

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT : CHIMIE  
N° : .....



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

**Par :**

- AICHAOUI Latifa
- MEGOURA Wissal

**Intitulé :**

**Electrode modifiée par  
un polymère**

**Soutenu devant le jury composé de :**

Nom et Prénom	Grade	Qualité	Établissement
Mr. Deghfel Nadir	Dr	Président	Université de Msila
Mr. Djeriou Ammar	Dr	Rapporteur	Université de Msila
Mr. Benyahia Azzedine	Pr	Examineur	Université de Msila

**Année universitaire : 2021/2022**

# **Remerciement**

*Mes remerciements vont d'abord à ALLAH, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.*

*Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté, Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour.*

*Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur **Dr. Ammar DJERIOU** pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents .*

*Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements antiques.*

**MERCI DE TOUT MON CŒUR**

# Table des matières

Remerciement .....	I
Table des matières .....	II
Listes des tableaux .....	V
Listes des figures.....	VI
Introduction Générale.....	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Généralité sur l'électrode modifiée par polymère</b>	
I.Introduction.....	4
II.Définition d'électrode.....	4
III.Schéma fonctionnement électrode .....	5
IV.Les types d'électrode .....	5
IV.1 Electrodes pour l'électrolyse.....	5
IV.2. Electrodes pour les piles .....	6
IV.3. Electrodes en chimie analytique .....	6
IV.4. Electrode en biologie .....	7
IV.5. Electrode transportes.....	7
V.Utilisation des électrodes .....	7
VI.Généralités sur les électrodes modifiées .....	7
VI.1. Introduction.....	7
VI.2. Types d'électrodes modifiées.....	7
VI.2.1 Electrodes modifiées par un film métallique .....	7
VI.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère.....	8
VI.2.3 Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques.	8
VI.3. Application des électrodes modifiées.....	8
VII. Définition d'un polymère .....	9
VIII. Historique de polymère .....	10
IX. Différent classes de polymères .....	11
IX.1. Classification selon l'origine .....	11
IX.2. Classification selon l'architecteur.....	11
IX.3. Classification selon la structure chimique.....	12
IX.3.1. les homopolymères .....	12
IX.3.2. les copolymères.....	12
IX.4. Classification selon le comportement thermique : .....	13
IX.4.1. les thermoplastiques .....	13
IX.4.2. les thermodurcissables .....	13

IX.4.3. les élastomères .....	13
X. Propriétés des polymères.....	13
X.1. Propriétés électriques .....	13
X.2. Propriétés mécaniques.....	14
X.3. Comportement thermique des polymères.....	14
XI. Application des polymères.....	15
XII. Réaction de polymérisation .....	16
XIII. Exemples .....	16
XIII.1. Polymères naturels .....	16
XIII.2. polymères artificiels .....	16
XIII.3. polymères synthétiques .....	17
XIV. Conclusion .....	18
Référence .....	18

## CHAPITRE 2

### Étude expérimentale des polymères

I. Introduction.....	21
II. Généralité sur poly aniline.....	21
II.1. Introduction .....	21
II.2. Formule chimique du monomère aniline.....	22
II.3. Structure de la poly aniline.....	22
II.4. Propriétés de la poly aniline .....	23
II.4.1. Les propriétés électriques .....	23
II.4.2. Les propriétés optoélectroniques .....	23
III. Généralités sur le manganèse .....	24
III.1 introduction .....	24
III.2 caractéristique physique et chimique du manganèse.....	25
IV. Généralité sur le bioxyde de manganèse (MnO <sub>2</sub> ) .....	26
IV.1. L'état solide du bioxyde de manganèse (MnO <sub>2</sub> ).....	26
IV.2. Les propriétés du bioxyde de manganèse.....	26
IV.2.1. propriétés chimiques .....	26
IV.2.2. Propriétés physiques .....	27
IV.2.3. Propriétés dépolarisantes.....	27
IV.2.4. Propriétés catalytiques .....	27
IV.2.5. Potentiel de réduction.....	27
IV.2.6. Utilisation de bioxyde de manganèse (MnO <sub>2</sub> ) .....	27
V. Parti pratique .....	28
V.1. Préparation de poly aniline – alcool Co – allylique le polymère.....	28
V.2. Préparation des films polymères .....	29

VI. Résultats et discussion .....	30
VI.1. Résultats du test de force d'adhérence .....	30
VI.1.1. Effet des rapports volumiques sur la force d'adhérence du copolymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	30
VI.1.2. Effet du sol de sédimentation sur la force adhésive du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	32
VI.1.3. Effet du type de solvant sur la force adhésive du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	36
VI.1.4 Résultats des essais pour l'effet de la température sur la force d'adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	39
VI.1.5. Les résultats du test de l'effet de la surface de la base de dépôt sur la force d'adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	42
VI.1.6. Les résultats du test de l'effet de l'épaisseur du film polymère sur la force d'adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) .....	44
VII. conclusion .....	46
référence .....	47

### CHAPITRE III

#### La comparaison entre le poly aniline et le bioxyde de manganèse

I. la comparaison .....	51
II. Conclusion .....	52
Conclusion générale .....	55

## Listes des tableaux

Tableau 1 : propriétés chimiques de poly aniline .....	22
Tableau 2 : propriétés physiques du manganèse. ....	25
Tableau 3 : propriétés chimiques du manganèse. ....	25
Tableau 4 : propriétés physiques de bioxyde de manganèse. ....	27
Tableau 5 : les différents potentiels des demi-réactions du bioxyde de manganèse. ....	27
Tableau 6 : il montre les rapports volumiques d'aniline et d'alcool allylique .....	28

# Listes des figures

## CHAPITRE I

### Généralité sur l'électrode modifiée par polymère

Figure I.1 : Electrodes utilisées dans le soudage à l'arc .....	4
Figure I.2 : schéma fonctionnement électrode .....	5
Figure I.3 : électrodes en chimie analytique.....	6
Figure I.4: classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia. ....	11
Figure I.5 : courbe schématique de traction .....	14
Figure I.6 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (macromolécules monodimensionnelles) .....	15

## CHAPITRE 2

### Étude expérimentale des polymères

Figure II.1 : structure d'aniline [4].....	22
Figure II.2 : structure de la poly aniline [5].....	23
Figure II.3 changement de la couleur d'un dépôt de la poly aniline lors d'un cycle volta métrique .....	24
Figure II.4 : la forme de manganèse dans la nature.....	24
Figure II.5 : diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10 <sup>-6</sup> mol l <sup>-1</sup> .....	25
Figure II.6 : Représentation des structures cristallines.....	26
Figure II. 7 : structure chimique de la poly aniline associée à l'alcool allylique.....	29
Figure II.8 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bas d'acier pur dans différents rapports volumique. ....	31
Figure II.9 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases de cuivre dans différents rapports volumique .....	31
Figure II.10 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases de verre dans différents rapports volumique.....	32
Figure II. 11 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases d'aluminium dans différents rapports volumique .....	32
Figure II.12 : radicaux de contact entre la membrane polymère et la basse de sédimentation.	33

Figure II.13: montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 100 % .	34
Figure II.14 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 75 %	34
Figure II.15 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 50 %	35
Figure II.16 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 25 %	35
Figure II.17: montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 0 %	36
Figure II.18 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 100 %	37
Figure II.19 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 75 % :	37
Figure II.20: montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 50 %	38
Figure II.21 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 25 %	38
Figure II.22 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 0 %	39
Figure II.23 : le processus de fermeture des pores dû à l'expansion	39
Figure II.24 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 100 %	40

Figure II.25 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère température p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 75 % .....	40
Figure II. 26 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 50 % .....	41
Figure II.27 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 25 % . .....	41
Figure II.28 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 0 % .....	41
Figure II.29 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 100 % .....	42
Figure II.30: montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 75 % .....	42
Figure II. 31 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sue la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 50 % .....	43
Figure II.32 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 25 % .....	43
Figure II.33 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p(ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 0 % .....	43
Figure II.34 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p(ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 100 % .....	44
Figure II.35 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 75 % .....	44

Figure II.36 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p(ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 50 %: .....	45
Figure II.37 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 25 % .....	45
Figure II.38 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 0 % .....	45

### CHAPITRE III

#### La comparaison entre le poly aniline et le bioxyde de manganèse

Figure III.1 : la poly aniline .....	52
Figure III.2 : le bioxyde de manganèse .....	52

# Introduction générale

---

## **Introduction Générale**

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface [1]. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques, et optiques (électrochimique, catalytique, photochimique etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée [2], dont le but est d'expliquer clairement et simplement l'électrode modifiée par les polymères (poly aniline, bioxyde de manganèse).

L'électrode est un conducteur électronique, ou ionique captant ou libérant des électrons, ont utilisé l'électrode pour mesurer le PH-mètre de la solution. D'autre part un polymère est une substance composée de macromolécules et issue de molécules de faible masse moléculaire, il est caractérisé par le degré de polymérisation. Les types d'électrodes modifiées sont : l'électrode modifiée par un film métallique, un film de polymère, ...etc..

Le bioxyde de manganèse joue un rôle important comme dépolarisant cathodique dans les piles Leclanché [3]. C'est donc dans ce cadre que nous allons apporter notre contribution en s'intéressant dans un premier temps à l'étude et l'élaboration des électrodes modifiées par inclusion de particules de bioxyde de manganèse dans le film de poly aniline par électrodéposition des ions métalliques de manganèse dans le film polymère suivi de son électro-oxydation pour précipiter le bioxyde de manganèse et dans un deuxième temps, à la détermination des meilleures conditions expérimentales.

L'objectif de ce mémoire est de donner un aperçu sur l'électrode modifiée par les polymères et de préparer par voie électrochimique un matériau d'électrode à base de poly aniline / bioxyde de manganèse utilisé dans la fabrication des piles rechargeables.

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux : le premier chapitre est consacré à une présentation de la généralité d'une électrode modifiée par les polymères on donnera la définition d'électrode, son schéma de fonctionnement, les types et l'utilisation d'électrode. Puis les types d'électrode modifiée et l'application. Enfin la définition d'un polymère, l'historique, les classifications, les propriétés, l'application et les réactions puis en donner quelques exemples.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale des polymères. Nous avons parlé de la généralité de poly aniline, manganèse et bioxyde de manganèse, une étude le teste de force d'adhérence du film polymère avec la surface de différents bases (acier, cuivre, aluminium et verre) l'étude comprenait l'effet de (rapports aluminium et verre).

Dans le dernier chapitre, nous comparons les résultats de ce travail.

A la fine, nous résumerons les résultats de ce travaille en conclusion générale.

# **CHAPITRE I**

---

## **Généralité sur l'électrode modifiée par un polymère**

## I. Introduction :

Une électrode (également appelée : une électrode, une électrode) est un conducteur électrique qui est utilisé avec une autre pièce non métallique (comme un semi-conducteur, un électrolyte (salin ou acide) ou un vide (comme un tube au néon) pour former un circuit électrique. Ce nom remonte à Faraday, quand il a pris le mot électrode du mot grec électron, qui signifie ambre, d'où le mot électricité a été tiré, et y a ajouté le mot hodos, qui signifie chemin ou route.

## II. Définition d'électrode :

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique (ex : verre) captant ou libérant des électrons [1].

Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) et dans les électrolyses, dont le système est récepteur de courant.

On parle aussi d'électrode pour désigner des composantes de certains appareils électriques comme les lampes radio, tube à rayons X, diodes à semi-conducteur. C'est également le cas dans le soudage à l'arc électrique.

Enfin, on parle d'électrode en biologie pour désigner un dispositif conducteur permettant de capter les variations de potentiel électrique chez un organisme vivant.



Figure I.1 : Electrodes utilisées dans le soudage à l'arc

### III. Schéma fonctionnement électrode :

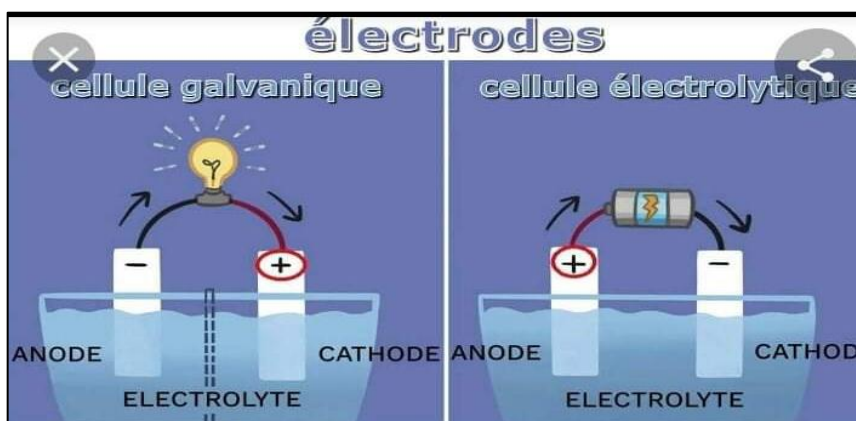


Figure I.2 : schéma fonctionnement électrode

### IV. Les types des électrodes :

Les électrodes sont classées en type (ou espèce) d'électrode :

- 1<sup>ère</sup> type : le métal en présence d'un de ses sels en solution (ex : Cu et Cu<sup>2+</sup>)
- 2<sup>ème</sup> type : le métal en présence d'un de ses sels peu solution (ex : Ag et AgCl)
- 3<sup>ème</sup> type : le métal est inerte (ex : Pt) et plonge dans une solution dont les solutés constituent un couple redox (ex : Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>)
- 4<sup>ème</sup> type : les électrodes spécifiques, qui mesurent l'activité d'un ion.

#### IV.1 Electrodes pour l'électrolyse :

Une électrolyse met en jeu deux électrodes, chacune est à un potentiel différent correspondant au couple redox mis en jeu. Une réaction d'oxydoréduction forcée (provoquée par le courant) a lieu à chaque électrode :

- L'une est le siège de la réaction de réduction, c'est la cathode (reliée au pôle - du générateur), par exemple  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ . Le potentiel de la cathode est d'autant inférieur au potentiel de Nernst que le courant qui la traverse est élevé.
- L'autre est le siège de la réaction d'oxydation, c'est l'anode (reliée au pôle+ du générateur), par exemple  $2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$  le potentiel de l'anode est d'autant supérieur au potentiel de Nernst que le courant qui la traverse est élevé.

Les réactions qui se déroulent à chaque électrode mettent en jeu des électrons. Ce ne sont pas pour autant des demi-équations mais bel et bien des réactions chimiques. C'est l'originalité des électrodes de mettre en jeu des électrons comme réactif ou comme produit.

Selon le sens de circulation conventionnel du courant, le courant continu :

- Entre dans l'électrolyseur par l'anode.
- Et sort par la cathode pour retourner au générateur.

## IV.2. Electrodes pour les piles :

Une pile électrique est formée de deux compartiments, chacun contenant une électrode. La réaction redox de la pile se déroule par moitié à chacune, qui sont le siège d'une réaction spontanée :

- L'une est siège de la réaction de réduction, c'est la cathode (pole+ de la pile).
- L'autre est le siège de la réaction d'oxydation, c'est l'anode (pole- de la pile).

On distingue plusieurs catégories d'électrodes (première catégorie, seconde catégorie)

## IV.3. Electrodes en chimie analytique :

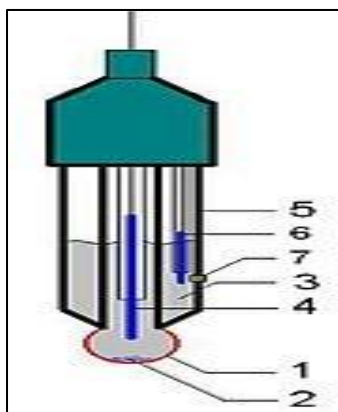


Figure I.3 : électrodes en chimie analytique

La plupart des méthodes d'analyse dans le domaine de l'électrochimie, électroanalyses, utilisent des électrodes :

❖ **Potentiomètre** : on mesure la différence de potentiel entre une électrode de mesure (dont le potentiel varie en fonction des espèces en solution) et le potentiel fixe d'une électrode de référence :

- Electrode de référence : électrode au calomel saturée ou électrode au sulfate mercurieux.
- Electrode indicatrice (ou de mesure) : électrode de platine ou d'argent.

❖ **PH-mètre** :

- Electrode de référence : électrode au calomel saturée.
- Electrode indicatrice (ou de mesure) : électrode à hydrogène électrode à quinhydrone, électrode d'antimoine et surtout électrode de verre.

❖ **Polarographie** : utilise une électrode à goutte de mercure.

❖ **Voltamètre** :

- Electrode de référence : électrode au calomel saturée ou électrode au chlorure d'argent.

- Electrode de travail : électrode au mercure aux autres métaux solides.
- Electrode auxiliaire : sert au passage du courant, en platine ou en carbone.

#### **IV.4. Electrode en biologie :**

Cette section est vide, insuffisamment détaillée à l'incomplète. Votre aide est la bienvenue ! Comment faire ?

#### **IV.5. Electrode transportes :**

Il peut être nécessaire de disposer d'électrode transparents, qui font actuellement l'Object de recherches (ex : polymère contenant des nan fils métalliques d'argent et ou de cuivre) et de nanomatériaux carbonés (nanotubes de carbone, oxyde de graphène réduit[2]).

### **V. Utilisation des électrodes :**

- Différents types d'électrodes sont utilisées telles que l'or, le platine et le cuivre.
- Une électrode est utilisée pour mesurer le PH-mètre de la solution.

Les batteries sont un appareil qui a une variété d'électrode selon le type. Maladies des batteries dans les batteries, et les batteries les batteries et les batteries au plomb l'électrode est également utilisée dans le soudage, la cathode à membrane, l'ECG, l'EEG et le défibrillateur biochimique.

### **VI. Généralités sur les électrodes modifiées :**

#### **VI.1. Introduction :**

Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [3].

#### **VI.2. Types d'électrodes modifiées :**

##### **VI.2.1 Electrodes modifiées par un film métallique :**

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposé électro-chimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de et réaction d'hydrogénation [4.5]. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface avive et que se fait par dépôt uniforme du nickel.

**VI.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère :**

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [6].

**Le premier stade électrochimique de l'électro-synthèse :** consiste à oxyder le monomère en un radical cation.

**La seconde étape :** est moins bien connue, pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations [7].

**VI.2.3 Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques :**

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisée selon deux méthodes.

**Méthode A : Réduction directe de l'électrode modifiée dans une solution de sel métallique :**

Dans cette technique, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions.

**Méthode B : Echange d'ions, puis réduction électrochimique :**

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse. Les anions s'échangent avec les contre ions initialement présents dans le film de polymère, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempt d'ions électro-actif permet de précipiter le métal dans le film de polymère. Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur. Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère.

**VI.3. Application des électrodes modifiées :**

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymère contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer par exemple :

- L'électro-catalyse.
- L'électro-analyse.
- L'électro-synthèse [8].

## VII. Définition d'un polymère :

Un polymère est une substance composée de macromolécules et issue de molécules de faible masse moléculaire [9]. un polymère est caractérisé par le degré de polymérisation. les polymères d'origine biochimique sont souvent appelés «fibres ».

Les polymères les plus connus sont :

- Les fibres naturelles :
  - Les protéines qui sont des polymères d'acides aminés.
  - Les acides nucléiques : ADN et ARN sont des polymères de nucléotides .
- Les fibres de polyholoside (glucides):
  - La cellulose : bois, papier, textiles naturels (chanvre, lin, coton)
  - Glucides complexes : amidon, glycogène, et d'autres fibres
- Les fibres protéiques : collagène, que l'on retrouve dans le cuir, la kératine que l'on retrouve dans laine, etc..
  - Les matières plastique
  - Les caoutchoucs naturels (latex) et synthétiques
  - Les colles
  - Les peintures
  - Les résines

Ils sont très utilisés pour les matrices des matériaux composites.

Ils ont les propriétés générales suivantes :

- Ce sont des matériaux «légers », ils ont une masse volumique faible (en général inférieure 1 500 Kg m<sup>-3</sup>, sont une densité par rapport à l'eau inférieure à 1,5)
- Ils sont en général souples, les polymères thermoplastiques ont un module de Young inférieur à environ 3GPa, comparé à environ 20 GPa pour les bétons, 70 GPa pour l'aluminium et 200 GPa pour l'acier
- Ils ne sont stables qu'à des températures modérées. la plupart des polymères thermoplastiques se ramollissent ou fondent à des températures comprises entre 100 °C et 250°C ; un polymère est dit «thermostable » s'il résiste à300°C durant quelques instants, la plupart des polymères se dégradent à des températures supérieures
- Ce sont des isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.
- Les propriétés sont déterminées par :

- La nature chimique des macromolécules, et en particulier des liaisons qui peuvent s'établir entre les atomes de la chaîne et des chaînes voisines ; les liaisons interatomiques peuvent être souples ou rigides, faibles ou fortes
- La «forme» de la macromolécule : il peut s'agir d'une chaîne linéaire ou courte, ou bien d'une structure ramifiée, réticulée. Les macromolécules peuvent se placer au hasard ou bien sont alignées. Elles peuvent s'imbriquer pour former des cristallites
- La formulation (nature, taux des ingrédients) : outre les macromolécules, on introduit divers constituants, plastifiant, antioxydant, durcisseur, système de vulcanisation pour un élastomère, agent anti-ozonant, ignifugent, colorant, déshydratant, agent de mise en œuvre, conducteur électrique, etc.)

Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels. Un domaine émergent se concentre désormais sur les polymères supramoléculaires formés par des liaisons non-covalentes.

Il existe une corrélation étroite entre le produit national brut (PNB) d'un pays et sa consommation de polymères. [10]

### **VIII. Historique de polymère :**

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnot au début du XIX<sup>e</sup> siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Le terme «polymère» est utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot.[11] La vulcanisation du caoutchouc en 1844 et la production de la bakélite en 1910 figurent parmi les premières applications industrielles. Mais il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Les développements industriels consécutifs de la science macromoléculaire ont été accélérés ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

## IX. Différent classes de polymères :

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

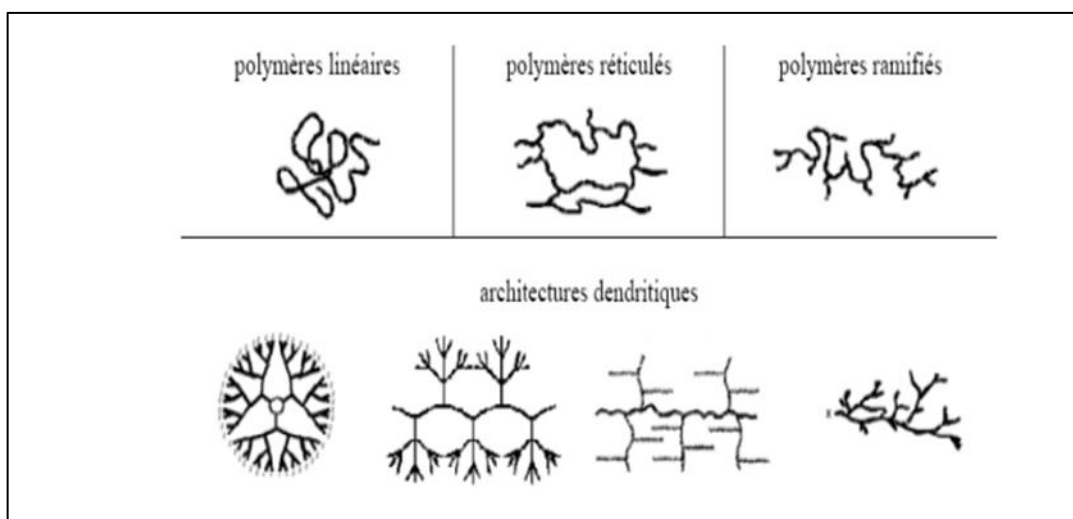
### IX.1. Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être ;

- Des polymères naturels : ce sont des composés organique formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine ...
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthyl cellulose.
- Des polymères synthétiques : ce sont les matières plastiques. Les élastomères, les fibres, les adhésifs. [12]

### IX.2. Classification selon l'architecteur : [13]

Selon Tomalia [14], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.



**Figure I.4: classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.**

- Les polymères d'architecture linéaire : sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivant », depuis de nombreuses années. ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels ).

- Les architectures ramifiées : découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.
- L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymères ». Paul Flory a étudié les premières de ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.
- Les systèmes dendritiques constituent la famille d'architecture macromoléculaire.

C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [15]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que vögtle [16] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols ») suivi par Tomalia [17] et Newkome [18].

### **IX.3. Classification selon la structure chimique :**

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

#### **IX.3.1. les homopolymères :**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à la longueur des chaînes. [19]

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

#### **IX.3.2. les copolymères :**

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

**IX.4. Classification selon le comportement thermique :**

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

**IX.4.1. les thermoplastiques :**

ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes. [20]

**IX.4.2. les thermodurcissables :**

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. [21]

**IX.4.3. les élastomères :**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [22]

**X. Propriétés des polymères :**

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

**X.1. Propriétés électriques**

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions).

Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent d'excellents isolants électriques. le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence. dépend de la polarité de la molécule. sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants. [23]

### X.2. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est – à – dire qu'ils ont une fonction mécanique. pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation. [24]

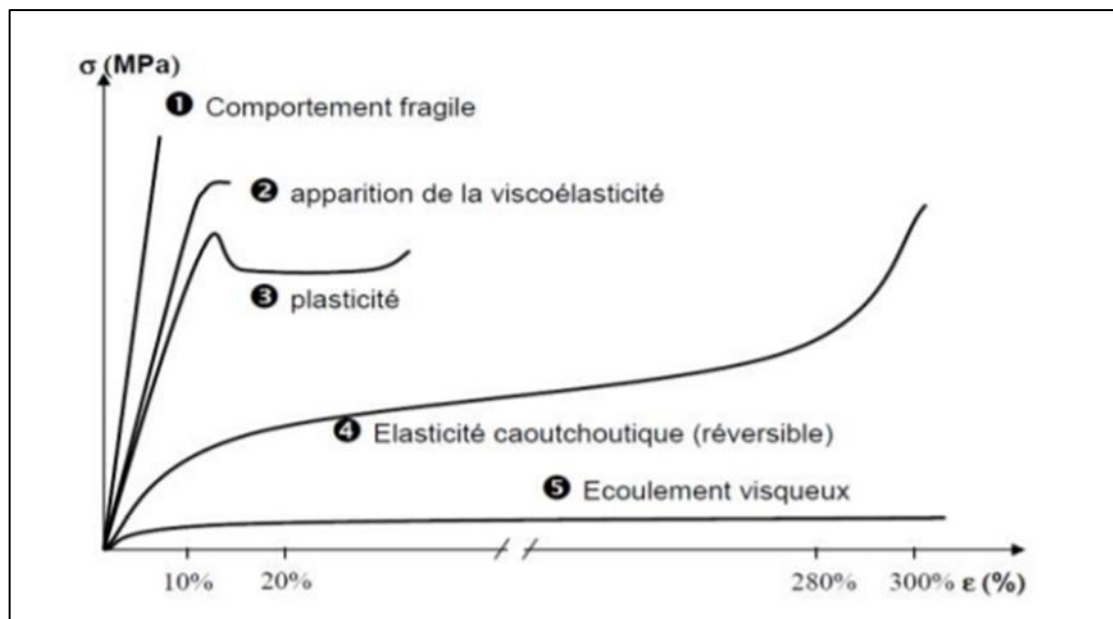
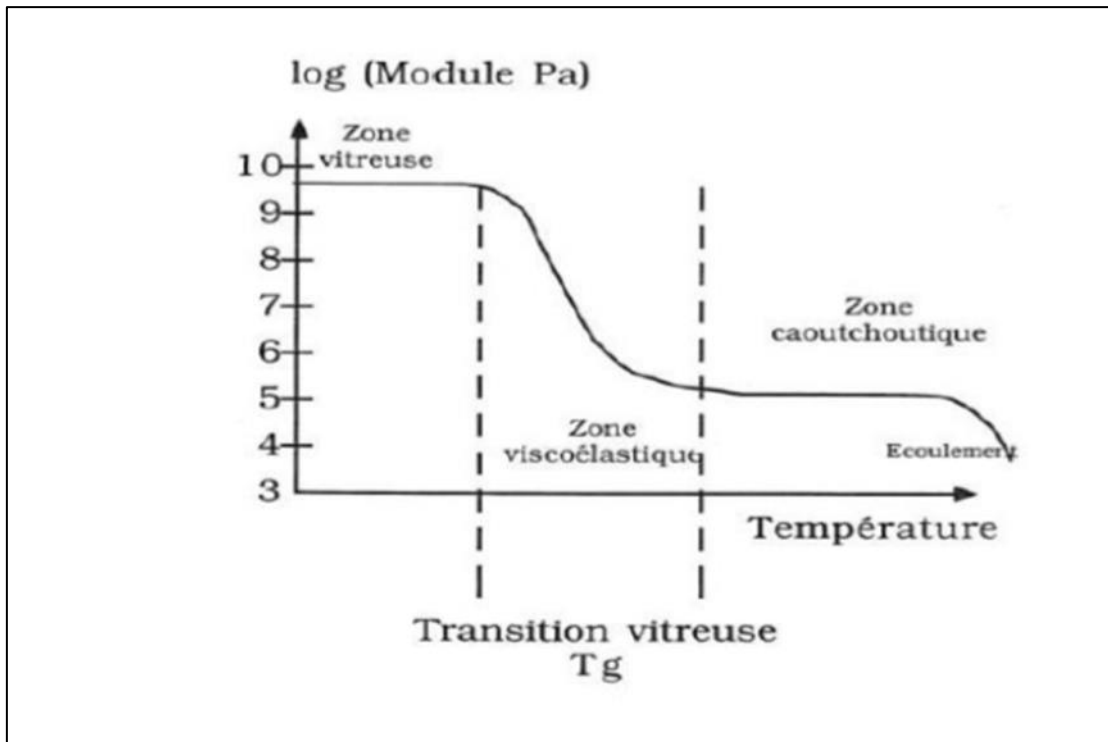


Figure I.5 : courbe schématique de traction

### X.3. Comportement thermique des polymères :

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. à basse température la plupart des polymères présentent un état vitreux, ils sont rigides. lorsque la température augmente ils passent par état vitreux : pour une plage spécifique de la température. les chaînes macromoléculaire glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit, cette plage de température est appelée température de transition vitreuse noté  $T_g$ . A une température plus élevée le polymère passe à l'état caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. A cet état les forces de van der Waals et la réticulation entre

chaîne servent de force de rappel lorsque l'on déforme les matériaux ; enfin lorsque l'on élève la température de polymère peu réticulé, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastique. [25]



**Figure I.6 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (macromolécules monodimensionnelles) [26]**

## XI. Application des polymères :

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

Les cinq familles les plus utilisées sont :

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) : pièces rigides, fibres ;
- Les polyesters saturés : cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères ; et les polyesters insaturés : films, fibres textiles, matériaux composites ;
- Les polyuréthanes (PU).

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

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

## **XII. Réaction de polymérisation**

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation ; la polycondensation et la polymérisation de chaîne .

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique. [27]

Les réactions de polymérisation permettant notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés.

## **XIII. Exemples**

### **XIII.1. Polymères naturels**

Polysaccharides : cellulose et hémicelluloses (bois, fibres végétales), amylose et amylopectine (amidon), glycogène, pullulane, chitine (cuticule d'arthropodes et paroi d'eumycètes), mannanes, galactanes, fructanes, etc..

- Glycosaminoglycanes
- Lignine (bois)
- Acides nucléiques : ADN et ARN
- Scléroprotéines : Kératines (phanères ), collagènes, élastines, conchyoline, soie, etc. .
- Polyisoprénoides (caoutchouc naturel )
- Polyhydroxyalkanoates

### **XIII.2. polymères artificiels :**

- Cellulosiques : acétate de cellulose (CA), nitrocellulose.

**XIII.3. polymères synthétiques :**

- Polyoléfines, dont les polymères de grande consommation polyéthylène (PE) et polypropylène (PP). ce dernier est un polymère de synthèse très important. [28]
- Vinyliques : polymère de grande consommation poly(chlorure de vinyle) (PVC), poly(chlorure de vinyle) surchloré (PVC-C) (chloropolymères ), etc. poly(acétate de vinyle) (PVAL); alcool polyvinylique .
- Styréniques : polymères de grande consommation ;
- Polyesters saturés : poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ; poly(téréphtalate de butylène) (PBT) ; poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) ou insaturés (UP)
- Polyamides (PA) : PA 6, PA 6-6, PA 11, PA 12, PA 4-6, etc..
- Polyuréthanes (PUR) saturés ou réticulés
- Polycarbonates (PC)
- Acryliques : poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ; polyacrylonitrile (PAN)
- Aminoplastes
- Phénoplastes
- Polyacétals : polyoxyméthylène (POM) ...
- Silicones (SI)
- Polyamides (PI)
- Halogénés
- Chlorés : poly (chlorure de vinyle) (PVC) ; poly (chlorure de vinyle surchloré (PVC-C) ; poly (chlorure de vinylidène) (PVDC)
- Fluorés : polytétrafluoroéthylène (PTFE), plus connu sous le nom de Téflon ; polyfluorure de vinyle (PVF) ; polyfluorure de vinylidène (PVDF) ; éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE) ; perfluoroalkoxy (PFA)
- Polydiméthylsiloxane (PDMS)
- Epoxydes (EP)
- Thermostables : polyétheréthercétone (PEEK) ; polymère à cristaux liquides (LCP)
- Elastomères thermoplastiques (TPE) : copolymères séquencées { } styrène – butadiène – styrène (SBS), polyuréthanes thermoplastiques (TPU), etc..
- Polymères électroactifs (PEA)

## XIV. Conclusion

un grand nombre de méthodes a été utilisé pour la préparation des électrodes modifiées. Les supports organiques utilisés dans la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés in-situ par électro-polymérisation d'un monomère.

Dans ce chapitre nous avons présenté la généralité d'électrode modifiée par polymère, nous espérons avoir montré la définition d'électrode puis nous mettons le schéma de l'électrode, en détaillons les types d'électrode, puis on donne l'utilisation d'électrode, après cela nous expliquons la généralité d'électrode modifiée et son type.

Ensuite nous avons introduit la définition d'un polymère, suivi par l'histoire, la classification d'un polymère, les applications et les réactions de polymère, puis les propriétés des polymères, et finalement nous avons donné quelques exemples pour les polymères.

### Référence :

[1] : Définition lexicographiques (archive) et étymologiques (archive) de (électrode) dans le Trésor de la langue française informatisé, sur le site du centre national de ressources textuelles et lexicales.

[2] : J. Idier, Utilisation de nanomatériaux anisotropes pour l'élaboration d'électrodes transparentes conductrices (archive), thèse de doctorat en chimie-physique, université de Bordeaux, 2016.

[3] : K. Djafour & S. Lagsier, Mémoire de Master (Etude d'électro-polymérisation de noir ériochrome T sur les électrodes), Université de Hamma Lakhdar-Oued (2015).

[4] : L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905.

[5] : A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas – Sétif, (2001).

[6] : J.P.Evan, *Adv. Electrochemical Sci.Eng.* 1 (1990) 75.

[7] : J.Heinze, *Electrochemistry* vol. 152 (1990) 1-47.

[8] : S. Smail & B. Mimoune, Mémoire de master (Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/métal), Université de Kasdi Merbah- Ouargla (2017).

[9] : voir les définitions du glossaire IUPAC : (en)«polymère [archive]», IUPAC, compendium of chemical terminology [«Gold Book »], oxford, blackwell Scientific publication, 1997, version corrigée en ligne : (2019), 2e éd (ISBN 0-9678550-9-8) et leurs

adaptions en langue française dans le JORF du 1er mars 2002 : Termes généraux de la chimie [archive] [PDF]

[10] : Jean – pierre Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, « Introduction à la science des matériaux » [archive], PPUR, 3 e éd., 1999

[11] : service de sciences des polymères, « printemps des sciences 2010 – les polymère – université libre de Bruxelles » [archive] [PDF], sur infosciences 8. ULB. AC .be, mars 2010 (consulté le 3 novembre 2015)

[12] : " polymère " Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.

[13] : F. Moingeon ; thèse de Doctorat ; option chimie ; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).

[14]: D .A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001) .

[15]: P.J. Flory. Principles of Polymer Chemistry ; Ithaca, NY : Cornell University Press, (1953).

[16]: Buhleier, E ., Wehner, W ., VÖglet, F ., Synthesis (1978), 155 .

[17]: Tomalia, D. A ., Baker, H, Dewald, J ., Hall, M, Kallos, G ., Martin, S ., Roeck, I ., Ryder, J., Smith, P ., Polym. J. (1985 ), 17, 117.

[18]: G .R. Newkome, Z .Q ? Yao, Bakre, V. K. G. Gupta. J. Org. Chem. 1985, 50, (2003 ) .

[19]:S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères ; université Pierre et Marie Curie, (2005 ) .

[20]: " différents types de matières plastiques "

[http// : cap-sciences.net/upload/differnts\\_plastique](http://cap-sciences.net/upload/differnts_plastique).

[21]: "aucun titre de diapositive "

[http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymères.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères.pp6).

[22]: M. Fontanille, P. Vairon ;Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ; (A3 040 ) .

[23]: Michel Fontanille. chimie et physico-chimie des polymères (dunod)

[24]: A .E. Woodward. Atlas of Polymer Morphology, Hanser Publishers, Munich (1989) .

[25]: B, Lotz. structure cristalline des polymères, de la maille aux structures sur orientées, Kluwer Académique Publisher, Dordrecht (2000), 351 – 385.

[26]: M. Medkour, Polymères : synthèse macromoléculaire : office des publications universitaires (année ) .

[27]: D. J. Lougnot, techniques d'utilisation des photons, chap. .5. collection Electra. dopee, Paris, 245, (1996).

[28]: À la différence des copolymères homogènes (statistique ou alternés), les polymères séquencés (polymères de transition vitreuse, identiques à celles mesurées sur les homopolymères correspondant.

# CHAPITRE 2

---

## Étude expérimentale des polymères

## I. Introduction :

L'étude de la force adhésive entre le film polymère et la base de sédimentation est l'une des propriétés mécaniques des polymères, cette technique est considérée comme l'une des propriétés importantes à connaître d'un point de vue appliqué parce qu'il détermine l'adéquation du polymère à une utilisation particulière en termes de propriétés restant constantes sans changement pendant de longues périodes de temps sans l'apparition d'aucune sorte de distorsion telle que le pelage de la membrane polymère de la base de dépôt ou le pelage du polymère et autres. La concurrence des matériaux polymères avec d'autres matériaux de construction dépend dans une large mesure de leurs propriétés mécaniques souhaitées telles que la résistance, la ténacité, la dureté, la tolérance maximale aux contraintes et d'autres propriétés [1].

La force d'adhérence des polymères dépend de nombreux facteurs liés à la structure chimique, tels que la structure du polymère et ses propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la cristallinité, la réticulation, la ramification, la copolymérisation, le type de copolymère, les charges, les plastifiants et l'orientation moléculaire. Elle dépend également de facteurs liés aux conditions d'examen, à la zone de la base soumise à des contraintes, à la qualité des solvant utilisés et à la nature des conditions environnantes telles que la température et l'humidité, en plus de la qualité des bases et leurs surfaces utilisés, ainsi que les rapports volumiques du polymère [2].

Enfin de mesurer les propriétés mécaniques des polymères, de nombreux tests et examens sont réalisés. Nous nous concentrons dans cette recherche sur les tests de force d'adhésion pour le poly aniline – combinée – alcool allylique pur dopé à l'acide HCl car ils sont importants dans l'étude des propriétés optiques et électriques. Propriétés d'une part et dans les applications électroniques d'autre part. Plus la force de cohésion du film polymère avec une très grande surface de base est importante, plus le sol de dépôt est cohérent avec le film polymère, ce qui lui confère une longue durée de vie, il est donc plus réactif et précis dans l'étude des optiques et électriques. Propriétés et dans les applications électroniques.

## II. Généralité sur poly aniline :

### II.1. Introduction :

La poly aniline est le polymère conducteur le plus étudié ces 20 dernières années par la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique. dans la famille des polymères conducteurs et semi-conducteurs organiques. la poly aniline se distingue par sa facilité de synthèse. sa stabilité vis-à-vis de l'environnement, et son dopage /

dé-dopage chimique plutôt simple. bien que les méthodes de synthèse pour produire la poly aniline soient assez simples. son mécanisme de polymérisation et la nature de son oxydation chimique sont très complexes.[3]

## II.2. Formule chimique du monomère aniline :

L'aniline est un composé organique aromatique. c'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. l'aniline est base faible. liquide à la température ambiante, c'est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. l'aniline est d'une odeur désagréable est aisément inflammable. la formule de la monomère aniline est  $C_6H_7N$ , sa masse molaire est  $M= 93,13 \text{ g/mol}$ , sa densité  $d=1,174$ , sa température de fusion  $T_f= -6,0 \text{ °C}$  et sa température d'ébullition  $T_{éb}=184,1\text{°C}$  .

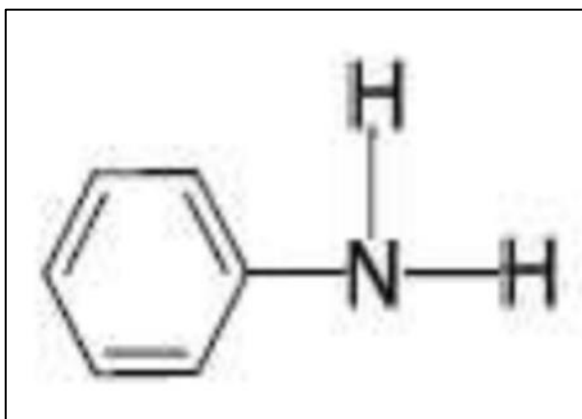


Figure II.1 : structure d'aniline [4].

Tableau 1 : propriétés chimiques de poly aniline

Série chimique	Les valeurs
Masse molaire	93.13 g/mol
Densité	1.174
Température de fusion	-6.0 °C
Température d'ébullition	184.1 °C

## II.3. Structure de la poly aniline :

La structure de la poly aniline synthétisée par voie chimique ou électrique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante :

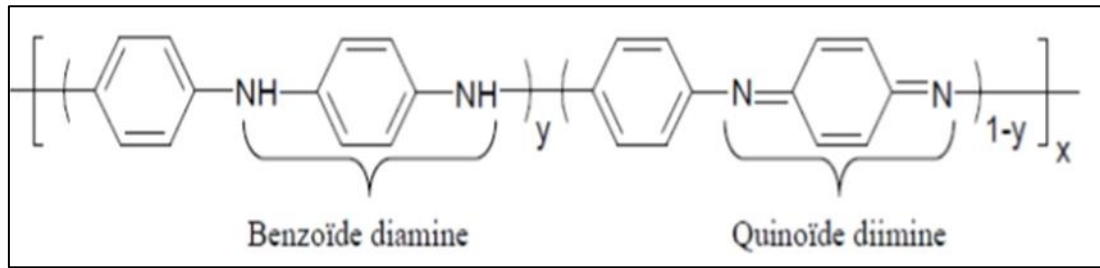


Figure II.2 : structure de la poly aniline [5].

Ou :

Y: la valeur d'oxydation .

X : degré de polymérisation.

Les principales formes de la poly aniline en fonction de la valeur d'oxydation "y" sont:

- La forme réduit,  $y=1$  : leucomémeraldine base (jaune).
- La forme semi-oxydée,  $y=0,5$  : émeraldine base (bleue) .
- La forme oxydée,  $y=0$  : pernigraniline base (violette) [6,7] .

#### II.4. Propriétés de la poly aniline :

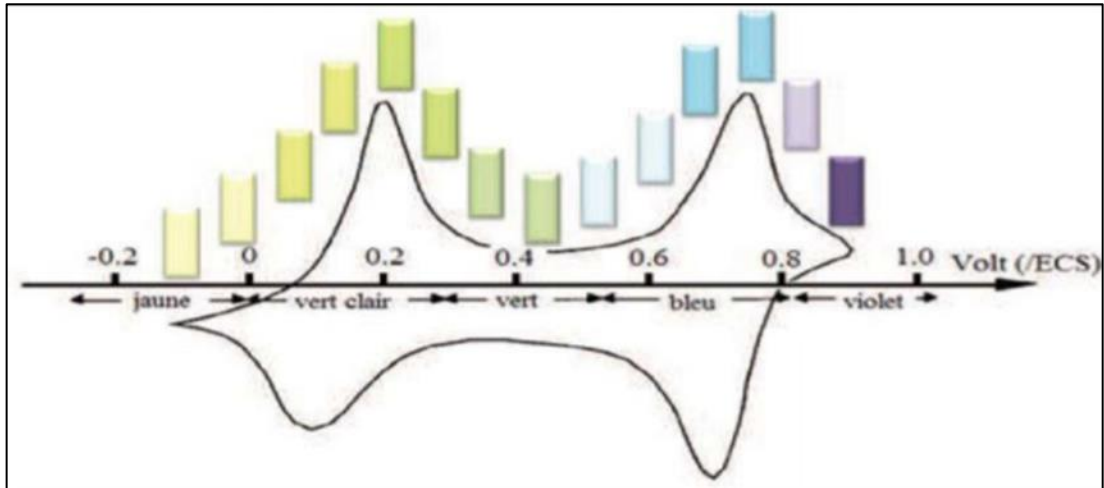
##### II.4.1. Les propriétés électriques :

Des études menées en 1985 par travers et Al [8], montraient des conductivités différentes en fonction du PH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité allant de  $5 \text{ S. cm}^{-1}$  à  $\text{PH}=0$  et de  $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $\text{PH}=6$  et ce à température  $T=300\text{K}$ . mac diamide et Al [9], mesuraient alors une conductivité qui passe de  $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  en allant des PH neutres aux PH très acides.

Aujourd'hui, les conductivités de la poly aniline celles des métaux. En effet, les films de poly aniline dopés de 200% présentent une conductivité de  $1000 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante [10].

##### ii.4.2. Les propriétés optoélectroniques :

Une des caractéristiques importantes de la poly aniline est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation et du PH, c'est-à-dire suivant de degré d'oxydation et le taux de protonation [11]. la poly aniline présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (figure.3) .



**Figure II.3** changement de la couleur d'un dépôt de la poly aniline lors d'un cycle volta métrique .

En effet il est transparent à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxyde et bleu-noir à l'état totalement oxyde [12. 13. 14. 15].

### III. Généralités sur le manganèse

#### III.1 introduction

Le manganèse de numéro atomique 25, fait partie de la colonne VIIB du tableau périodique des éléments. la configuration électronique du manganèse est  $[Ar] 3d^5 4s^2$ . les état de valence du manganèse les plus couramment rencontrés sont : +II, +III, +IV, +V et +VII [16].



**Figure II.4** : la forme de manganèse dans la nature

III.2 caractéristique physique et chimique du manganèse :

Tableau 2 : propriétés physiques du manganèse [17].

Nom, symbole, couleur	Manganèse, Mn, Blanc argenté
Etat ordinaire	Solide
Conductivité thermique	7,28 W / (m.k)
Structure cristalline	Cubique
Point de fusion	1234,9 °C
Point d'ébullition	1961,9 °C
Pression de vapeur	1mm Hg
Isotopes les plus stables	<sup>25</sup> Mn <sup>53</sup> Mn <sup>54</sup> Mn <sup>55</sup> Mn

Tableau 3 : propriétés chimiques du manganèse [18].

Série chimique	Métaux de transition
Numéro atomique	25
Masse atomique	54,938
masse volumique	7,21 à 7,44 g/cm <sup>3</sup>
Rayon atomique	140 pm
Dureté	6
Etat d'oxydation	+2, +3, +4, +6, et +7
Oxyde	Acide fort

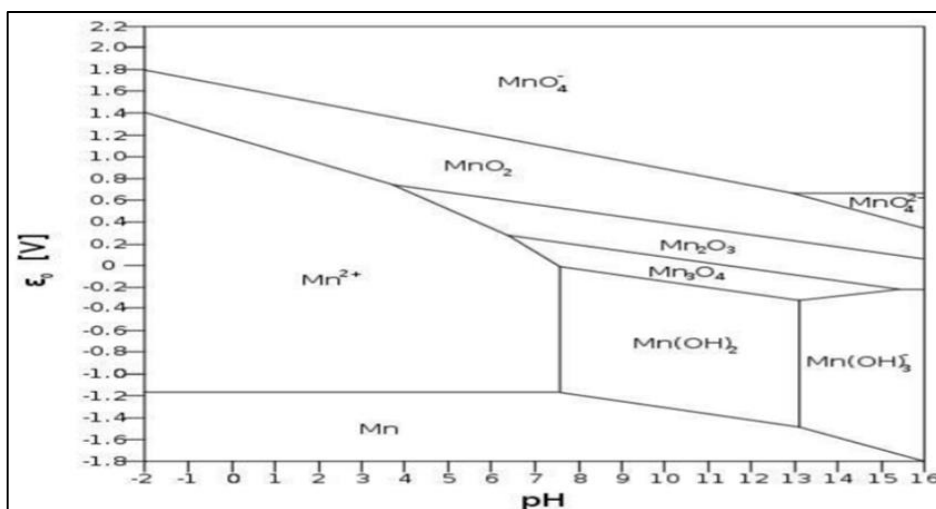


Figure II.5 : diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>

## IV. Généralité sur le bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ )

### IV.1. L'état solide du bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) :

Le bioxyde de manganèse [manganèse (+IV)] existe sous plusieurs formes cristallographiques. elles sont constituées d'empilement d'octaèdres ou chaque atome de manganèse est entouré par 6 atomes d'oxygène ( $\text{MnO}_2$ ). il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. la structure avec la plus petite taille de tunnel dite la pyrolusite ( $\beta - \text{MnO}_2$ ), est la forme la plus stable thermodynamiquement (figure II.6.a) une autre forme couramment rencontrée est la hollandite ( $\alpha - \text{MnO}_2$ ).

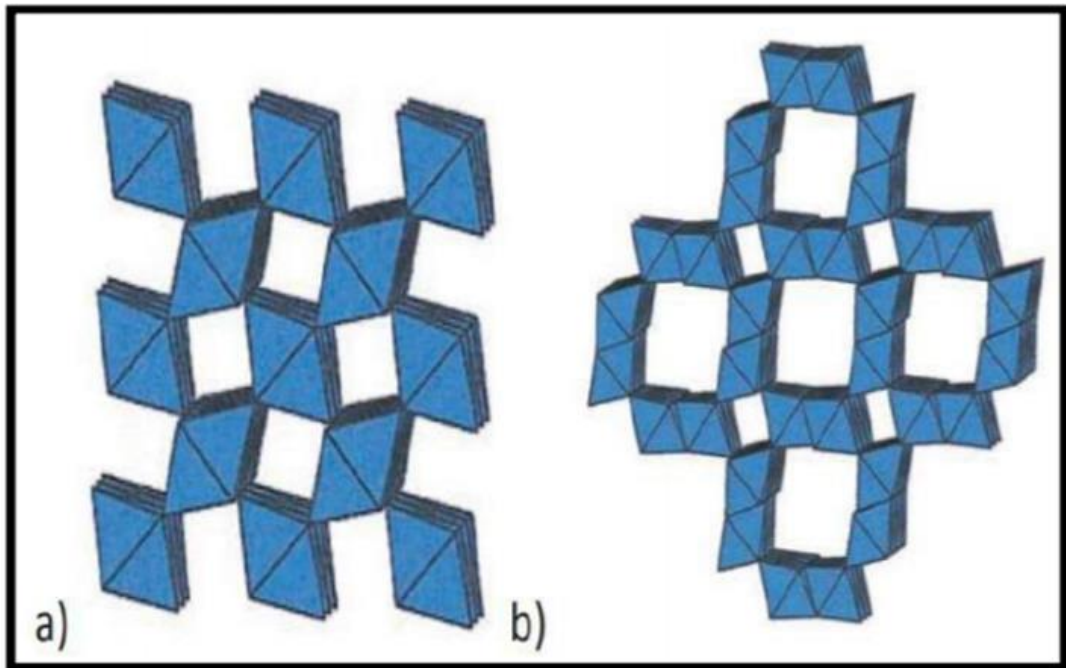


Figure II.6 : Représentation des structures cristallines

- a) La pyrolusite ( $\beta - \text{MnO}_2$ )
- b) La hollandite ( $\alpha - \text{MnO}_2$ ) [19].

### IV.2. Les propriétés du bioxyde de manganèse

#### IV.2.1. propriétés chimiques :

Les propriétés du bioxyde de manganèse résultant des fonctions chimiques qu'il possède. C'est un oxyde amphotère, il se comporte comme oxydant dans beaucoup de réactions [20] et il peut, quelque fois, agir comme réducteur [21].

**IV.2.2. Propriétés physiques :****Tableau 4 : propriétés physiques de bioxyde de manganèse [22 .23].**

Nom, symbole	Bioxyde de manganèse, MnO <sub>2</sub>
Point de fusion	1 246 °C
Point d'ébullition	2 061 °C
Energie de fusion	12,05 kJ/mol
Energie de vaporisation	226 KJ/mol
Masse moléculaire	86,94 g/mol
Densité	5,026 g/cm <sup>3</sup>

**IV.2.3. Propriétés dépolarisantes :**

On sait que le bioxyde de manganèse est employé comme dépolarisant au pôle positif de la pile Leclanché ou des piles sèches, l'électrolyte étant une solution de chlorure d'ammonium dans le premier cas, de la sciure de bois imprégnée dans cette solution dans le second cas. La valeur expérimentale de la force électromotrice de la pile est égale à 1,63 V.

**IV.2.4. Propriétés catalytiques :**

Le bioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. son pouvoir activant dépend évidemment de son mode de préparation et de son degré de pureté. un bon catalyseur, par exemple, est constitué par du bioxyde finement divisé et poreux obtenu en traitant à froid le sulfate de manganèse par l'acide nitrique. on doit à Wadsley et Walkley[24] une importante étude sur la réactivité catalytique des oxydes de manganèse [25].

**IV.2.5. Potentiel de réduction :****Tableau 5 : les différents potentiels des demi-réactions du bioxyde de manganèse [26].**

Demi-réaction	E° / V
$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,948
$\text{MnO}_{2(s)} (\text{alfa}) + 4\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,32
$\text{MnO}_2 (\text{s}) (\text{beta}) + 4\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,22
$\text{MnO}_2 (\text{s}) (\text{Gamma}) + 4\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21

**IV.2.6. Utilisation de bioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>)**

Le bioxyde de manganèse est très utilisé comme matériau d'électrode dans les piles sèches. En 1976, il a servi comme matériau d'électrode de super condensateur. L'MnO<sub>2</sub> joue le rôle de catalyseur pour la préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium. il sert aussi à la

production de permanganates comme  $\text{KMnO}_4$ . Ajoutant qu'il est largement utilisé comme oxydant en chimie organique, par exemple, pour l'oxydation des alcools allyliques [27].

## V. Parti pratique

### V.1. Préparation de poly aniline – alcool Co – allylique le polymère

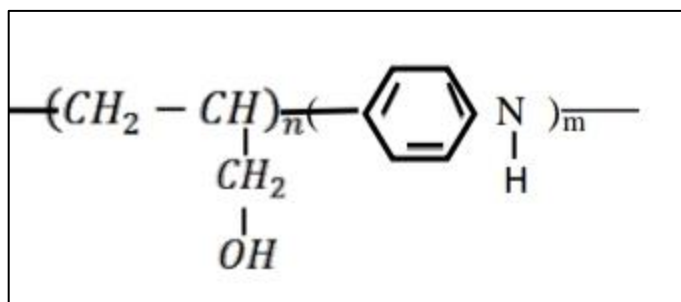
Etudié a été préparé poly (Co – aniline – alcool allylique) en utilisant la méthode chimique. En chargeant le réacteur composé d'un flacon en verre à trois fentes d'une capacité de (250 ml) et Fourni avec un thermomètre et un condenseur. Préparer les rapports volumiques pour chacune des anilines allyliques, qui sont indiqués dans le tableau suivant : et un mélangeur mécanique. L'alcool a été fabriqué.

**Tableau 6 : il montre les rapports volumiques d'aniline et d'alcool allylique**

	<b>Le rapport volumique de l'aniline%</b>	<b>Le rapport volumique de l'alcool allylique %</b>	<b>Le pourcentage d'alcool allylique dans l'aniline</b>
1	100	0	0 %
2	75	25	25 %
3	50	50	50 %
4	25	75	75 %
5	0	100	100 %

Les rapports volumiques indiqués dans le tableau (6) ont été ajoutés à l'acide HCl à une concentration de (0.1 molaire), sachant que tous les rapports de mélange étaient séparés les uns des autres et avec les mêmes quantités d'acide HCl, le mélange mécanique se poursuivant pendant (15 minutes). 7.8 g de persulfate d'ammonium ( $\text{HNSO}$ ) ont été dissous dans de l'acide HCl à une concentration de 0.1 mois sous agitation mécanique continue pendant une durée de (15 minutes). L'agent oxydant ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) a été placé dans une ampoule à décanter, les pourcentages volumiques de 75% de l'éthylène dissous dans HCl ont été ajoutés dans le ballon tri trou, puis la solution de persulfate d'ammonium a été laissés descendre sous forme de gouttes régulières dans le ballon triple contenant la solution d'aniline. La réaction a été effectuée à une température ( $0^\circ\text{C}$ ). il a été pratiquement observé au cours du processus de descente des gouttes que la couleur de la solution passait du bleu foncé au bleu verdâtre puis au noir verdâtre après 15 minutes de descente gouttes et ceci est la preuve d'une réaction chimique et de l'apparition du processus de polymérisation. Le rapport volumique de 25% de la solution d'alcool allylique a été ajouté au mélange en poursuivant le processus de descente des gouttes dans le ballon tri-fente, en poursuivant le processus de mélange mécanique et dans

les mêmes conditions de préparation. Le processus d'achèvement de la descente des gouttes a pris environ une demi-heure. Ensuite, la réaction a été laissée pendant 24 heures dans des conditions de laboratoire, tandis que le processus de mélange mécanique se poursuivait. Le polymère résultant a été filtré à l'aide d'un entonnoir Buechner relié à une pompe à vide, puis trois lavages avec de l'eau distillée, du méthanol et de l'acétone séparément pour éliminer les matières n'ayant pas réagi. De la même manière, le reste des rapports volumiques d'aniline ajoutée à l'alcool allylique (75%, 50% et 0%) ont été préparés. Quant au rapport volumique (100%), il a été préparé dans les mêmes étapes précédentes, mais à une température de réaction de (70) degrés Celsius. Le précipité a été placé dans une étuve à une température de 60°C pendant 24 heures. De cette manière, les pourcentages volumiques (100%, 75%, 50%, 25% et 0%) ont été obtenus pour la poly aniline combinée avec l'alcool allylique. La figure suivante montre la composition chimique de ce polymère.



**Figure II. 7 : structure chimique de la poly aniline associée à l'alcool allylique**

Et dans le but d'éliminer l'acide HCl des rapports volumiques préparés pour la poly aniline greffée avec de l'alcool allylique, ces rapports ont été dissous dans (25ml) de solution d'ammoniaque puis placés sur un mélangeur mécanique dans des conditions de laboratoire pendant une période de trois heures. Le mélange a été filtré à l'aide d'un filtre Buechner, puis le polymère a été lavé avec de l'eau distillée, du méthanol et de l'acétone séparément. Le polymère a été séché dans un four thermique à 60°C pendant 24 heures.

## V.2. Préparation des films polymères :

Le processus de préparation des différents films a été réalisé en dissolvant le polymère PANI-CO-AA pur et dopé à l'acide et en le déposant sur différents bases d'acier pur, de cuivre, de verre et d'aluminium pour répondre aux exigences de différentes mesures. Conditions utilisant la méthode de coulée (0.05 gm) pour le polymère pur dopé à l'acide HCl et dissous dans différents solvant (acide formique, méthanol DMSO) dissolution afin d'éliminer les parties insolubles, il a été filtré à l'aide d'un entonnoir Buechner. Ensuite, la solution de polymère a été coulée sur les différentes bases (acier pur, cuivre, verre et aluminium) les échantillons ont été laissés dans l'atmosphère du laboratoire pendant une

période (24) l'épaisseur des échantillons a été mesurée à l'aide d'un micromètre de fabrication allemande, puis le processus de traitement thermique commence à compléter le processus de solidification du polymère ou la température des modèles a été élevée à (60°C) à raison d'une demi-heure pour chacun (10°C).

## VI. Résultats et discussion

### VI.1. Résultats du test de force d'adhérence

#### VI.1.1. Effet des rapports volumiques sur la force d'adhérence du copolymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl)

Figures (8)- (11) montrent l'effet des rapports volumiques sur la force d'adhérence du copolymère (polymère P(ANI-CO-AA) P(ANI-CO-AA-HCl) dissous dans HCl) résultats des tests (Adhérence) formique et précipité sur différentes bases (acier pur, cuivre, verre et aluminium), et tous les films préparés ont une épaisseur proche de (15m) et une aire Base de sédimentation (2.83 cm<sup>2</sup>) et avec un traitement thermique de (60°C).

On remarque sur les figures que la force d'adhérence  $F$  entre la membrane polymère et les bases de dépôt augmente avec l'augmentation des rapports volumiques de l'alcool lylique, atteignant son maximum (54) Newtons dans le polymère P(ANI-CO-AA) au rapport volumique élevé (100%) pour l'alcool allylique, puis diminue pour atteindre sa valeur la plus faible (40) Newtons à 0% de concentration est due au groupement hydroxyde (OH) présent dans l'alcool lylique et une augmentation de ce pourcentage entraine une augmentation de la cohésion des molécules à la surface de la membrane, formant ainsi que des liaisons de coordination entre les membrane polymère et la surface de la base de précipitation (60°C).

L'augmentation de la force de Skinning entre le film polymère et la surface de base du polymère pur est à l'origine de l'existence du double électronique qui contribue fortement à l'augmentation de la force d'adhésion sur toutes les différentes surfaces du polymère. Le processus de dopage du polymère avec de l'acide HCl, qui est représenté sur la figure, entraine une diminution de la force de cohésion entre la membrane polymère et le plancher de sédimentation et pour toutes les concentrations indiquées sur les figures mentionnées. La matrice polymère supprime la présence du double électronique, ce qui provoque une faiblesse dans le processus (de liaison chimiques) entre la membrane polymère imprégnée d'acide et la base de précipitation (St). La diminution des forces attractives est due à la faiblesse des liaisons chimiques entre les atomes, qui sont plus faibles que les forces de Van der waals.

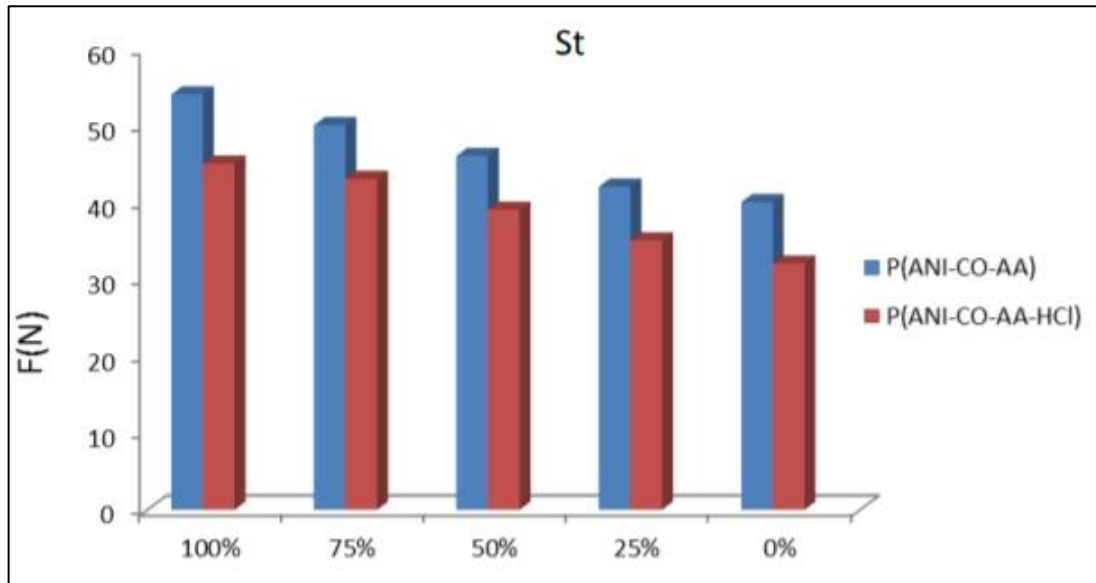


Figure II.8 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases d'acier pur dans différents rapports volumique.

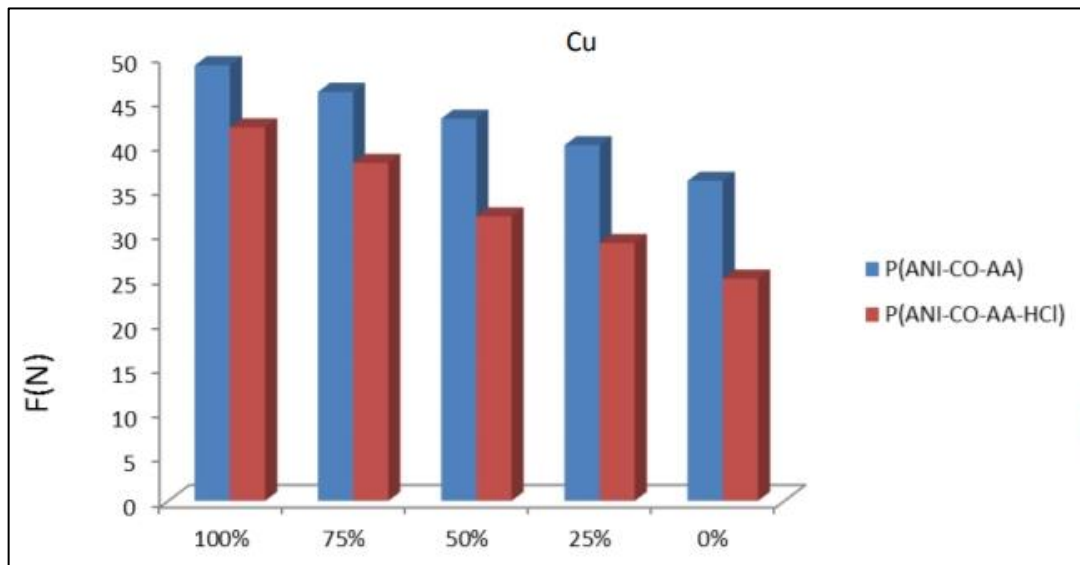


Figure II.9 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases de cuivre dans différents rapports volumique .

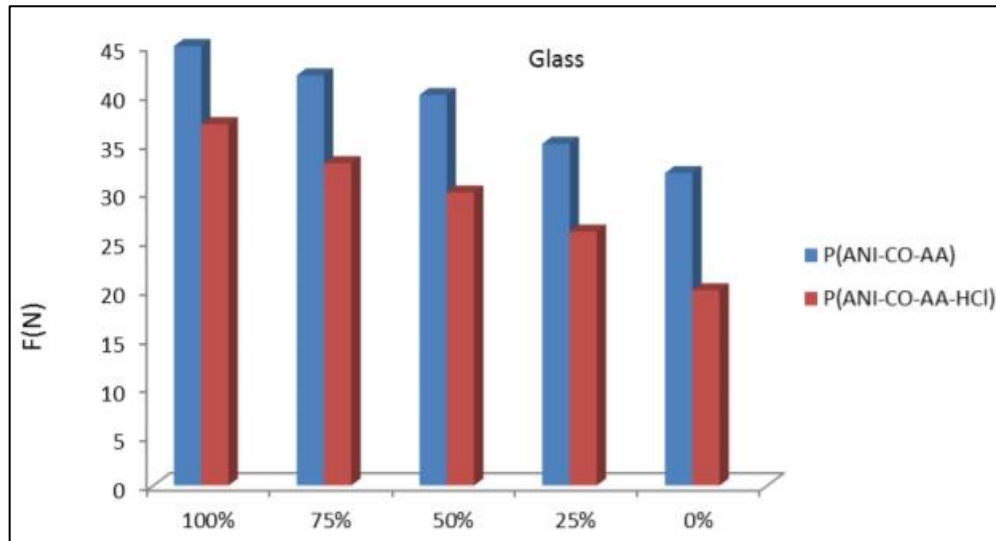


Figure II.10 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère  $p$  (ANI –CO –AA) et  $P$ ( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases de verre dans différents rapports volumique.

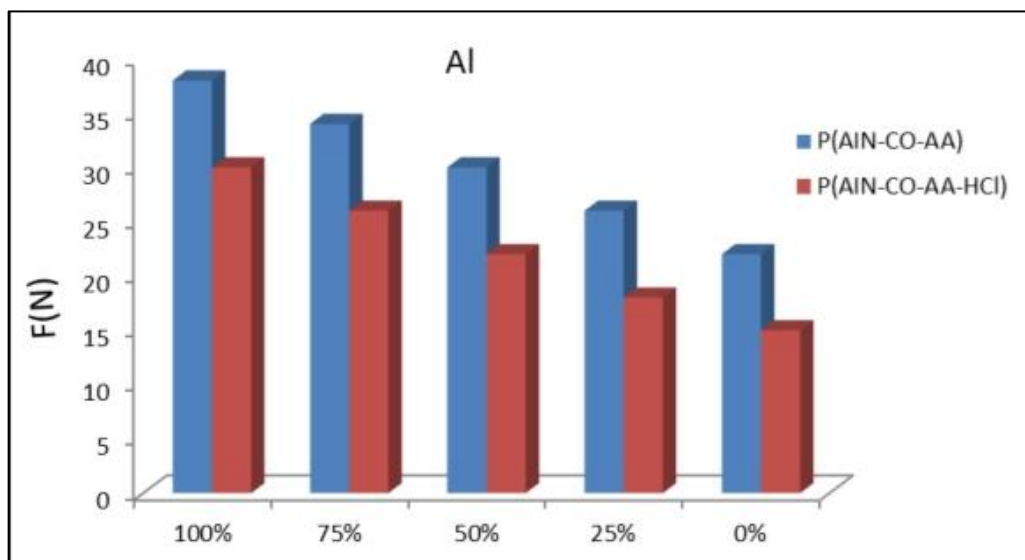
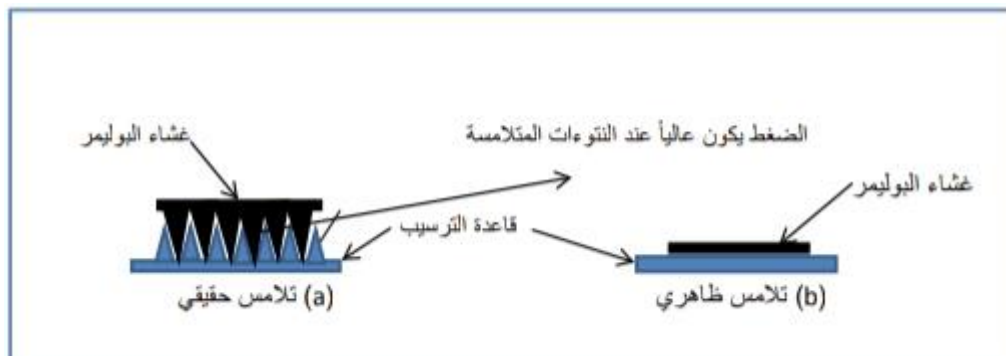


Figure II. 11 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère  $p$  (ANI –CO –AA) et  $P$ ( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique et précipités sur des bases d'aluminium dans différents rapports volumique

### VI.1.2. Effet du sol de sédimentation rus la force adhésive du polymère $P$ (ANI-CO-AA) et $P$ (ANI-CO-AA-HCl)

Les figures (13)-(17) montrent la relation entre la force adhésive  $F$  et la force de sédimentation plancher des deux polymères  $P$ (ANI-CO-AA) et  $P$ (ANI-CO-AA-HCl) dissous dans l'acide formique et à différents rapports volumétriques (100%, 75%, 50%, 25% et 0%) et pour toutes les formes, respectivement, tous les films préparés ont été étudiés sous le même conditions, avec une épaisseur d'environ ( $15\mu\text{m}$ ), une zone d'une base de dépôt ( $2.83\text{cm}^2$ ) et à

une température de température (60°C), ou l'on constate que la force d'adhérence  $F$  est à son maximum (45 ;54) Newton pour le polymère pur et dopé à l'HCl respectivement lorsque la base de précipitation est de l'acier pur au rapport volumique de 100% et diminue jusqu'à sa valeur et  $P(\text{ANI-CO-AA-HCl})$  et le minimum est de (30 ;38) Newton pour le polymère pur et dopé avec du HCl, respectivement, lorsque la base de précipitation est l'aluminium et à des rapports volumétriques de 100%. Le même comportement précédent est observé pour le reste des rapports volumétriques (75%, 50%, 25% et 0%), respectivement. Pour toutes les bases et sédimentation (Al, Glass, Cu, St, respectivement). L'adhérence dépend d'une degré élevé et élevé d'efficacité pour les surfaces propres et sans oxyde en raison de la présence d'une force d'attraction entre les atomes des deux surfaces, et parce que la distance de contact réelle est bien inférieure à la distance de contact apparente la pression  $I_t$  est élevée au sommet des saillies de contact faibles (28)(31) comme le montre la figure(12).



**Figure II.12 : radicaux de contact entre la membrane polymère et la basse de sédimentation.**

- A. vraie touche.
- B. contact virtuel.

La diminution de la force d'adhérence  $F$  dans les bases à partir de (verre, Cu, St et Al) peut être due à la nature de ces surfaces. La microstructure de la couche de revêtement après le processus de dépôt qui a été effectué et la liaison typique de la couche du revêtement de liaison avec le métal de base a un rôle important dans l'étendue de la pénétration des couches de revêtement et l'étendue de leur adhérence (30 ;80) degrés Celsius ont contribué à étendre la structure des racines de la membrane de dépôt, ce qui a contribué de manière signification et fondamentale à la pénétration de la membrane polymère à la surface des substrats susmentionnés. En regardant attentivement les figures précédentes, on constate que la force de cohésion des films polymères déposés sur les bases de t. Le cuivre est supérieur à ces films déposés sur des substrats de verre et d'aluminium en raison de la caractéristique importante

que le cuivre a distinguée du reste des autres substrats, qui est la caractéristique d'une bonne conductivité thermique de ce métal[32].

Les surfaces lisses sont peu poreuses, la matière ce sont les pores, ce qui fragilise l'extension des racines de liaison dans le plancher de sédimentation, ce qui rend difficile l'immersion des particules de polymère dans le but de former des racines fixées dans les surfaces des bases. Et le verre est le dépôt le plus poli parmi les bases utilisées, de sorte que leur adhérence à la surface de la membrane était inférieure à celle du reste des autres bases (Cu, St).

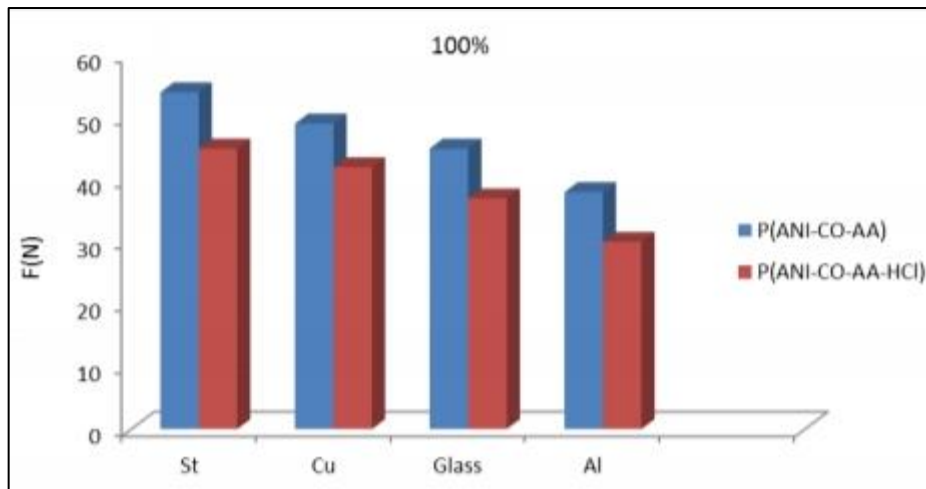


Figure II.13: montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 100 % .

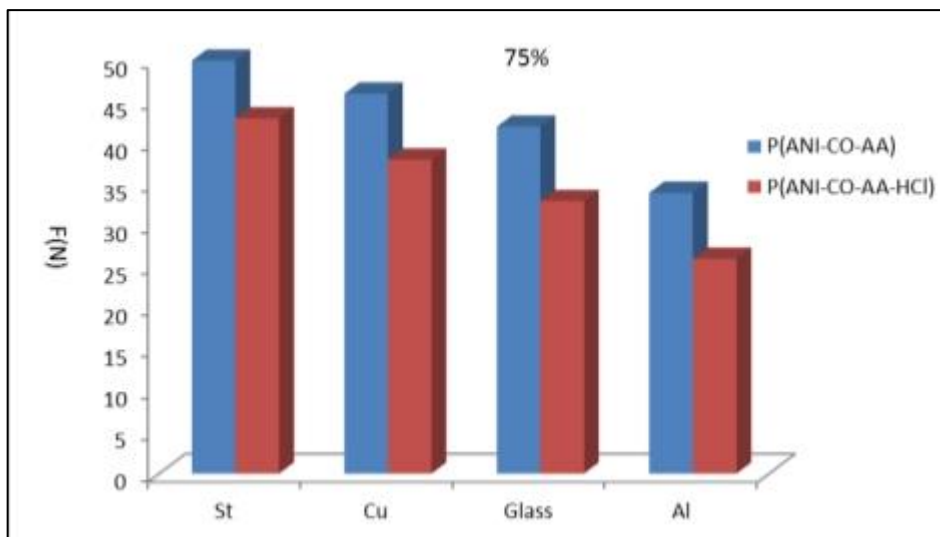


Figure II.14 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 75 %

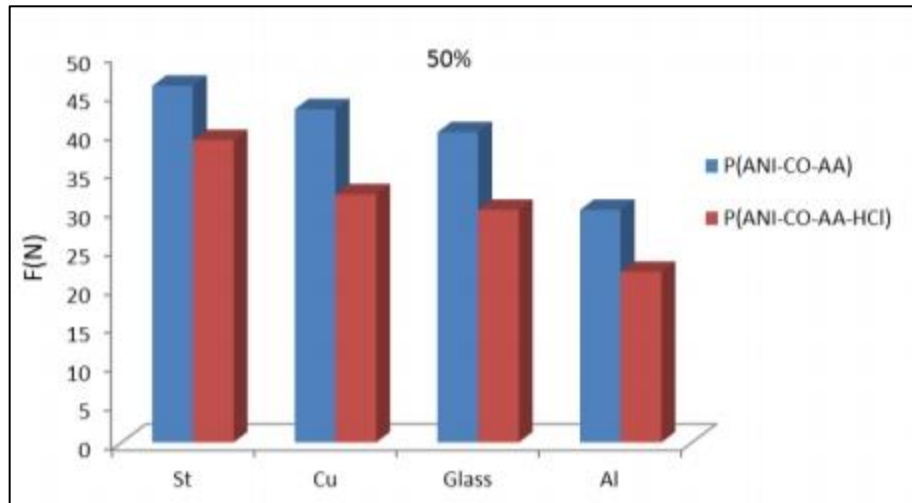


Figure II.15 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 50 %

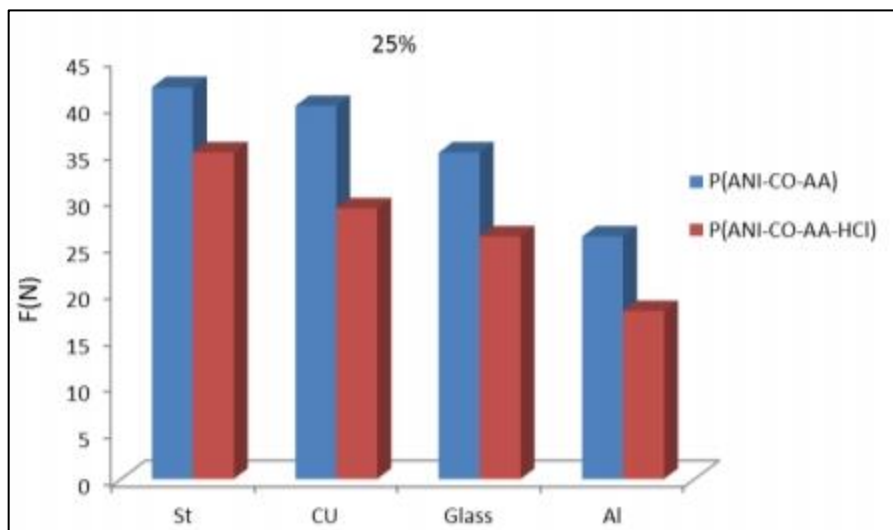
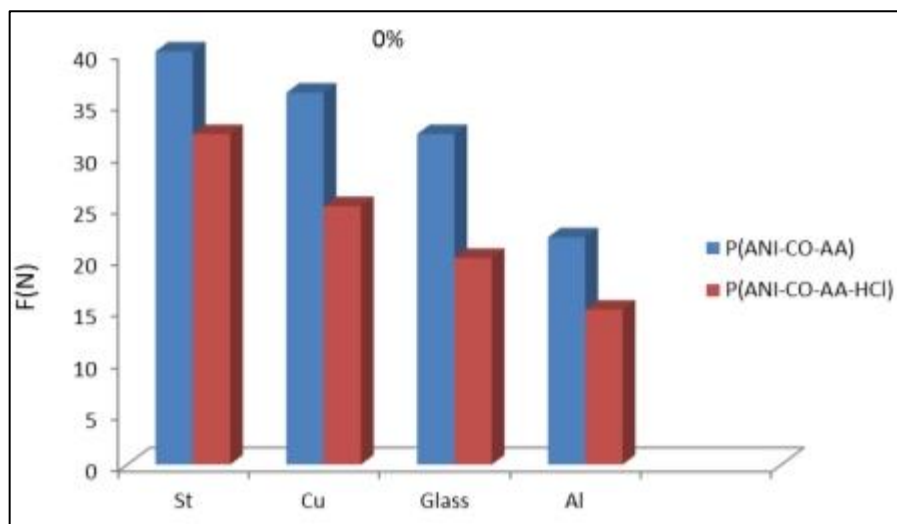


Figure II.16 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de la base de sédimentation p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 25 %

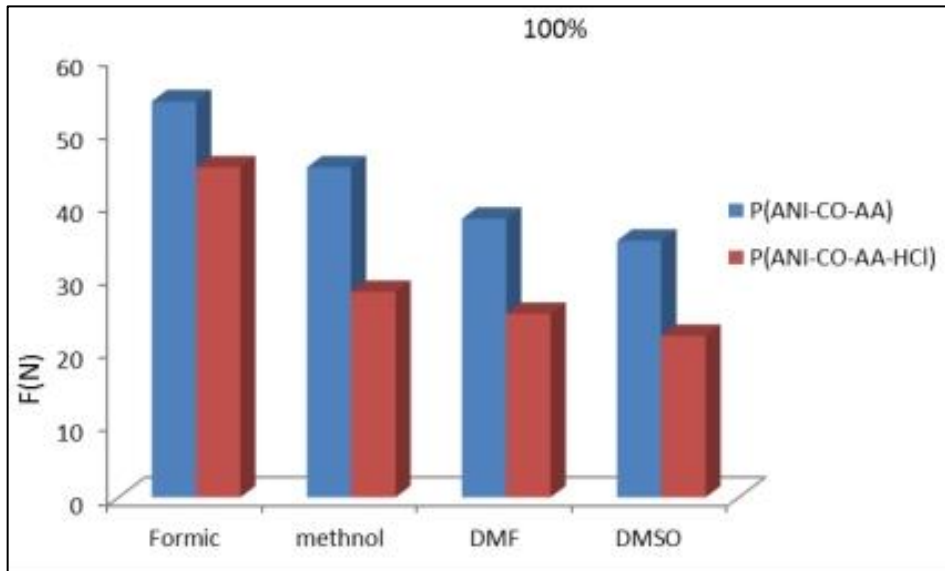


**Figure II.17:** montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère a la qualité de la base de sédimentation  $p$  (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide formique à des rapport de volume 0 %

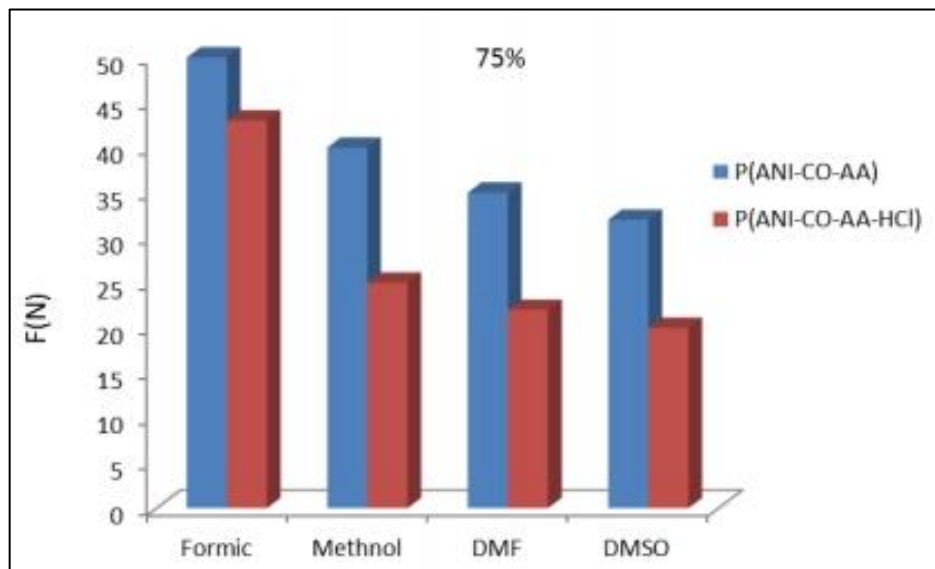
### VI.1.3. Effet du type de solvant sur la force adhésive du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl)

Figures (18)-(22) montrent l'effet des solvants sur la force adhésive  $F$  entre la membrane polymère et la base de précipitation St. Il ressort des figures mentionnées que la force d'adhérence est à sa plus grande valeur lors de la fusion du polymère-P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) avec formique acide et diminue progressivement dans le reste des autres solvants (méthanol et DMSO) respectivement, et préparé avec le même l'augmentation de la force de cohésion ou d'adhérence entre le film polymère et la surface de la base de dépôt lorsque le type de solvant est l'acide formique peut en être la raison en raison de la présence de groupes de liaison (groupes carboxyliques) dans l'acide formique qui aident à étendre les pores de la base de sédimentation St. Les groupes de liaison (carboxylate) augmentent la force de liaison entre les atomes et molécules, qui travaille sur la cohésion directe entre l'adhésif et l'adhérent selon la théorie de l'adsorption entre le solvant (hydratant) et la base la faible valeur de l'adhésion lorsque le type de solvant (méthanol) est de 6 DMF respectivement, lorsque la base de dépôt d'acier pur est St et à un rapport volumique de (100%), cela est dû à l'évaporation rapide du solvant, ce qui rend la période ou mouiller le deuxième lien, c'est-à-dire la surface de dépôt St très peu, pas assez pour renforcer l'interconnexion entre la membrane polymérique et la surface de dépôt. De type solvant DMF, la force d'adhésion diminue plus que la précédente du fait de la présence de liaisons hydrogène qui réduisent les forces attractives entre les deux liaisons, comme la force Vander Waals. La diminution du point de solubilité lors de la dissolution de polymères purs et impurs dans une solution de

DMSO affaiblit la force de cohésion des molécules entre elles d'un côté et de l'autre entre elles et la base de précipitation, ce qui entraîne une diminution de l'adhérence force comme indiqué sur les figures précitées et pour toutes les concentrations visées sur les figures. La présence de groupe (OH) dans ce solvant a contribué à diminuer les valeurs de clarté entre le film polymère et la surface de base.



**Figure II.18 :** montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 100 %.



**Figure II.19 :** montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 75 % :

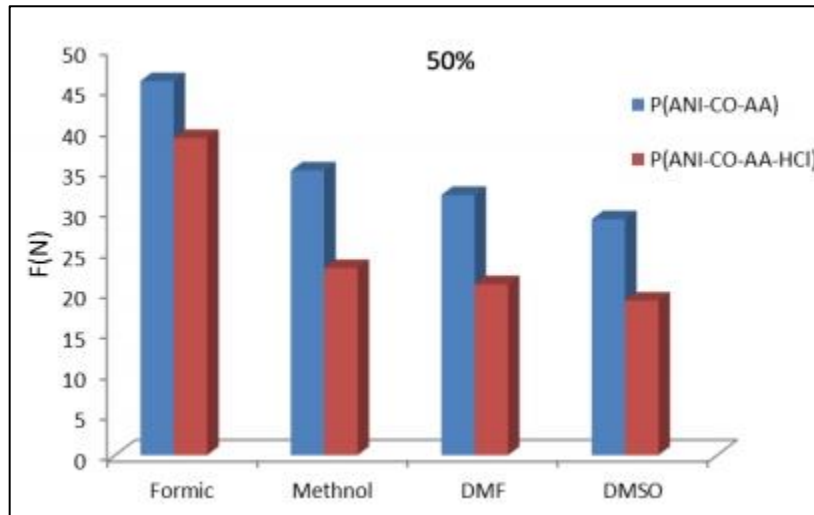


Figure II.20: montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère a la qualité de solvant p (ANI – CO – AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 50 %

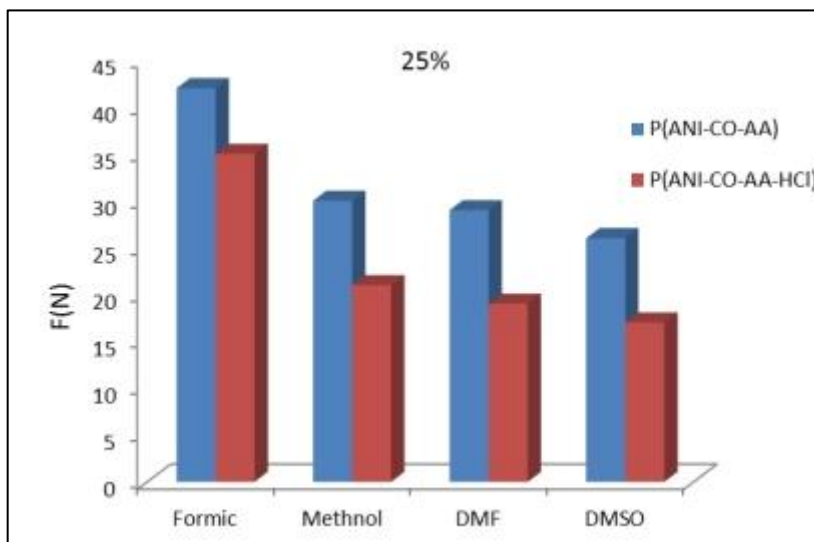


Figure II.21 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère a la qualité de solvant p (ANI – CO – AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 25 %

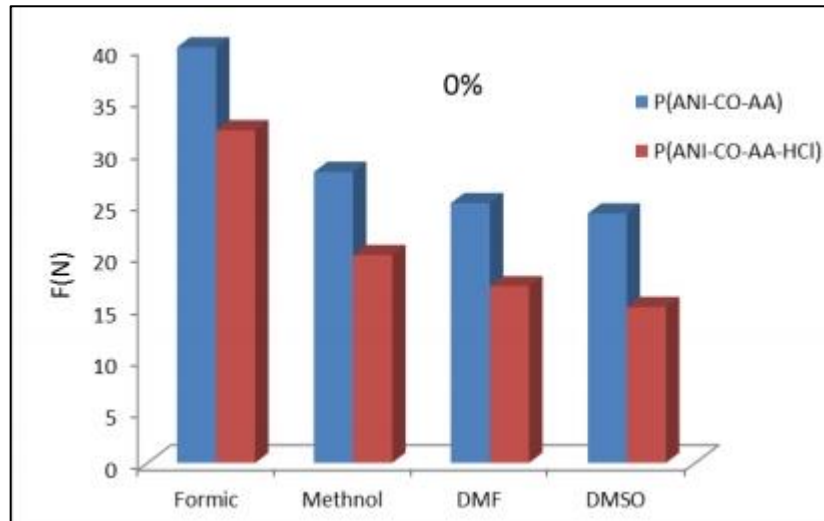


Figure II.22 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la qualité de solvant p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux sédiment dans l'acide formique à des rapport de volume 0 %

**VI.1.4 Résultats des essais pour l’effet de la température sur la force d’adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) :**

Les figures (24) –(28) montrent l’effet de la température sur la force d’adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) dissous dans de l'acide formique et précipité sur des bases d’acide pur tous les films préparés ont été réalisés dans les mêmes condition et avec une épaisseur (d=15m) environ.

Polymères purs et impurs de toutes concentrations (100%, 75%, 50%, 25% et 0%). L’augmentation de la température a un effet direct sur la solidification de la couche déposée, puis cela conduit à la fermeture des pores en raison de l’expansion des molécules vers la fermeture des pores avec l’augmentation de la température, puis cela fonctionne pour augmenter l’adhérence et la dureté [33] comme dans la figure(23).

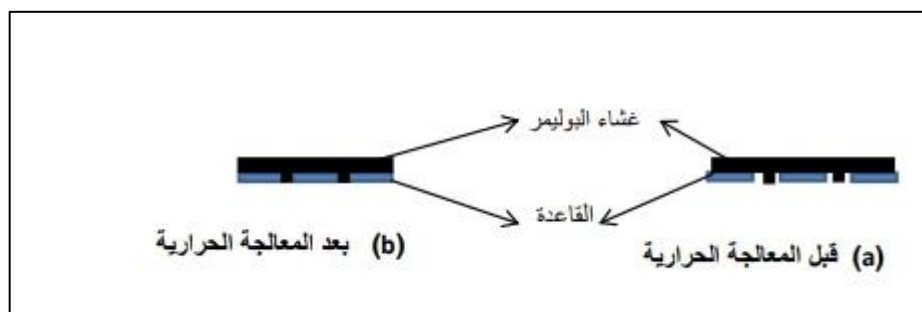


Figure II.23 : le processus de fermeture des pores dû à l'expansion

- A. Avant le traitement thermique.
- B. Après le traitement thermique.

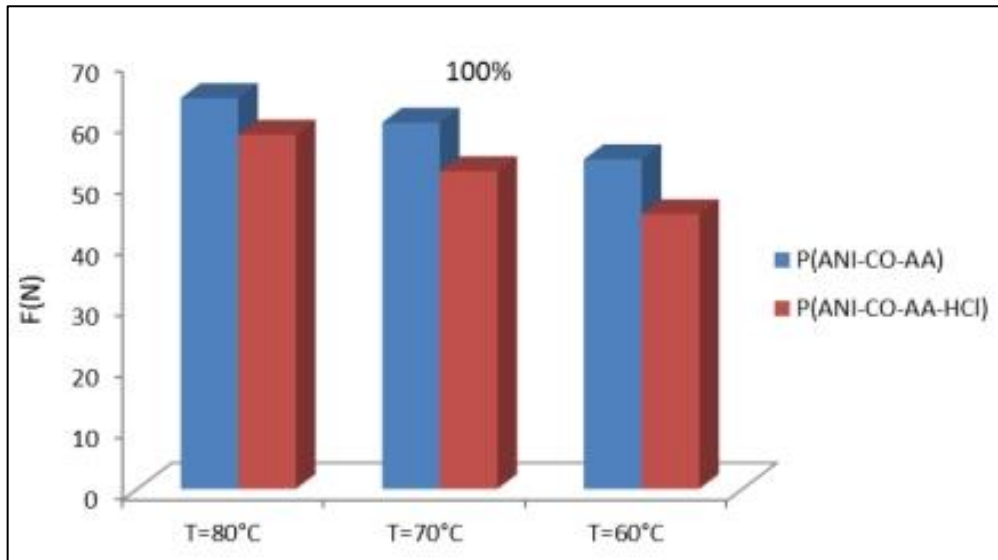


Figure II.24 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 100 %

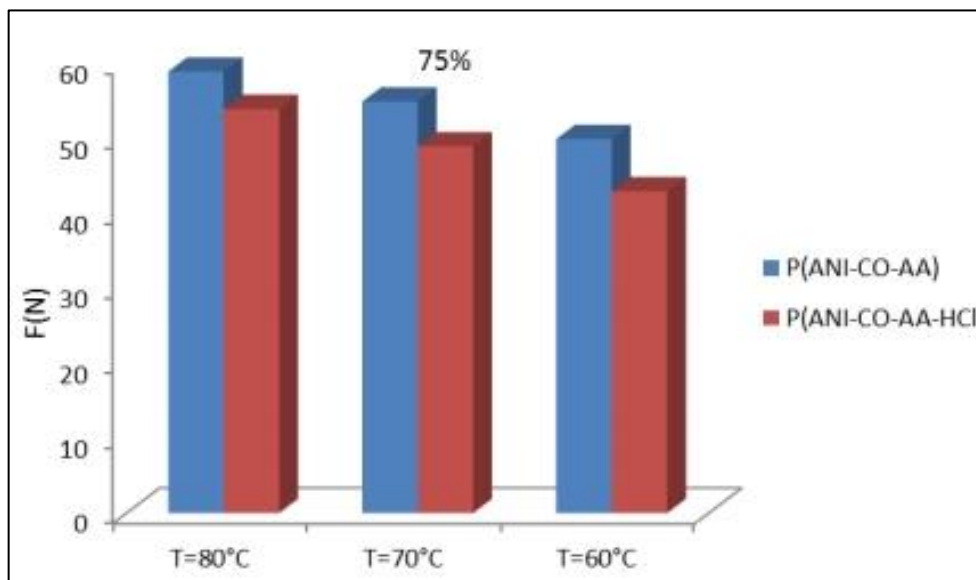


Figure II.25 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère température p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 75 %

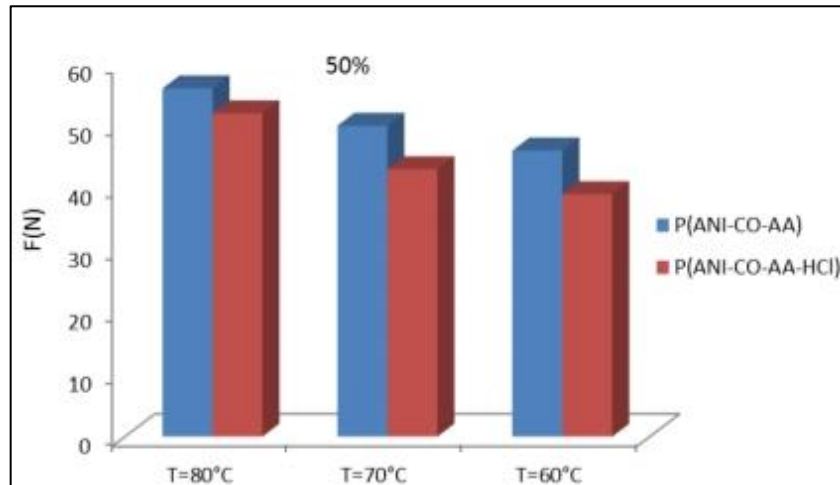


Figure II. 26 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 50 %

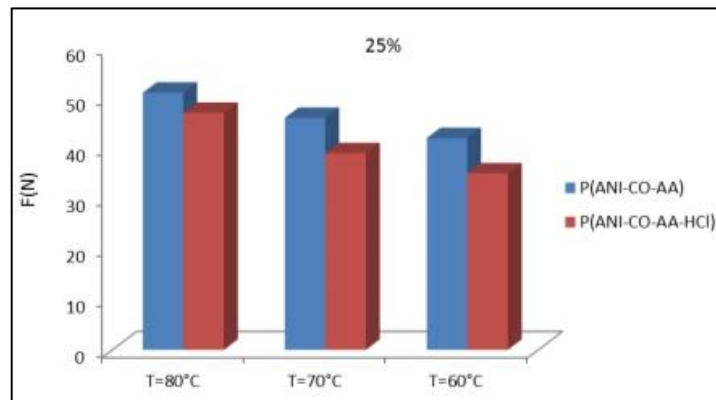


Figure II.27 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 25 %.

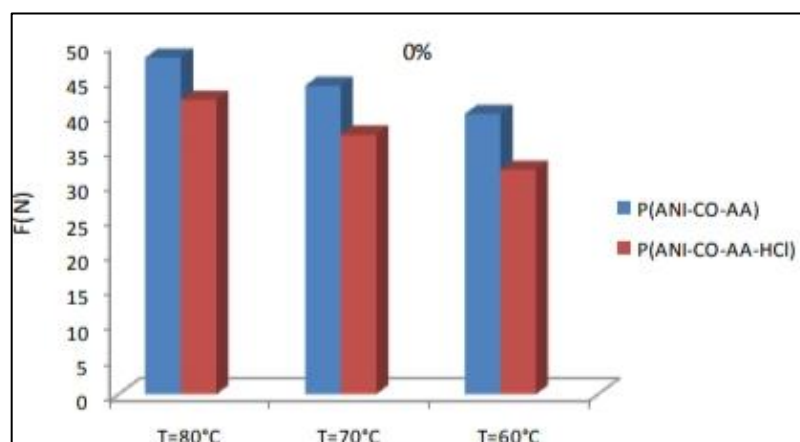


Figure II.28 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère a la température p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous avec l'acide formique et précipité sur les bases d'acier pur en volume 0 %

### VI.1.5. Les résultats du test de l'effet de la surface de la base de dépôt sur la force d'adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) :

Les figures (29)-(33) montrent l'effet de l'augmentation la surface sur la force d'adhérence  $F$  des deux polymère dissous dans l'acide formique et précipité sur des bases d'acier pur avec une augmentation de la surface de la base de dépôt,  $1.8\text{Cm}^2$  ( $2.83\text{Cm}^2$ ;  $3.14\text{Cm}^2$ ), car toutes les mesures étaient faites dans les mêmes condition pour tous les rapports volumétriques (100%, 75%, 50%, 25% et 0%). La force d'adhérence est directement proportionnelle à la surface de la base de sédimentation car l'augmentation de la surface de la base de sédimentation a pour effet de diminuer la pression appliquée sur les bases de sédimentation d'une part, et d'augmenter la surface de la sédimentation les bases augmentent de plus en plus les racines de liaison, ce qui joue un rôle important dans l'augmentation de la force d'adhérence entre la membrane et la surface de base.

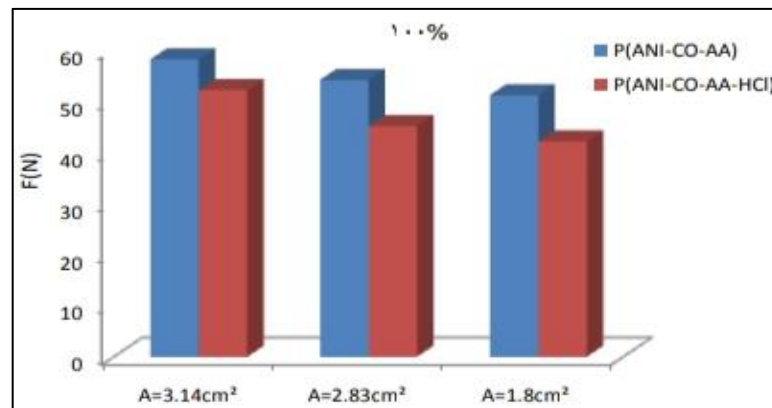


Figure II.29 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 100 %

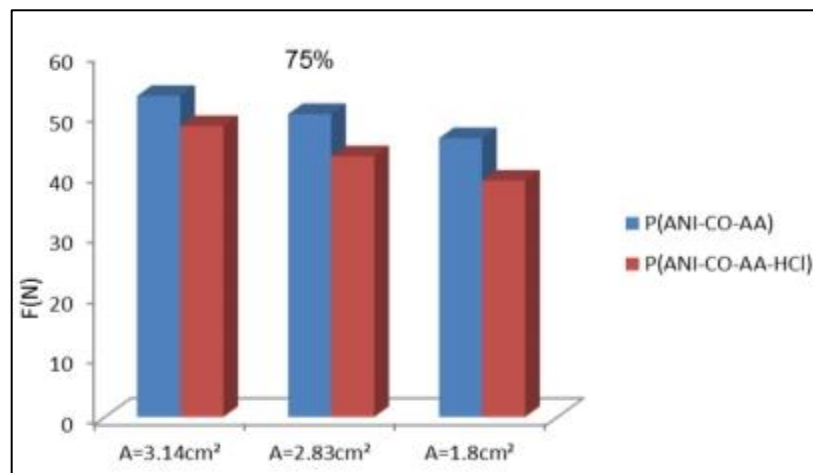


Figure II.30: montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P( ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 75 %

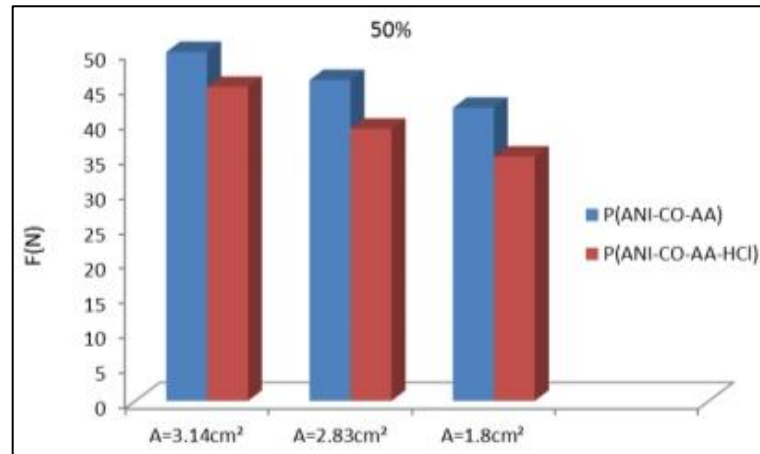


Figure II. 31 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 50 %

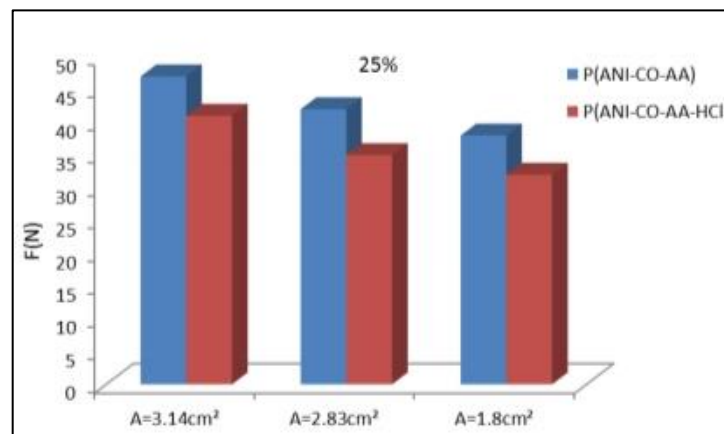


Figure II.32 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 25 %

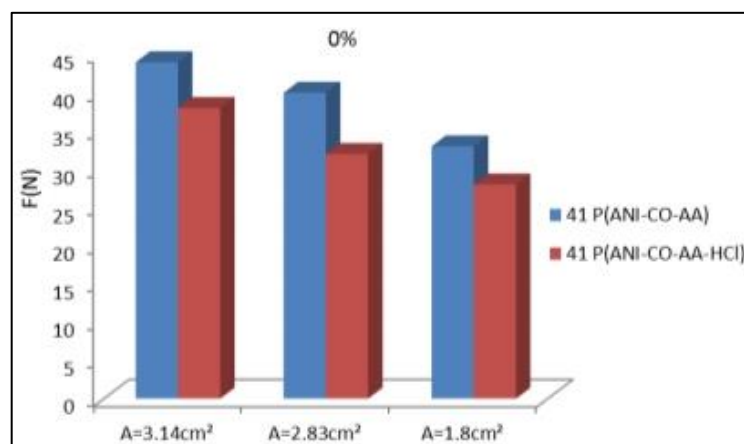


Figure II.33 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur la surface de l'acier polymère pur p(ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 0 %

### VI.1.6. Les résultats du test de l'effet de l'épaisseur du film polymère sur la force d'adhérence du polymère P(ANI-CO-AA) et P(ANI-CO-AA-HCl) :

Les figures (34)-(38) montrent l'effet de l'augmentation de l'épaisseur du film sur la force d'adhérence des polymères purs et dopés HCl et pour tous les rapports volumiques (100%, 75%, 50%, 25% et 0%) dissous dans de l'acide formique et précipités sur des bases d'acier pur, comme il ressort des figures que le épaisseur du film précipité il travaille sur la diminution des valeurs d'adhérence en augmentant (15,25,35) $\mu\text{m}$  respectivement lorsque la surface de la base de précipitation est (2.83 $\text{Cm}^2$ ) et pour tous les échantillons, et dans les mêmes conditions de humidité et température. L'augmentation de l'épaisseur signifie que les particules sont plus éloignées de la surface de la base et diminuent ensuite la force de la liaison des molécules de la couche supérieure de la membrane avec la base, ce qui rend la force d'adhérence faible.

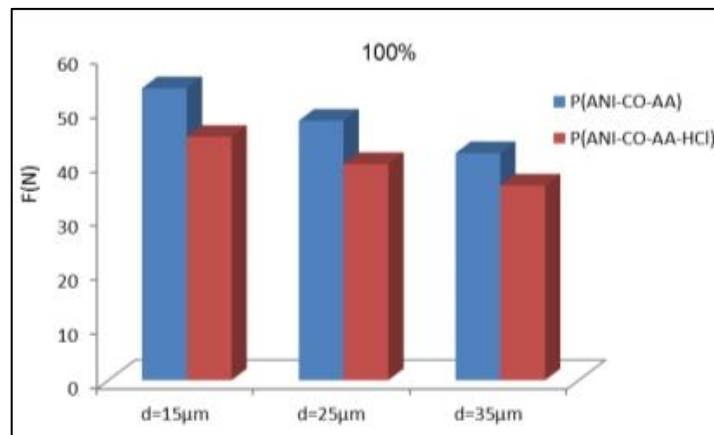


Figure II.34 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p(ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 100 %

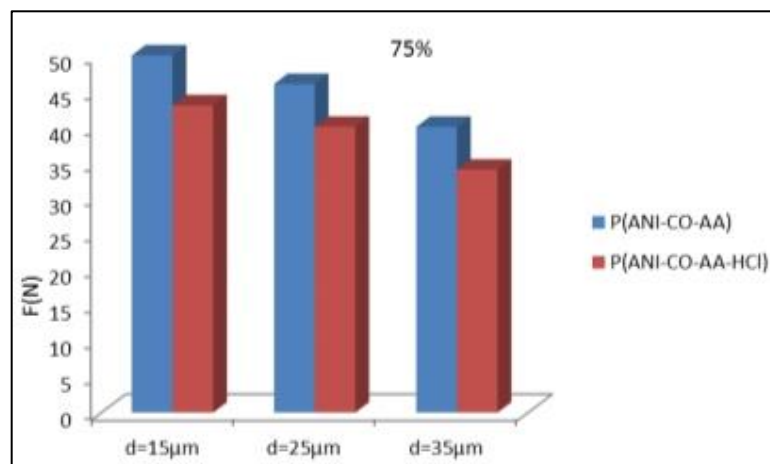


Figure II.35 : montre la dépendance de la force d'adhérence F du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère p (ANI –CO –AA) et P(ANI – CO – AA – HCL) les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 75 %

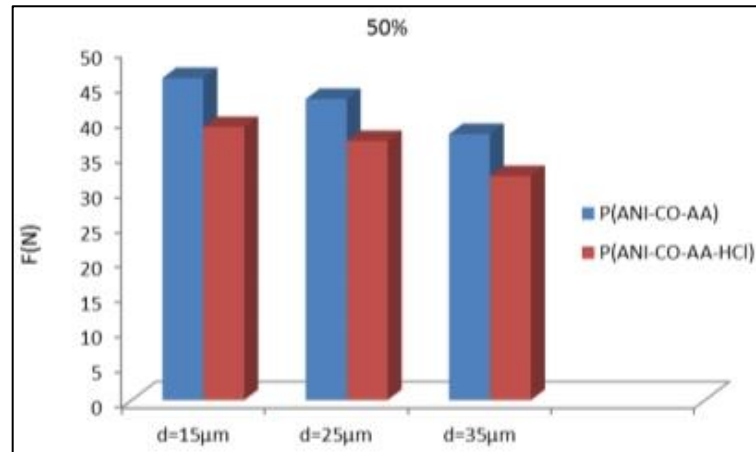


Figure II.36 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère  $p(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA})$  et  $P(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA}-\text{HCL})$  les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 50 %:

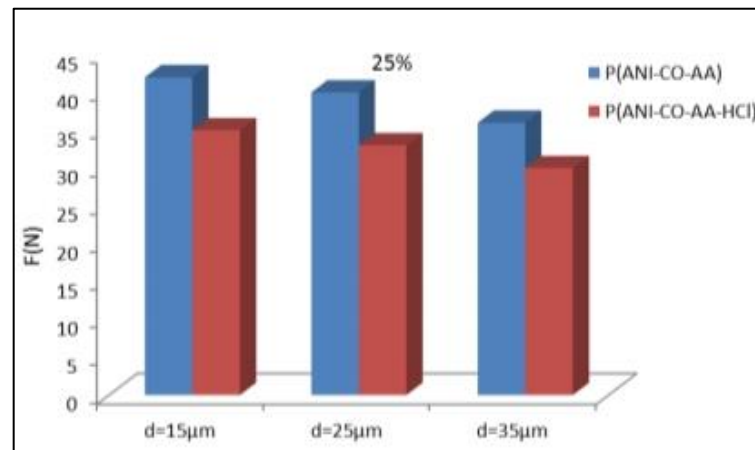


Figure II.37 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère  $p(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA})$  et  $P(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA}-\text{HCL})$  les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 25 %

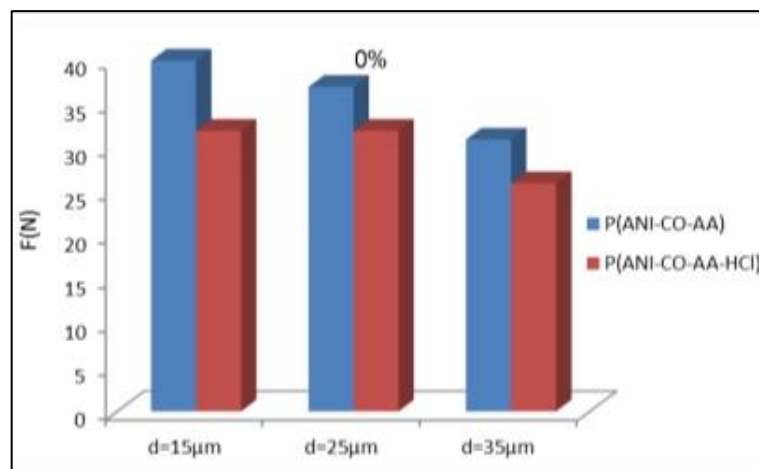


Figure II.38 : montre la dépendance de la force d'adhérence  $F$  du polymère sur l'épaisseur du film déposé sur l'acier pur du polymère  $p(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA})$  et  $P(\text{ANI}-\text{CO}-\text{AA}-\text{HCL})$  les deux dissous dans l'acide ferrique à des rapport de volume 0 %

**VII. conclusion :**

Le polymère à empreintes moléculaires à base de poly aniline spécifique aux analogues.

La poly aniline est le polymère conducteur le plus étudié ces 20 dernières années par la communauté scientifique en raison de découverte de sa haute conductivité électrique.

L'aniline est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement, l'aniline est une base faible.

L'étude actuelle vise à améliorer certaines des propriétés. La résistance mécanique du poly aniline, qui est représentante par la force d'adhérence à la surface de base en préparant poly aniline – joint – alcool nocturne. La force d'adhérence de la poly aniline est pour unité faible, en raison de faibles agrégats de liaison tels qu'un groupe (OH) et ces groupes sont présents dans l'alcool allélique et lorsqu'il est ajouté à l'aniline prend en charge ses propriétés mécanique, y compris l'adhérence en raison de la présence de la force du ventilateur.

Dans ce chapitre, nous avons étudié expérimental les polymère (poly aniline, bioxyde de manganèse), premièrement, nous avons consacré à une généralité sur le poly aniline, le manganèse et le bioxyde de manganèse.

Puis, la partie pratique, la préparation d'alcool poly aniline, préparation de films polymères.

Enfin, les résultats et discussion, nous Avon présente les résultats des tests de force d'adhérence, de l'effet des rapports volumétriques, de l'effet du plancher de sédimentation sur la force d'adhérence, de l'effet du type de solvant sur la force d'adhérence du polymère, des tests de température, des tests de l'effet de zone des précipitations, des tests de l'effet d'épaisseur de film

**référence :**

- [1] Abdul-Qader, Amjad Fawzi, (Etude de certaines propriétés électriques et mécaniques du polyéthylène basse densité contenant du noir de carbone et des antioxydants) Mémoire de maitrise présenté au Collège d'éducation / Université de Bassorah, (2001).
- [2] Abd Adam, Korkis, Kashef Al-Ghitfa, Hussein Ali, (Technologie et chimie des polymères), (1983).
- [3]. Y. hattab, thèse de doctorat « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nano composites polymères – Argiles en milieux argiles en milieux agressifs » Université Mohamed Boudiaf – Oran.
- [4]. G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane – Maguire Léon, poter, R. teasdale, conductivité électro-active Polymers (intelligent polymer systems ), Third Ed., CRC Press, Boca raton, 143 (2009 ).
- [5]. M. magnuson. j. H. Guo. S. M. butorin. A. Agui. C. sathe. j. nordgren. the electronic structure of poly aniline and doped phases studied by soft X-ray adsorption and émission spectroscopies. Journal of chimal physe, 1999, Vol .111, N°4756, pp 2
- [6]. N. D. Dominique. P. E. Fabienne, poly aniline as a new sensitive layer for gas señores. Elsevier, 2003, Vol. 475. pp2.
- [7]. F. Karoun, Mémoire de magister « Etude du comportement de la poly aniline expose aux gaz polluants », université de Ferhat Abbas – Sétif 1 (2014 ).
- [8]. J. P travers, J. chroboczek, f. devreux, f. genoud, M. nechtschein, A, Syed, E.M. geniès, c, tsintavis, mol. cryst. liq. cryst ., 121 (1985) 195 .
- [9]. A. G. Macdiarmid ; N. L. D. Somasiri ; W. R. Salaneck ; I. Lundstrom ; B. Liedberg, M. A. Hasan ; R. Erlandsson ; P. Konrasson ; springer series in solid state sciences, 63 (1985) 218.
- [10]. W. Li, M. Wan, synth, Met ., 92 (1998) 121 .
- [11]. J. L. Brédas, in proceeding of the 1991 Nobel symposium on conjugated polymers and Related Materials, edited by W. R. salaneck (oxford university, New York, 1993).
- [12]. M. C. Bernard, A. Hugot – le Goff, W. Zeng, synth. Met., 85 (1997) 1341 .
- [13] . A. Malinauskas, R. Holz, synth . Met ., 97 (1998) 31.
- [14]. J. Yano, K, Terayama, S. Yamasaki, Synth, Met ., 85 (1997) 1381.
- [15]. M. Guergouri, Thèse de doctorat « synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymère », université paris Diderot – paris 7 – (2012 ).

- [16]. S. Boudinar, thèse de doctorat « préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nano fils de Bi et de Mn – Bi par voie électrochimique », université de Tizi-Ouzou (2015 ).
- [17]. H. Erraji, thèse de doctorat « contraintes climatiques et hydrologique sur le comportement de fer et de manganèse dans le barrage S mir Tétouan Maroc », université de rabat – Maroc (2015 ).
- [18]. W. Derafa, mémoire de magister « synthèse de nouveaux complexes de base de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électro polymérisable », université de Ferhat Abbas – Sétif.
- [19]. F. Charef, mémoire magister « matériau d'électrode à base du carbone modifier par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse », université de Ferhat Abbas – Sétif (2011 ).
- [20]. B. Botiger. chem. centm ; (1880) 351.
- [21]. Berthier. Ann. Ch.. Ph. [2]. 2<sup>e</sup> 20 (1822) 187.
- [22]. R. Lide. Davide, CRC Handbook of chi Mistry and physics, CRC Bres Inc., 90 e éd. relié, 2804 p. (ISBN 978 – 1 – 420 – 09084 – 0) (2009 ).
- [23]. Dioxyde de manganèse, récupérée de Wikipédia. org / wiki / dioxyde de manganèse.
- [24]. Wadsley et walkley. Rev. pure et appal. chem. (australia ). 1 n ° 3 (1951) 203.
- [25]. M. Pourbaix, atlas d'équilibre électrochimique à 25 °, Ed. G. Villars, PARIS (1963 ).
- [26]. F. Schmit, thèse de doctorat « catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine », université de Lyon (2014 ).
- [27]. A. Bahloul, thèse de doctorat « synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composite à base de POC + MnO<sub>2</sub> comme matériaux d'électrodes modifier ». université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2014 ).
- [28] Encyclopédie de la science et de la technologie. 10 éditions.
- [29] V. B egriff. (Analyse systématique des processus d'usure) PP (1-6), (1979).
- [30] R. L. Norton, (Machine Design). Prentice Hall Inc. New Jersey, (1998).
- [31] Abbas, Aber Farouk. Ahmed, Sahara Hussein, (Etude des propriétés thermiques d'un matériau d'accumulation à base polymère renforcée de particules de cuivre) Journal of Engineering and Technology, Volume (28), Numéro (18), (2010).
- [32] Rashid, Maytham Hussein, Shannon, Mohammed Al-Hade. Hussein, Hani Mahmoud (Préparation et caractérisation des revêtements de carbone précipité thermique par (CVD)). Université de Babylone/ collège d'éducation de base/ Département des sciences générales / Physique. Accepté pour l'édition, (2011).

# CHAPITRE III

---

**La comparaison entre le poly  
aniline et le bioxyde de manganèse**

## I. la comparaison :

A partir de ce qui précède, et à travers ce que nous avons vu dans le deuxième chapitre, nous comparons les éléments étudiés, qui sont la poly aniline, le manganèse et le bioxyde de manganèse. Ou nous avons étudié les propriétés physiques et chimiques de chacun d'eux.

Concernant les propriétés chimiques du poly aniline, la masse molaire est 93.13 g/mol est augmenté, la densité est 1.174, la température de diffusion est déterminée à  $-6.0^{\circ}\text{C}$ , et la température d'ébullition  $184.1^{\circ}\text{C}$  est augmentée.

- La point de diffusion de bioxyde de manganèse est  $1246^{\circ}\text{C}$  et la point de diffusion de manganèse est  $1234.9^{\circ}\text{C}$  :
  - Donc la point de diffusion de bioxyde de manganèse est supérieur au point de diffusion de manganèse.
- La point d'ébullition de bioxyde de manganèse est  $2061^{\circ}\text{C}$  et le manganèse est  $1961.9^{\circ}\text{C}$  :
  - Donc la point d'ébullition de bioxyde de manganèse est supérieur au point d'ébullition de manganèse.

Grâce à cette comparaison, nous concluons que l'élément de bioxyde de manganèse est le plus fort que le manganèse.

Ensuite, nous avons étudié le test de force d'adhérence du film polymère avec la surface de différentes bases (acier, cuivre, aluminium et verre) l'étude comprenait l'effet de (rapports volumiques, type de précurseur, type de base, température, zone de dépôt et épaisseur de film) sur la force d'adhérence.

Il a été graphiquement observé que le meilleur film possède une force d'adhérence élevée lorsque le polymère est dissous avec de l'acide formique et déposé sur des bases en acier pur, et pour les polymères purs et dopés au HCL, il a été observé que la force d'adhérence augmentait avec l'augmentation du rapport volumique de l'alcool Laliq, il a également été constaté que la force d'adhérence des aliments à la surface de la base de sédimentation augmente avec l'augmentation à la fois de la température et de la surface de la base de sédimentation, mais qu'elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film tous les purs et acides polymères imprégnés HCL .

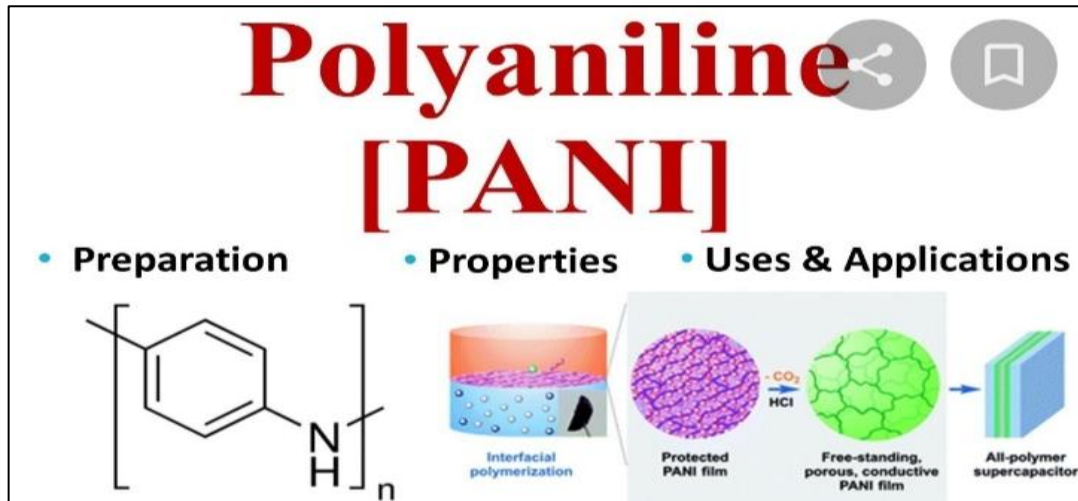


Figure III.1 : la poly aniline



Figure III.2 : le bioxyde de manganèse

## II. Conclusion :

1. Il est facile de préparer du poly (aniline – combiné – alcool – allylique) en utilisant la méthode chimique.
2. L'impureté HCl a été éliminée du polymère en dissolvant le polymère avec une solution d'ammoniaque.
3. Préparation de film polymères sur différentes bases (Verre, AL, Cu, St) et avec différents solvants.
4. Les résultats ont montré que le polymère (P(ANI-CO-AA) a une plus grande force d'adhérence que le polymère imprégné d'acide HCl.
5. Augmenter la force d'adhérence des films préparés en augmentant les concentrations d'alcool allylique.

6. Il a été pratiquement observé que l'acide formique agit pour augmenter la force d'adhérence pour toutes les concentrations et que les solvants sont en réponse à la force d'adhérence.
7. L'augmentation de la température permet de fermer les racines de polymère s'étendant à l'intérieur de la surface de sédimentation et augmente ainsi la force de liaison de la membrane à la base du dépôt.
8. En augmentant la surface de la base de sédimentation, la force d'adhérence augmente tandis que diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane.

# Conclusion générale

---

## **Conclusion générale**

Cette étude nous a permis de préparer une électrode modifiée par un film de poly aniline et contenant des microparticules de bioxyde de manganèse.

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique captant ou libérant des électrons. Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) et dans électrolyses, dont le système est récepteur de courant.

Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrode modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

Un grand nombre de méthodes a été utilisé pour la préparation des électrodes modifiées. Les supports organiques utilisés dans la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formes in-situ par électro polymérisation d'un monomère.

Le dépôt des films de poly aniline à la surface de l'électrode est réalisé par l'oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux. L'électrode-polymérisation de la monomère aniline est effectué par son oxydation sur une électrode dans une solution aqueuse. Le paramètre influent sur l'électro-polymérisation de la monomère aniline dans l'électrode est le potentiel imposé.

La présence du manganèse incorporé est confirmée par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltamètre cyclique. L'oxydation du manganèse incorporé nous permet de synthétiser et de précipiter le bioxyde de manganèse électrolytique dans le film de polymère.

La nouvelle structure poly aniline/bioxyde de manganèse est une étude à poursuivre. Elle offre plusieurs possibilités d'application dans le domaine de l'électro-analyse en particulier les piles rechargeables ainsi que dans d'autres domaines comme l'électro-synthèse et l'électro-catalyse.

Enfin, à travers ce nous avons vu du deuxième chapitre, nous comparons les éléments étudiés, qui sont la poly aniline, le manganèse et le bioxyde de manganèse. Ou nous avons étudié les propriétés physiques et chimiques de chacun d'eux.

## Résumé

Ce travail consiste à la réalisation d'une électrode modifiée par un film poly aniline suivi d'une incorporation du bioxyde de manganèse dans le film.

L'oxydation électrochimique de l'électrode modifier par un polymère en milieu aqueuse permettra de déposer le bioxyde de manganèse sous forme de particules de très petites tailles dans le film de polymère.

**Mots-clés :** Polymère conducteurs, électrodes modifiées, bioxyde de manganèse.

### ملخص:

هذا العمل يحتوي على كيفية تحضير قطب معدل بواسطة فيلم من البوليمر انبليين، ومن ثم دمج ثاني اكسيد المنغنيز مع الفيلم.

الاكسدة الكهروكيميائية لتعديل القطب الكهربائي في المحلول المائي يسمح لنا بترسيب ثاني اكسيد المنغنيز على شكل جزيئات جد صغيرة داخل الفيلم البوليمير.

**الكلمات المفتاحية:** قطب كهربائي, تعديل الاقطاب , ثاني اكسيد المنغنيز.