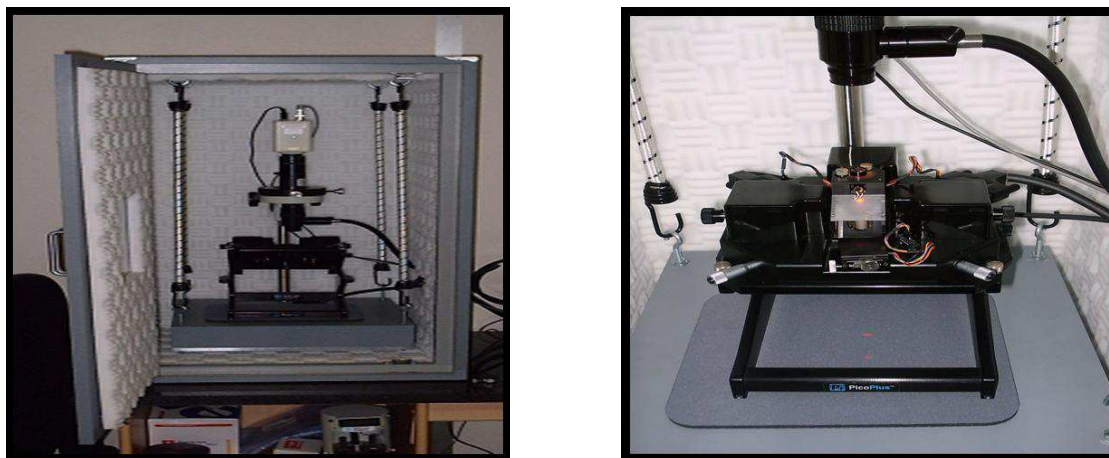


FIG. A.5 – *Photo du dispositif AFM 5500*

Les images topographiques de surface des échantillons de PA-6/PANI et de PU/PANI ont été étudiées à l'aide de pointe silicium (PPP-NCHR-W, nanosensor, constante de raideur $40\ \text{N/m}$) en mode contact. Les images AFM ont été traitées et analysées à l'aide du logiciel Gwyddion.

2.4 Spectrométrie Raman confocale

L'utilisation du spectromètre Raman va nous permettre d'identifier la présence de PANI dans nos composites et aussi la détermination de l'épaisseur de la couche conductrice.

Les spectres Raman présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon-Horiba) après irradiation des échantillons sous microscope avec une excitation monochromatique de longueur d'onde $\lambda=514,5\ \text{nm}$ provenant d'un laser argon-krypton.

Le spectromètre Raman du laboratoire LPEC est équipé d'une platine de déplacement des échantillons motorisée, d'un système confocal permettant une sélectivité spatiale tridimensionnelle et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

Des films PA-6/PANI constitués de PA-6 et de PANI sous forme de couche mince ont été étudiés par spectrométrie Raman. Les mesures réalisées sous microscope avec un objectif X 50 (ouverture numérique :0,5) nous a permis de déterminer l'épaisseur de la couche conductrice.

L'épaisseur de la couche contenant de la PANI dopée sur le film de PU/PANI-HCl a été déterminée à partir de l'indice de réfraction de (n) de la matrice polymère

et de la largeur à mi-hauteur du profil Raman (d) :

$$\delta = n.d \quad (A.7)$$

où n représente l'indice de réfraction de la matrice et d la largeur à mi-hauteur du profil.

Pour les PU, $n=1,575 + 8725/\lambda^2$, où λ est la longueur d'onde (nm).

La proportion de la PANI dans le film composite est supposée faible. On prend donc l'indice de réfraction de la matrice polymère car on suppose qu'il n'a pas été modifié par la présence de la PANI.

2.5 Analyse par calorimétrie différentielle

Les mesures de DSC ont été effectuées au moyen d'un appareil DSC Q100 (TA Instrument) équipé d'un système de refroidissement et de chauffage. Une masse d'échantillon (4 mg) est placée dans une capsule en aluminium. La capsule vide est utilisée comme référence. L'échantillon et la référence sont placés dans le même four. Toutes les expériences ont été réalisées sous atmosphère azote. Deux mesures de 248 K jusqu'à 523 K ont été réalisées avec un chauffage puis un refroidissement avec une vitesse constante de 10°C/min.

2.6 Absorption optique

La spectroscopie d'absorption en mode transmission a été appliquée à l'étude optique de composites PA-6/PANI mettant en jeu la variation du taux de PANI contenu dans le film composite polymère.

Le spectromètre haute résolution HR-4000 d'Ocean Optics a été utilisé avec un temps d'intégration de 4000 microsecondes et une moyenne de 1000 sur les spectres. Le spectromètre HR4000 permet une résolution optique de façon précise (0,02 nm). La combinaison de l'optique et l'électronique est idéale pour des applications telles que la caractérisation de la structure électronique de polymères conducteurs et la mesure de l'absorbance.

Résumé

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline (PANI). Deux types de composites conducteurs ont été élaborés : les films composites conducteurs en surface et les composites conducteurs en volume sous forme de poudres. Ces composites sont obtenus par polymérisation *in-situ* d'aniline en présence de la matrice polymère préalablement imprégnée du monomère (aniline).

Les composites conducteurs en volume ont été préparés à base de poudres de polyamides (PA-11 et PA-12) avec différents types d'acides à des pourcentages d'aniline allant de 0,1% à 8%. Il a été montré que la conductivité électrique croît avec l'augmentation du pourcentage d'aniline. La méthode d'élaboration a permis d'obtenir un seuil de percolation particulièrement bas (0.4%).

Les composites conducteurs en surface ont été obtenus à partir de films de PA-6 et PU. L'étude de la cinétique de gonflement des films de PU et PA-6 dans l'aniline a montré que le degré maximum de gonflement pour ces films est de 25% et 16% d'aniline, respectivement. Afin d'étudier l'influence de la teneur de PANI sur les propriétés diélectriques et électriques, les films composites ont été préparés avec différents pourcentages d'aniline (0,5 à 22%).

Les mesures diélectriques effectuées en fonction de la température et de la fréquence ont montré que les propriétés des films composites sont proches de celles de la matrice polymère pure pour les faibles pourcentages de PANI (jusqu'à 1,5% d'aniline). Au delà d'une teneur en aniline de 1,5%, le dopage des films composites entraîne l'apparition de processus de relaxation de polarisation d'interface attribuées à la structure double couche, mise en évidence par spectrométrie Raman, dont l'une contient des amas conducteurs de PANI. Les spectres diélectriques obtenus sont bien décrits par un modèle basé sur la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Wagner-Hanaï prenant en compte la structure double couche des films et la distribution de particules core-shell de PANI dans la couche composite. Un bon accord entre les données expérimentales et celles du modèle a été trouvé.

Les systèmes composites conducteurs obtenus (composites en surface et en volume) grâce à leur valeur de conductivité ($\sim 10^{-3}$ S/cm) et leur capacité de changement de couleur en fonction de l'état d'oxydation d'aniline peuvent être utilisés dans les capteurs de gaz, les matériaux anti-corrosion, les revêtements anti-statiques, ...

Mots-clés : polyaniline, polyuréthane, polyamide, composite, percolation, spectroscopie diélectrique, conductivité, spectrométrie Raman, microscopie AFM.

Résumé : Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline (PANI). Deux types de composites conducteurs ont été élaborés : les films composites conducteurs en surface et les composites conducteurs en volume sous forme de poudres. Ces composites sont obtenus par polymérisation *in-situ* d'aniline en présence de la matrice polymère préalablement imprégnée du monomère (aniline).

Les composites conducteurs en volume ont été préparés à base de poudres de polyamides (PA-11 et PA-12) avec différents types d'acides à des pourcentages d'aniline allant de 0,1% à 8%. Il a été montré que la conductivité électrique croît avec l'augmentation du pourcentage d'aniline. La méthode d'élaboration a permis d'obtenir un seuil de percolation particulièrement bas (0.4%).

Les composites conducteurs en surface ont été obtenus à partir de films de PA-6 et PU. L'étude de la cinétique de gonflement des films de PU et PA-6 dans l'aniline a montré que le degré maximum de gonflement pour ces films est de 25% et 16% d'aniline, respectivement. Afin d'étudier l'influence de la teneur de PANI sur les propriétés diélectriques et électriques, les films composites ont été préparés avec différents pourcentages d'aniline (0,5 à 22%).

Les mesures diélectriques effectuées en fonction de la température et de la fréquence ont montré que les propriétés des films composites sont proches de celles de la matrice polymère pure pour les faibles pourcentages de PANI (jusqu'à 1,5% d'aniline). Au delà d'une teneur en aniline de 1,5%, le dopage des films composites entraîne l'apparition de processus de relaxation de polarisation d'interface attribuées à la structure double couche, mise en évidence par spectrométrie Raman, dont l'une contient des amas conducteurs de PANI. Les spectres diélectriques obtenus sont bien décrits par un modèle basé sur la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Wagner-Hanaï prenant en compte la structure double couche des films et la distribution de particules core-shell de PANI dans la couche composite. Un bon accord entre les données expérimentales et celles du modèle a été trouvé.

Les systèmes composites conducteurs obtenus (composites en surface et en volume) grâce à leur valeur de conductivité ($\sim 10^{-3}$ S/cm) et leur capacité de changement de couleur en fonction de l'état d'oxydation d'aniline peuvent être utilisés dans les capteurs de gaz, les matériaux anticorrosion, les revêtements anti-statiques, ...

Mots-clés : polyaniline, polyuréthane, polyamide, composite, percolation, spectroscopie diélectrique, conductivité, spectrométrie Raman, microscopie AFM.

Abstract : This work concerns the preparation and characterization of conducting composite materials based on polyaniline (PANI). Two types of conducting composite have been developed : the surface conducting composite films and bulk conducting composites in powder form. The composites were obtained by *in-situ* polymerization of aniline in polymer matrix preliminarily swelled with monomer (aniline).

The volume conducting composites based on PANI and polyamide (PA-11 and PA-12) were prepared with different types of acid and with aniline percentage ranging from 0.1 wt.% to 8 wt.%. It was shown that the electrical conductivity of composite increases with increasing of the PANI percentage. It was found that such preparation method allowed obtaining the composites with low percolation threshold (0.4 wt.%).

The surface conducting composites were obtained for the polyurethane (PU) films and polyamide-6 (PA-6) films. The study of swelling kinetics of PU and PA-6 in aniline have showed that the maximum swelling degree for these films is 25 wt.% and 16 wt.% of aniline, respectively. In order to study the influence of the PANI content on the electrical and dielectric properties, the composite films were prepared with different percentages of aniline (from 0.5 to 22 wt.%).

The performed dielectric measurements as a function temperature and frequency have shown that the properties of the composite films are close to those of the pure polymer matrix for low percentages of PANI (up to 1.5 wt.%). For the composite films with aniline content higher than 1.5 wt.% the doping process leads to the appearance of the interfacial relaxation process assigned to the double layered composite structure. Indeed as it was found by Raman spectrometry the surface composite consists of two layers - one is the pure polymer matrix and the other one is the layer containing clusters of conducting PANI. The obtained dielectric spectra are well described by a model based on effective medium theory of Maxwell-Wagner-Hanai by taking into account the double-layered structure of films and the distribution of core-shell particles of PANI in the composite layer. A good agreement between experimental data and those of the model was found.

The obtained conducting composite systems (surface and volume composites) due to their conductivity value ($\sim 10^{-3}$ S/cm) and to their ability to change color depending on the oxidation state of PANI can be used in gas sensors, as anticorrosion materials and anti-static coatings.

Keywords : polyaniline, polyurethane, polyamide, composite, percolation, dielectric spectroscopy, conductivity, Raman spectrometry, atomic force microscopy.

TITLE

Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES