

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR –ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2014

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

THÈSE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat**

**Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur
pour la protection des conduites en acier au
carbone contre la corrosion :
Application aux circuits de refroidissement**

Option :
Génie Chimique

Par
BRINIS Hassene

(Ingénieur d'état en Génie Chimique, Magister en Génie Chimique)

Directeur de Thèse : Samar Mohamed El Hadi Professeur Université d'Annaba

Devant le jury

Président :	Oualid Hamdaoui	Professeur	Université d'Annaba
Examineurs :	Ahmed Derradji	Professeur	Université d'Annaba
	Abed Mohamed Affoune	Professeur	Université de Guelma
	Med Salah Medjram	Professeur	Université de Skikda
	Hocine Ali-Khodja	Professeur	Université de Constantine 1

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de thèse, Professeur Samar Mohamaed El Hadi, qui m'a donné l'occasion de travailler sur un sujet faisant partie du domaine du génie chimique. Je vous remercie sincèrement de m'avoir fait profiter de vos connaissances et expériences dans ce domaine, et pour la confiance que vous m'avez témoignée tout au long de cette thèse de doctorat. Je vous remercie de m'avoir donné la possibilité de développer des connaissances dans ce domaine émergent, et ce, en toute liberté. Vous avez su faire ressortir mes forces et développer mes capacités. Merci sincèrement.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux nombreuses personnes de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP) école de Boumerdès qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail en particulier: Dr. Mme Dalila Si Salah pour son aide et ses précieux conseils pour la synthèse de la polyaniline, MSc. Mme Hassina Zendaoui pour son aide et les nombreuses discussions relatives à la caractérisation de la polyaniline avec plusieurs techniques spectrales, et MSc. Ali Benakli pour la mise en dispersion de la polyaniline dans un milieu aqueux et l'étude de la stabilité de cette émulsion.

Je remercie également le Dr. Mohamed Mekki Daouadji et Dr. Mme Dalila Si Salah pour son aide au sein du laboratoire de corrosion et qui m'a fait bénéficier de ses larges connaissances dans le domaine de la corrosion et de m'avoir aidé au test de l'impédance sur la polyaniline en dispersion comme inhibiteur de corrosion.

J'adresse mes remerciements à Mr George Woo (spécialiste de la stimulation) de la compagnie BJ Services à Houston (USA). Je vous remercie pour les nombreuses discussions et interprétations concernant l'utilisation des tensio-actifs pour la dispersion et de m'avoir introduit dans les différents laboratoires de la compagnie BJS spécialement les laboratoires d'analyses d'eau, développement de produits chimiques, solide analyse par plusieurs techniques (MET, SEM / EDS, ESEM, la diffraction des rayons X et fluorescence des rayons X), laboratoire de corrosion et plusieurs d'autres laboratoires. Je vous remercie pour les nombreuses discussions et

interprétations concernant ce travail. Je vous remercie sincèrement d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, et de m'avoir donné l'occasion de poser mes questions et exprimer mes idées. Sincèrement, je vous suis reconnaissante.

Je suis honoré que Monsieur Oualid Hamdaoui, professeur à l'Université de Annaba, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Abed Mohamed Affoune, professeur à l'Université de Guelma, pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements distingués vont au Professeur Ahmed Derradji d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur Mohamed Salah Medjram, Professeur à l'Université de Skikda, pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèses et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Hocine Ali-Khodja, Professeur à l'Université de Constantine 1 d'avoir accepté d'examiner mes travaux et de participer à ce jury.

Je tiens également à remercier et d'adresser mes reconnaissances à mes professeurs et travailleurs du Département Génie des Procédés de la Faculté des Sciences de l'ingénieur de l'Université de Badji Mokhtar qui m'ont fait parti d'un grand acquit.

Je remercie également mes parents, pour leur grand sacrifice dans mon instruction et mon éducation; vous êtes présents et proches dans mon coeur; j'espère que vous êtes fiers de moi. Merci à mes chères soeurs et frères.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

A la mémoire de mon grand père et nom frère.

A mes très chers parents pour votre amour, vos sacrifices, votre dévouement et votre patience inconditionnels, que Dieu vous garde.

A mes très chères sœurs et frères, ainsi qu'à leurs petites familles.

A tous mes amis.

Qu'ils puissent trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour tout le soutien qu'ils ont prodigué tout au long de la réalisation de ce travail de thèse.

Hassene.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par un inhibiteur non polluant utilisé pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement. Le premier objectif de ce travail consiste à la synthèse par voie chimique du polymère à partir de l'oxydation de l'aniline, puis une caractérisation de la polyaniline par différentes techniques. Comme la plupart des polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système et la tension de surface, de sorte que la polyaniline montre une solubilité partielle dans les solvants. Le deuxième objectif de cette thèse est la mise en dispersion aqueuse stable de la polyaniline, afin de résoudre les problèmes d'insolubilité, qui permet son utilisation complète. Après, la caractérisation de la dispersion, l'influence de certains paramètres à savoir le pH, la température sur la stabilité de la dispersion dans le temps a été étudiée. Le troisième objectif est de caractériser le mode d'action de l'inhibiteur et d'optimiser sa concentration en milieu aqueux. Le tracé des courbes de polarisation (Tafel) et d'impédance électrochimique (Nyquist) pour un milieu (solution de NaCl 3,5 %) a été réalisé. Un maximum d'efficacité de l'ordre de 82,71% a été obtenu en présence de 100 mg/L d'inhibiteur. Un mécanisme d'adsorption et une protection mixte ont été observés. Ensuite, nous avons testé notre inhibiteur de corrosion dans un pilote test contenant de l'eau de refroidissement semblable à l'eau réelle utilisée dans les circuits de refroidissement industriels. Cette eau est corrosive et entartrant. Le circuit de refroidissement fonctionne à des températures allant jusqu'à 41°C et un pH égal à 8,7.

Les mesures de la perte de poids avec la résistance de polarisation (corrater système) ont été réalisées pour suivre la corrosion des aciers au carbone en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont confirmé les valeurs des efficacités précédentes. L'efficacité d'inhibition de 81,6% a été obtenue avec une concentration de 100 mg/L.

Mots clés: polyaniline; dispersion; surfactant non ionique; eau de refroidissement; inhibiteur de corrosion; essai de corrosion, acier au carbone

Abstract

This work relates to the corrosion inhibition of carbon steel by a green inhibitor used for water treatment in cooling circuits. The first objective of this thesis was the synthesis of polyaniline by chemical oxidative polymerization of aniline then the polymers have been characterized by several methods. Like the most other conducting polymers, polyaniline has a conjugated aromatic π system, which makes the structure very rigid. Moreover, the presence of strong inter-chain interactions increases system rigidity and the surface tension, such as polyaniline shows partial solubility in solvents. The second objective of the present thesis is to get stable polyaniline dispersion, in order to solve the problems of insolubility of polyaniline allowing their full utilization. After characterization of the dispersion, the influence of pH and temperature on the dispersion stability over time was studied. A third objective is to characterize the mechanism of action of the inhibitor and optimize its concentration as a corrosion protection of carbon steel in the aqueous mediums. Potentiodynamic polarization (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy measurements (Nyquist) in 3.5% NaCl solution were obtained. Results show a maximum efficiency of 82,71% was reached in the presence inhibitor at 100 mg/l concentration, also the adsorption mechanism and mixed protection were observed. Furthermore, the evaluation of the corrosion inhibitor in a pilot test that has a scaling and corrosion tendencies were performed, the cooling system operating at temperature reach 41°C with a pH of 8.7. The weight-loss and corrosion polarization resistance (corrater system) methods were carried out to study the corrosion of carbon steel. The obtained experimental results confirmed the previous obtained from impedance and polarization measurements, the inhibition efficiency of 81,6% have been observed at 100 mg/l concentration.

Keywords: polyaniline; dispersion; nonionic surfactant; cooling water; corrosion inhibitor; corrosion test; carbon steel

ملخص

هذا العمل يتعلق بمجال حماية فولاذ الكربون ضد التآكل بواسطة استخدام مثبطات العضوية الغير ملوثة و التي تستخدم لمعالجة المياه في دارات التبريد. الهدف الأول من هذا العمل هو تحضير كيميائي للبوليمير انطلاقا من أكسدة الأنيلين، ثم نقوم بعد ذلك من التأكد من توصيف البولي أنلين المتحصل عليه و هذا باستخدام عدة تقنيات الفيزيو كيميائية. ككل معظم البوليمترات الناقلة , البولي أنلين يحتوي على بنية متكونة من العطرية مترافقة و غنية بالإلكترونات (π). هذه البنية تجعل من تركيبة البولي أنلين أكثر صلابة , إضافة إلى ذلك فإن وجود عادة تفاعل بين سلاسل المركب يزيد من صلابة النظام و الذي يؤدي إلى زيادة التوتر السطحي وهذا يؤثر على الخصائص الترموديناميكية للبوليمير , حيث أن البولي أنلين يظهر ذوبان جزئي في المذيبات. الهدف الثاني من هذه الأطروحة هو الحصول على تشتت مائي مستقر للبولي أنلين، من أجل حل مشكل ذوبان بولي أنلين و الذي يمكن من الاستخدام بشكل كامل له . بعد الحصول على البولي أنلين على شكل تشتت مائي قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة و الحموضة على استقرار المحلول و هذا في مجال زمني كافي. الهدف الثالث من هذا البحث هو دراسة سلوك المانع والحصول على تركيز مناسب و فعال في الوسط المائي بواسطة تجارب الغمز , والتقنيات الكهروكيميائية ثابتة (منحنيات الاستقطاب) أو (Tafel) وغير ثابتة (الممانعة الطيفية الكهروكيميائية) (Nyquist). هذه التجارب تمكن من اختبار مدى تأثير تركيز المانع في حماية فولاذ الكربون من التآكل في وسط ملحي (كلوريد الصوديوم 3.5%). حيث تم الحصول على أقصى قدر من الحماية تصل إلى 82,71% في ظل وجود 100 ملغم / لتر من البولي أنلين المشتت . سمحت هذه الدراسة لنا بإثبات وجود من جهة آلية الالتصاق على مساحة الفولاذ المتصل بماء التبريد ومن جهة ثانية حماية فولاذ الكربون بواسطة ميكانيزم حماية مختلط (protection mixte). للتأكد من كفاءة مثبطات التآكل, قمنا كذلك بدراسة محلول البولي أنلين في وسط تجريبي حقيقي يحتوي على مياه التبريد التي تعمل في درجة حرارة تصل إلى (41°C) إلى جانب (pH) مياه التبريد تصل إلى (8,7). في هذه الوحدة قمنا بدراسة ضياع وزن فولاذ الكربون إضافة إلى ذلك, دراسة متابعة التآكل بواسطة نظام (corrater) في الوسط المائي. إن النتائج المتحصل عليها تؤكد النتائج السابقة حيث حصلنا على فاعلية المانع ما يقرب من 81,6% عند استخدام المثبت بتركيز 100 ملغم / لتر.

الكلمات المفتاحية: بولي أنلين، تشتت، السطحي غير أيوني، مياه التبريد، مثبطات للتآكل، اختبار التآكل، الكربون الصلب.

Sommaire

Liste des Figures	I
Liste des Tableaux	VI
Liste des abréviations et symboles	V
Introduction Générale	2
Chapitre I : Revue bibliographique	4
I.1. Introduction	5
I.2. Les polymères conducteurs	6
I.2.1. Généralités sur les polymères conducteurs électroniques	6
I.2.2. Classification des polymères conducteurs	7
I.3. Conductivité électronique	9
I.3.1. Structure de bande	9
I.3.2. Nature des porteurs de charges libres	11
I.3.2.1. Le soliton	11
I.3.2.2. Les polarons	12
I.3.2.3. Les bipolarons	13
I.3.3. Transport de charges	14
I.3.3.1. Transport dans les chaînes de polymères conducteurs	16
I.3.4. Mécanisme de la conductivité électrique dans la polyaniline	17
I.4. Exemple d'un polymère conducteur : la polyaniline	19
I.4.1. Structure de la polyaniline en fonction de son état d'oxydation	19
I.4.2. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline	21
I.4.2.1. Synthèse par voie chimique	21
I.4.2.1.1. Effet de la température de polymérisation	22
I.4.2.1.2. Effet de la nature de l'acide	22
I.4.2.1.3. Effet de la nature de l'oxydant	22
I.4.2.1.4. Effet de la nature du solvant	23
I.4.2.2. La synthèse par voie électrochimique	23
I.4.2.2.1. Effet de la nature de l'électrode de travail	23
I.4.2.2.2. Effet de la nature de l'acide	23
I.4.2.2.3. Effet de la nature du solvant	24
I.4.2.3. La polymérisation par plasma	24
I.4.2.3.1. Définition d'un plasma	24
I.4.2.3.2. La polymérisation plasma : une polymérisation « atomique »	26
I.4.2.3.3. Compétition entre le dépôt et la dégradation du polymère plasma ..	27
I.4.3. Solubilité de la polyaniline	28
I.4.3.1. Dopage des polymères conducteurs	29
I.4.3.2. Techniques du dopage	29
I.4.3.3. Le dopage oxydant	31
I.4.3.4. Le dopage acide	33
I.4.3.4.1. Dopage par des acides organiques fonctionnalisés	35
I.4.3.4.2. Dopage par des acides de Lewis	37
I.4.3.5. Dopage de type n de la polyaniline	38
I.4.3.6. Polyaniline substituée	38
I.4.4. Mise en dispersion de la polyaniline	39

I.5. Conclusion	41
I.6. Références bibliographiques	41
Chapitre II : Applications des polymères dans la lutte contre la corrosion des circuits d'eau de refroidissement	52
II.1. Introduction.....	53
II.2. Description du circuit de refroidissement à recirculation d'eau	55
II.2.1. Rapport de concentration	57
II.2.2. Les procédés de conditionnement des eaux	57
II.2.2.1. Procédé de conditionnement à pH contrôlé.....	57
II.2.2.2. Procédé de conditionnement à pH libre.....	59
II.3. Les phénomènes de corrosion dans le circuit de refroidissement	59
II.3.1. Facteurs de corrosion	59
II.3.1.1. Paramètres liés au matériau.....	59
II.3.1.2. Paramètres liés au fluide.....	60
A. Influence de la minéralisation.....	60
B. Influence du pH.....	60
C. Influence de la vitesse du fluide.....	61
D. Influence de la température.....	61
II.4. Protection du circuit de refroidissement contre la corrosion	61
II.4.1. La polyaniline pour la protection contre la corrosion.....	61
II.4.1.1. La protection par revêtement anti-corrosion.....	61
II.4.1.2. La protection par l'inhibiteur de corrosion.....	65
II.4.1.2.1. Le pouvoir protecteur des films formés.....	65
II.4.1.2.2. Mécanisme d'action de l'inhibiteur.....	66
a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	66
b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat....	66
c. Passivation.....	67
II.4.2. Évaluation de la corrosion par des techniques électrochimiques.....	68
II.4.2.1. Les techniques stationnaires.....	69
II.4.2.1.1. Suivi du potentiel libre dans le temps.....	69
A. Méthode des droites de Tafel.....	70
B. Méthode de Stern et Geary (résistance de polarisation).....	71
II.4.2.1.2. Suivi de la vitesse de corrosion dans le temps.....	73
II.4.2.1.3. Mesures de perte de masse.....	73
II.4.2.2. Les techniques transitoires.....	74
II.4.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	75
II.4.2.2.1.1. Principe de la méthode.....	75
II.4.2.2.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique..	75
A. Circuits équivalents.....	75
B. Modèle de la double couche.....	77
C. Adsorption sur l'électrode.....	77
D. Diffusion.....	78
E. Formation d'un film tridimensionnel.....	79
II.5. Conclusion	79
II.6. Références bibliographiques	80

Chapitre III : Synthèse chimique et caractérisation de la polyaniline	85
III.1. Introduction.....	86
III .2. Synthèse chimique de la polyaniline	86
III .2.1. Le mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	90
III .2.1.1. Le premier mécanisme.....	91
III .2.1.2. Le deuxième mécanisme.....	91
III .2.2. Préparation de la polyaniline émeraude base.....	92
III .3. Caractérisation de la polyaniline	93
III .3.1. Caractérisation spectroscopique de la polyaniline.....	93
III .3.1.1. Spectroscopie UV – visible.....	94
III .3.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	96
III .3.1.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.....	98
III .3.1.4. Chromatographie sur gel perméable (GPC).....	100
III .3.1.5. La morphologie de la polyaniline.....	101
III .3.2. Caractérisation thermique de la polyaniline.....	103
III .3.2.1. Stabilité thermique.....	103
III .3.2.2.1. L'analyse thermogravimétrique.....	103
III .3.2.2.2. Analyse enthalpique différentielle.....	104
III.4. Conclusion	105
III.5. Références bibliographiques	105
Chapitre IV : Mise en oeuvre de la dispersion aqueuse de la polyaniline	111
IV.1. Introduction.....	112
IV.2. Possibilité des dispersions aqueuses de la polyaniline	112
IV.3. La complexation ionique de la polyaniline en milieu actif aqueux	114
IV.4. Les émulsions	116
IV.5. Choix de la nature du tensioactif	116
IV.5.1. Les tensioactifs non ioniques.....	116
IV.6. Propriétés des tensioactifs	117
IV.7. Concepts pour choisir un tensioactif	117
IV.8. Concentration micellaire critique	120
IV.8.1. Détermination de la CMC.....	121
IV.9. Protocole expérimental de la dispersion aqueuse de la polyaniline	123
IV.10. Détermination de la concentration micellaire critique par conductimétrie	124
IV.11. Stabilisation d'une émulsion	126
IV.11.1. Test de bottle	127
IV.11.1.1. Effet de la température.....	128
IV.11.1.2. Effet du pH de la solution.....	128
IV.11.2. Mesure de la stabilité des émulsions.....	128
IV.12. Conclusion	131
IV.13. Références bibliographiques	131
Chapitre V : Évaluation expérimentale de la polyaniline en dispersion dans la lutte contre la corrosion en milieu aqueux	134
V.1. Introduction.....	135

V.2. Études électrochimiques de l'inhibiteur de corrosion utilisé.....	135
V.2.1. Protocole expérimental.....	135
V.2.1.1. Matériaux.....	136
V.2.1.2. Cellule, montages et électrolyte.....	137
V.2.2. Tests potentiodynamiques.....	138
V.2.2.1. Tracé des courbes de polarisation.....	138
A. Conditions opératoires.....	138
V.2.2.2. Résultats et interprétations.....	139
V.2.3. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	142
V.2.3.1. Tracé des diagrammes d'impédance.....	142
A. Conditions opératoires.....	142
V.2.3.2. Résultats et interprétations.....	142
V.3. Évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion dans un pilote test	146
V.3.1. Procédure expérimentale.....	146
V.3.1.1. Description du montage expérimental.....	146
V.3.2. Résultats expérimentaux et discussion.....	148
V.3.2.1. Détermination du caractère dominant de l'eau.....	148
V.3.2.2. Contrôles de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.....	149
V.3.2.3. L'influence des différents paramètres sur le phénomène de corrosion.	151
V.3.2.3.1. Effet de l'alcalinité complète de l'eau	151
V.3.2.3.2. Effet des sels d'acides forts.....	152
V.3.2.3.3. Effet de la température.....	153
V.3.2.3.4. Effet de pH.....	154
V.3.2.3.5. Effet de l'oxygène dissous.....	155
V.3.2.3.6. Effet de l'inhibiteur sur le fer total dans le circuit.....	156
V.3.2.4. Mesure expérimentale de la perte de masse du circuit de refroidissement.....	157
V.4. Conclusion.....	158
V.5. Références bibliographiques.....	159
Conclusion Générale.....	165

Chapitre I

I-1	Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polymères conjugués.....	10
I-2	Le polyacétylène : (a) création d'un soliton dans le trans-polyacétylène suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternances différentes (phases A et B) ; (b) limite du domaine d'extension du soliton.....	12
I-3	Les structures chimiques des états normalement trouvés d'oxydation de la polyaniline (la leucoéméraldine base (LEB) plein-réduit, l'éméraldine base (EB) moitié-oxydé et la pernigraniline base (PNB) plein-oxydé) et les transitions d'eux à la forme correspondante de sel d'éméraldine (ES) par un processus de dopage redox ou un non-redox processus de dopage.....	13
I-4	Mécanismes de formation du polaron (b) et du bipolaron (c) dans la chaîne de la polyaniline.....	14
I-5	Le saut inter-chaîne mécanisme pour la polyaniline (PANI).....	15
I-6	Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique; (a) conduction intra-chaînes, (b) conduction-interchaînes,(c) conduction inter-fibres.....	16
I-7	Évolution de la structure de bandes du polypyrrole en fonction du dopage : (a) non dopé ;(b) dopage intermédiaire ; (c) dopage fort ; (d) dopage très élevé (hypothétique).....	17
I-8	L'effet des dopants sur la conductivité de la polyaniline (PANI).....	19
I-9	Les différentes formes de la polyaniline base ; (a) : la leuco-éméraldine, (b) : l'éméraldine, (c) :la pernigraniline.....	20
I-10	Les différentes configurations des motifs de la polyaniline.....	20
I-11	La polyaniline dopée (couleur verte en solution).....	21
I-12	Mécanisme CAP (<i>Competitive Ablation and Polymerization</i>).....	28
I-13	Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.....	30
I-14	Mécanisme de dopage avec I ₂ (a) sur l'éméraldine base et (b) sur la leucoéméraldine base.....	31
I-15	Mécanisme de dopage avec I ₂ (a) première étape, formation de HI par oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline et (b) protonation de l'éméraldine base par HI.....	32
I-16	Mécanisme de dopage à l'iode de l'éméraldine base. La seconde étape se limite seulement à une petite partie des cycles quinoïdes en fonction de la quantité de HI formé.....	33
I-17	Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).....	34
I-18	Polyanilines auto-dopées : (a) polyaniline sulfonée [poly(acide <i>o</i> -aminobenzènesulfonique)] et (b) polyaniline phosphonée [poly(acide <i>o</i> -aminobenzylphosphonique)].....	34
I-19	Exemple d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline conductrice.	35
I-20	Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques.....	36
I-21	Structure et abréviations des dopants utilisés.....	37
I-22	Mécanisme de dopage n de la polyaniline.....	38
I-23	Représentation schématique polyaniline en dispersion (emulsion) : (a) Formation	

Liste des Figures

de nanoparticules par la méthode microémulsion et (b) représentation schématique d'une micelle.....	40
---	----

Chapitre II

II-1	Schéma d'un circuit de refroidissement.....	55
II-2	Protection du fer par revêtement organique de polyaniline.....	63
II-3	Schéma d'adsorption de polyaniline.....	66
II-4	Mécanisme de passivation des métaux par la polyaniline.....	68
II-5	Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel).....	71
II-6	Courbe de polarisation $i=f(E)$ au voisinage de E_{corr}	72
II-7	Mesure de la vitesse de corrosion par un instrument portable (Corrater).....	73
II-8	Schéma d'installation d'un porte éprouvette de corrosion.	74
II-9	Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant.....	76
II-10	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.....	78
II-11	Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.	78
II-12	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion et diagramme d'impédance correspondante.....	79
II-13	Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.	79

Chapitre III

III-1	Synthèse du PANI-ES.	86
III-2	Formulation générique des différentes formes de polyaniline. Le terme y désigne le degré d'oxydation du matériau	90
III-3	Formation du cation radical de l'aniline.....	91
III-4	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	91
III-5	Couplage de deux cations radicalux.....	91
III-6	Propagation de la chaîne polymère de la polyaniline.....	92
III-7	Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	92
III-8	Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).....	92
III-9	Préparation du PANI-EB.	93
III-10	Diagramme schématique d'une répétition de quatre monomères dans PANI-EB montrant la déviation à partir de la planéité des quatre anneaux, trois benzénoïdes et un quinoïde pour EB cristallin.....	93
III-11	Spectre UV - visible du PAN-EB dans le CSA.....	95
III-12	Spectre UV - visible (a) le sel d'éméraldine (ES), (b) du Leucoemeraldine (LEB) et (c) Éméraldine base (EB) dans le NMP.....	96
III-13	Spectres infrarouges (a) du PANI-EB et (b) du PANI-CSA.....	98
III-14	Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ¹³ C) dans (CDCl ₃) de la polyaniline dissous dans un solvant organique la NMP (N-méthyl 2 pyrrolidone).....	99
III-15	Chromatographie sur gel perméable de la polyaniline.....	101
III-16	Images de microscopie électronique à transmission sur la morphologie de la Polyaniline (éméraldine base) synthétiser par voie chimique à un rapport de $[An] / [APS] = 1,46 \text{ mol / mol}$, temps de réaction de 1,5 h et une température de 0°C.....	102
III-17	Analyse thermogravimétrique de trois échantillons du PANI-EB.....	104

Chapitre IV

IV-1	Complexation ionique entre la polyaniline et un tensioactif (Alcool stéarylique éthoxyle) fonctionnalisé par un groupement alcool.....	115
IV-2	Illustration des changements dramatiques des propriétés physiques qui se produisent au-delà de la concentration critique de micelle.....	122
IV-3	Représentation schématique de processus de la préparation de la dispersion.....	123
IV-4	Représentation schématique de la formation de micelle dans la dispersion de polyaniline dans l'eau.....	124
IV-5	Changements de la conductivité de la polyaniline dispersé dans l'eau en fonction de la fraction volumique de l'agent tensioactif (l'alcool stéarylique éthoxylé).....	125
IV-6	Processus de déstabilisation d'une émulsion : Phénomènes de crémage, de sédimentation et de floculation.....	128
IV-7	Processus de déstabilisation d'une émulsion : Phénomène de coalescence et de mûrissement d'Ostwald.....	129
IV-8	Vieillessement d'une émulsion après deux mois.....	130

Chapitre V

V-1	Dispositif expérimental de la chaîne électrochimique de mesure.....	136
V-2	Potentiostat/Galvanostat du type AUTOLAB PGSTAT20.....	137
V-3	Schéma d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS)	137
V-4	Montage d'une électrode de travail.....	138
V-5	Courbes de polarisation de l'acier au carbone à différentes concentrations d'inhibiteur en milieu NaCl 3.5 %.....	140
V-6	Diagrammes d'impédances d'une électrode en acier au carbone dans une solution de NaCl 3% en présence de la polyaniline en dispersion.....	143
V-7	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film de polyaniline en dispersion.....	146
V-8	Relation entre le circuit équivalent avec les propriétés de corrosion et le mécanisme d'action de l'inhibiteur.....	146
V-9	Représentation schématique du pilote test.....	147
V-10	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'un acier au carbone.....	150
V-11	Influence de l'alcalinité complète (TAC) sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement.....	151
V-12	Influence de la salinité en anion fort (SAF) sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone.....	153
V-13	Influence de la température sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement contenant de l'oxygène dissous.....	154
V-14	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pH de l'eau de refroidissement.....	155
V-15	Influence de la concentration en oxygène dissous dans l'eau de refroidissement sur la corrosion de l'acier au carbone à la température moyenne de 35°C	156
V-16	Concentration en fer total en fonction du temps.....	157
V-17	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone, immergé dans l'eau de refroidissement sans et avec la présence de l'inhibiteur de corrosion pour une durée de 01 mois.....	157

Chapitre I

I-1	Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.....	08
I-2	Exemples de polymères conducteurs possédants des hétéroatomes dans leur chaîne principale.....	09
I-3	Tension de surface de quelques solvants (mN/m).....	41

Chapitre II

II-1	Caractéristiques techniques du circuit de refroidissement réel (Circuit B, la raffinerie de Skikda).....	56
II-2	La comparaison de La polyaniline dopée, non dopée et surface d'acier inoxydable nue.....	64

Chapitre IV

IV-1	Indice HLB de quelques groupes chimique.....	118
IV-2	Valeurs spécifiées du HLB calculé pour différents émulsifiants.....	120
IV-3	Tests de la stabilité de la dispersion de la polyaniline dans l'eau (concentration de surfactant de 05 mg /ml).....	127

Chapitre V

V-1	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation d'un acier au carbone.....	141
V-2	Influence de la concentration d'inhibiteur sur les paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance d'une électrode d'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% en présence de la polyaniline en dispersion.....	145
V-3	La composition physico-chimique de l'eau de refroidissement et l'eau d'appoint avec le rapport de concentration (moyenne mensuelle).....	148
V-4	Indicateurs potentiels de dépôt et de la corrosion (moyenne mensuelle).....	149

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
APS	Persulfate d'ammonium
An	Aniline
ATG	Analyse thermogravimétrique
CE	Contre électrode
CSA	Acide camphre sulfonique
CDCl ₃	Chloroforme deutérié
CMC	Concentration micellaire critique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimeter)
DBSA	Acide n-dodécylbenzène sulfonique
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ES	Sel d'éméraldine
EB	Éméraldine base (forme semi-oxydée)
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
ECS	Electrode de référence (électrode au calomel saturé)
EB	Éméraldine base (forme semi-oxydée)
FRA	Analyse de la réponse en fréquence
GPC	Chromatographie sur gel perméable
HOMO	Plus hauts niveaux électroniques occupés
HLB	Balance hydrophile hydrophobe
IR	Infrarouge
LUMO	Plus bas niveaux électroniques non occupés
LEB	Leucoemeraldine base (forme réduite)
MET	Microscope électronique à transmission
MC	Méta-crésol
NMP	N-méthyl 2 pyrrolidone
PA	Polyacétylène
PANI	Polyaniline
PANI-ES	Polyaniline éméraldine sel
PANI-EB	Polyaniline éméraldine base
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
POC	Polymères organiques conducteurs
PNB	Pernigraniline base (forme oxydée)
PPP	Poly (paraphénylène)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
THF	Tétrahydrofurane
UV-vis	Ultraviolet visible
VC	Voltampérométries cycliques

Liste des Symboles

Symbole	Signification
A	Surface de l'échantillon en contact avec le liquide
C_{dc}	Capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur
$C_{dc\ i}$	Capacité de la double couche en présence d'inhibiteur
E	Potentiel
E_{corr}	Potentiel de corrosion
F	Nombre de Faraday
I_p	Indice de polymolécularité
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
$i_{corr\ inh}$	Densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur
I_a, I_c	Courants respectivement anodique et cathodique de la réaction
IE	Efficacité de l'inhibiteur de corrosion
M_n, M	Masses molaires moyennes
N	Taux de concentration
n	Nombre d'électrons échangés
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_s	Résistance de la solution
R_f et C_f	Résistance et la capacité du film inhibiteur
R_p	Résistance de polarisation
R_c	Rapport de concentration
SAF	Salinité en anions forts
t	Temps
TAC	Titre alcalimétrique complet
V_{corr}	Vitesse de corrosion
$V_{corr\ inhib}$	Vitesses moyennes de corrosion avec la présence de l'inhibiteur
Z	Impédance
$Z_R(\Omega)$	Partie réelle de l'impédance
$Z_{Im}(\Omega)$	Partie imaginaire de l'impédance
W	Impédance de Warburg
η_a, η_b	Surtension anodique et cathodique
β_a, β_c	Coefficients de tafel anodique et cathodique
ρ, d	Masse volumique du métal
j	Unité imaginaire
θ	Taux de recouvrement

Introduction Générale

Introduction Générale

Ces dernières décennies, le monde de la recherche scientifique a été marqué par un regain d'intérêt porté à deux types de matériaux : les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) et les semi-conducteurs inorganiques.

Les études sur les polymères ont conduit à la découverte de nombreux polymères π -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques. Dans cette thèse nous sommes intéressés à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline. Il s'agit d'un polymère conducteur intrinsèque des plus intéressants, vu sa stabilité environnementale et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. De plus, la polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acido-basique, par exemple par protonation depuis son état semi-oxydé. Les caractéristiques de la polyaniline permettent son utilisation dans de multiples applications. Un des principaux inconvénients de ce polymère et qui a diminué son développement et ses possibilités de mise en oeuvre, est son caractère insoluble. La polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et les solutions aqueuses.

Comme premier objectif nous avons focalisé nos efforts sur ce type de problème puis nous avons porté un grand intérêt au développement d'une dispersion aqueuse stable de la polyaniline afin de résoudre le problème de son insolubilité.

Le deuxième objectif principal de ce travail est l'utilisation des propriétés inhibitrices remarquables de la polyaniline en dispersion en tant qu'inhibiteur de corrosion pour la protection de l'acier au carbone en milieux aqueux.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres détaillés comme suit :

Le premier chapitre porte sur les principales propriétés (physico-chimiques) des polymères conducteurs intrinsèques et particulièrement celles de la polyaniline. Il comporte une recherche bibliographique sur les travaux déjà effectués sur la polyaniline aussi les notions de conjugaison, de conductivité électronique, les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline et sa solubilité, son dopage et sa mise en dispersion avec l'utilisation des émulsifiants.

Le deuxième chapitre présente l'utilisation des polymères conducteurs qui sont dotés de conductivités mixte, ionique et électronique située à un très haut niveau. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la polyaniline en dispersion afin de protéger les circuits de refroidissement contre la corrosion. Les mécanismes d'action de la polyaniline en dispersion face à la corrosion des métaux par un certain nombre de paramètres favorisant sont présentés et discutés. Des divers tests sont réalisés par différentes techniques électrochimiques (stationnaires et transitoires) et physico-chimiques sont également présentés dans cette partie.

Le troisième chapitre relate la synthèse chimique de la polyaniline par polymérisation oxydante ensuite, la caractérisation de la polyaniline par les techniques spectroscopiques parmi eux, la spectroscopie UV – visible, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. La chromatographie sur gel perméable (GPC), la morphologie ainsi que la microscopie MEB sont aussi utilisées. Ensuite une analyse approfondie du comportement thermique de la polyaniline a été effectuée.

Le quatrième chapitre concerne la mise en oeuvre de la dispersion aqueuse de la polyaniline. Cette partie de l'étude a pour objectif de comprendre l'influence des paramètres, tels que le type d'émulsions utilisés, la température et le pH sur la stabilité physico-chimique des dispersions. Aussi nous avons également présenté la complexation ionique de la polyaniline avec des tensioactifs en milieu aqueux. De même que la détermination de la concentration micellaire critique par conductimètre et la stabilité de l'émulsion ont été étudiées.

Enfin le cinquième chapitre s'attache à l'évaluation expérimentale de la polyaniline en dispersion dans la lutte contre la corrosion en milieu aqueux. Il s'agit notamment de l'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion par le tracé de courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ensuite, la polyaniline en dispersion a été aussi testée afin de confirmer son efficacité au niveau d'une unité pilote. Sa nous a permis de déterminer la concentration optimale efficace contre la corrosion. De même que les paramètres ayant une influence sur la corrosion notamment l'alcalinité, l'effet des sels d'acides forts, la température, le pH, l'oxygène dissous et le fer total sont étudiés expérimentalement. La corrosion du circuit a été suivi par la mesure de la perte de masse d'une éprouvette place dans le circuit d'eau de refroidissement afin de déterminer l'efficacité et la concentration de l'inhibiteur et de comprendre le mécanisme de corrosion.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1. Introduction

La science des polymères commença véritablement dans les années vingt à partir des travaux du chimiste allemand Hermann Staudinger qui prouva le concept de macromolécule, ainsi que du chimiste belge Leo Hendrick Baekeland, qui synthétisa pour la première fois une macromolécule industrielle [1]. Depuis, une multitude de polymères furent synthétisés et étudiés dans le but de répondre à des applications spécifiques. Actuellement, les matériaux polymères occupent une place importante dans la vie de tous les jours. En effet, les plastiques sont maintenant devenus indispensables. Que ce soit comme biens de consommation courants ou comme matériaux de haute technologie, les polymères répondent aux besoins actuels dans des domaines variés. L'utilisation répandue des polymères est due à leur facilité de mise en oeuvre, à leurs propriétés mécaniques variées, ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels que les métaux et les céramiques.

Les polymères sont généralement reconnus comme étant de bons isolants. En effet, les polymères classiques tels que le polyéthylène et le polystyrène présentent des conductivités électriques très faibles qui varient entre 10^{-9} et 10^{-18} S/cm. Il va sans dire que cette propriété isolante des polymères a su être mise à profit pour l'enrobage de fils électriques ou pour l'isolation de certains dispositifs électroniques. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent sous certaines conditions présenter des propriétés électriques et optiques remarquables. Ces matériaux, comportant un système de doubles liaisons conjuguées, ont la capacité de transporter des charges électriques : on les appelle les polymères conducteurs.

L'étude des premiers polymères conducteurs débuta en 1977 avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [2]. En traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode, ces chercheurs remarquèrent une hausse considérable de la conductivité électrique du matériau allant jusqu'à 10^5 S/cm et élucidèrent les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Dès lors, toute une gamme de polymères conducteurs furent synthétisée, parmi cela, on note les poly(acétylènes), les poly(paraphénylènes) [4-5], poly(phénylènevinylènes) [6], les polythiophènes [7-8], les polypyrroles [9-10] ainsi que les polyanilines [11-14]. Maintenant, ces polymères sont très étudiés, autant dans les laboratoires académiques qu'industriels, afin de mettre au point les matériaux les plus performants. Mentionnons que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prestigieux prix Nobel 2000 de chimie pour leurs travaux. Depuis,

plusieurs polymères π -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. Ils constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en oeuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...) donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques, notamment dans le domaine émergent de l'électronique plastique [15].

Parmi eux, la polyaniline (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en oeuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S/cm. Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee *et al.* [16].

I.2. Les polymères conducteurs

I.2.1. Généralités sur les polymères conducteurs électroniques

La notion de macromolécules n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. C'est dans les années 20 que Hermann Staudinger [17] démontré l'existence des macromolécules (polymères) bien que la compréhension de la structure moléculaire et des liaisons chimiques d'un polymère demeurent encore incomplète. À l'époque, la mesure de masses molaires élevées était interprétée comme étant due à l'agrégation de petites molécules en particules colloïdales. Depuis lors la science des polymères n'a cessé de se développer grâce à des hommes comme Wallace Carothers à qui on doit le néoprène (le premier élastomère synthétique) en 1930 et le nylon en 1937. Karl Ziegler et Giulio Natta furent les premiers à synthétiser le polyacétylène en 1958.

Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Ils étaient utilisés comme matériaux d'emballage. L'idée qu'ils puissent conduire l'électricité aurait été considérée comme absurde jusqu'à une découverte majeure dans les années 70. En dépit de la parution de plusieurs articles de l'équipe australienne de Weiss [18-20] en 1963 sur la conductivité du polypyrrole de l'ordre de (1 S/cm) et sur les conséquences du dopage à l'iode, la découverte des polymères conducteurs est habituellement attribuée à

Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger récompensés par le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [21,22].

Tout a commencé par l'obtention accidentelle en 1967 de polyacétylène sous forme de film. Une concentration trop élevée en catalyseur Ziegler-Natta a donné un film au lieu d'une poudre noire. Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [23,24] découvrent plus tard qu'il est possible de moduler la conductivité électronique de ce polyacétylène par dopage faisant passer le polymère de l'état d'isolant à l'état de conducteur. Cette découverte a totalement bouleversé la conception que les chimistes avaient des polymères organiques. Dès lors, les chercheurs ont découvert de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il doit posséder des électrons ou des trous capables de se déplacer librement générant ainsi un courant. Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon le cas de celle d'un matériau isolant ($<10^{-10}$ S/cm), à celle d'un semi-conducteur ($\sim 10^{-5}$ S/cm) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ($>10^4$ S/cm) proche de celle du cuivre (5×10^5 S/cm) [25].

Les polymères conjugués ont une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons (π) sur la totalité de la chaîne). La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) ou encore carbone-soufre (par exemple, le polythiophène). Parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple, pour le polypyrrole, le polythiophène ou encore la polyaniline. Le tableau I-1, montre quelques structures de polymères conducteurs dans leur forme non dopée [26].

1.2.2. Classification des polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères π -conjugués », c'est-à-dire des polymères possédant une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes, permettant une délocalisation des électrons (π) le long de la macromolécule. On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (tableau I-1 et I-2), les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (ex. aromatiques-

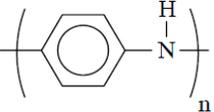
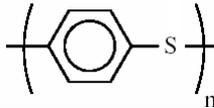
vinyléniques...etc). Les systèmes π -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [27,28]. Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme π -conjugués au sens strict. Les principales familles de polymères π -conjugués sont regroupées ci-dessous:

- Les polymères polyéniques comme le polyacétylène (PA) ;
- Les polymères aromatiques : comme le poly (paraphénylène) (PPP) ;
- Les polymères aromatiques hétérocycliques comme le polythiophène (PT) ou le polypyrrole (PPy) ;
- Les polymères aromatiques contenant des hétéroatomes dans leur structure comme la polyaniline (PANI) ou le poly(para-phénylène sulfide) (PPS) ;
- Les polymères "mixtes" qui sont des copolymères alternés issus des groupes mentionnés ci-dessus comme le poly(paraphénylènevinylène) (PPV) ou poly(parathiénylènevinylène) (PTV).

Tableau I-1 : Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.

Familles des polymères	Exemple
Polyacétylène	
Poly(<i>paraphénylène</i>)	
Polypyrrole	
Polyfurane	
Polythiophène	
Poly(<i>paraphénylènevinylène</i>)	

Tableau I-2 : Exemples de polymères conducteurs possédants des hétéroatomes dans leur chaîne principale.

Famille des polymères	Exemple
Polyaniline	
Poly(sulfure de phénylène)	

I. 3. Conductivité électronique

I. 3. 1. Structure de bande

La majorité des polymères conjugués constitués d'une alternance régulière des liaisons simples et doubles qui permettent la délocalisation des électrons le long du squelette polymère, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés :

- La délocalisation des électrons (π) induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule. Inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison ;
- Une forte réactivité chimique liée à une forte affinité électronique et au faible potentiel d'ionisation ;
- L'interaction forte aux champs magnétiques due à l'existence d'électrons mobiles sur la chaîne;
- L'interaction avec le champ électrique se traduit par la création d'une polarisation des molécules qui est importante avec une conductivité plus aisée.

La structure électronique de ces systèmes dépend de leurs différents niveaux orbitales moléculaires et en particulier de la valeur de leur HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de leur LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'HOMO (orbitale moléculaire le plus fortement occupée) représente ainsi le plus haut niveau d'énergie occupé et la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Elle représente le plus bas niveau

d'énergie inoccupée. Cette différence d'énergie correspond à un ($\pi - \pi^*$) de transition dans les molécules simples et de largeur de bande dans les polymères. En particulier, pour le polyacétylène, le diagramme des orbitales moléculaires (π) du polyacétylène et de ses composés modèles, l'éthylène, le butadiène et l'octatétrène sont illustrés dans la figure I-1.

Les $2N$ orbitaux atomiques $2p_z$ (contenant chacune un électron non apparié) se recouvrent pour donner N orbitaux moléculaires liantes (π) et N orbitales moléculaires antiliantes (π^*). Les $2N$ électrons (π) se placent sur les N orbitales (π) qui sont donc totalement occupés.

Les niveaux HOMO et LUMO d'un polymère conjugué dépendent du degré de conjugaison, c'est à dire le nombre d'unités monomères, au fur et à mesure que la taille de la molécule augmente :

- L'écart entre chacun des niveaux ($\pi - \pi^*$) diminue ;
- La différence d'énergie entre les niveaux (HOMO) et (LUMO) diminue.

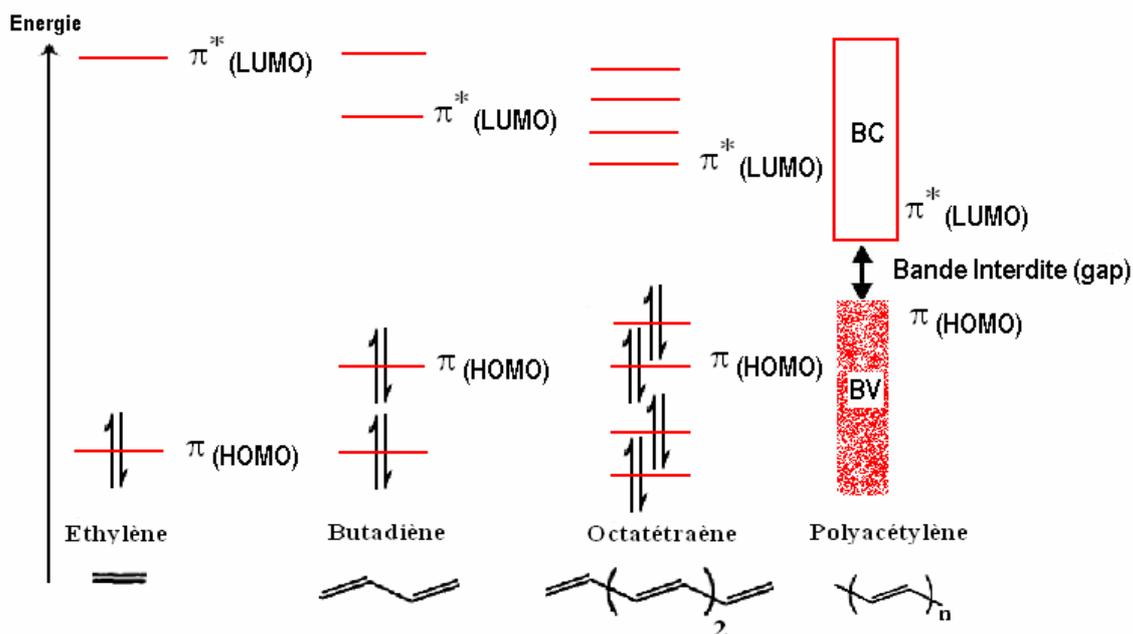


Figure I-1 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polymères conjugués.

L'ajout du composé ($-\text{CH}=\text{CH}-$) conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la (HOMO) et la (LUMO) due à un plus fort recouvrement orbitalaire. En augmentant la longueur de conjugaison, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables. On

peut décrire le système par deux bandes : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Tous les groupes (HOMO) forment ensemble le (BV) et tous (LUMO) se combinent pour former la liaison de conduction (BC). La différence d'énergie entre ces deux niveaux est appelée gap ou bande interdite [31].

I. 3. 2. Nature des porteurs de charges libres

Lors de l'injection d'une charge dans une chaîne polymère conjuguée, il y a création d'un défaut chargé, associé à une déformation locale de la chaîne. Il y a une formation radical-ion ou polaron ou soliton. La propriété de déformation locale trouve son origine dans la capacité de la chaîne conjuguée de s'accommoder de toutes perturbations du système d'électrons (π). Cela se réalise par la modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la chaîne, relaxant ainsi les contraintes créées. Du fait de la déformation du réseau, des états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont profondément modifiés. Des états localisés dans le gap sont alors créés. Parallèlement, un contre ion est inséré au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assuré ainsi la neutralité du système.

Le défaut créé a pour origine la permutation de simples et doubles liaisons. Or la longueur de ces deux liaisons étant différente, deux cas peuvent se présenter :

- Etat fondamental dégénéré : plusieurs formes différentes du même polymère présentent la même énergie.
- Etat fondamental non-dégénéré : la permutation conduit à une structure d'énergie différente, éventuellement plusieurs formes associées à des minima d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum global.

L'introduction des charges par dopage induit la localisation des porteurs de charges sur la chaîne. Les quasi-particules ainsi formées sont appelées « solitons chargés » pour le cas des polymères ayant un état fondamental dégénéré et « polarons / bipolarons » pour le cas des polymères ayant un état fondamental non dégénéré.

I. 3. 2. 1. Le soliton

Le polymère le plus simple est le polyacétylène qui est devenu le prototype des polymères conducteurs. Quand on examine la figure I-2, on constate que le trans-polyacétylène est un système physique qui peut exister sous deux formes énergétiquement dégénérées pouvant être

raccordées par un « défaut » localisé spatialement. Il interpole entre ces deux états fondamentaux dégénérés du système. C'est la présence de liaisons π conjuguées, autorisant un basculement des doubles liaisons, qui est à l'origine de cette propriété remarquable du polyacétylène. Cette situation est exactement la situation que nous avons décrit quand nous avons présenté les solitons [30].

Cette quasi-particule, dite « soliton chargé », apparaît lors du dopage des systèmes à un état fondamental dégénéré (ex : trans-polyacétylène, figure I-2). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant deux phases inverses de l'alternance des doubles et simples liaisons.

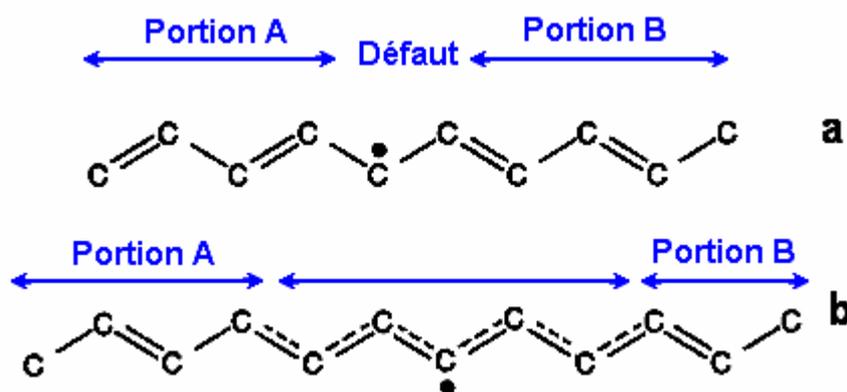


Figure I-2 : Le polyacétylène : (a) création d'un soliton dans le trans-polyacétylène suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternances différentes (phases A et B) ; (b) limite du domaine d'extension du soliton.

Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S = 0$), alors qu'un soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = \frac{1}{2}$. A fort taux de dopage, les solitons peuvent former une bande de solitons mais ne s'associent pas. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique [6].

I. 3. 2. 2. Les polarons

Le polaron est une charge positive (radical cation) ou négative (radical anion) introduit par oxydation ou réduction d'une molécule de polymère conducteur. La charge accompagnée d'une distorsion obligatoire est mobile, non seulement le long de la chaîne polymère, mais aussi dans la chaîne voisine par le mécanisme de saut [30]. Par conséquent, ces ions radicaux méritent une reconnaissance, comme une espèce indépendante. Le polaron est censé être présent dans les polymères conjugués, ayant généralement des structures anneaux (ring)

comme des fragments de monomère. Dans le cas de la polyaniline, indiqué sur la figure I-4, le polaron se forme par une suppression (ou l'introduction) d'un second électron qui conduit à la formation d'un radical délocalisé sur plusieurs doubles liaisons.

La présence des polarons peut être mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) [32], ou par des mesures optiques [33].

I. 3. 2.3. Les bipolarons

Un bipolaron est une molécule ou une partie de chaîne macromoléculaire présentant deux charges dans un système conjugué. Les charges peuvent être localisées au centre de la chaîne ou à ses terminaisons [30].

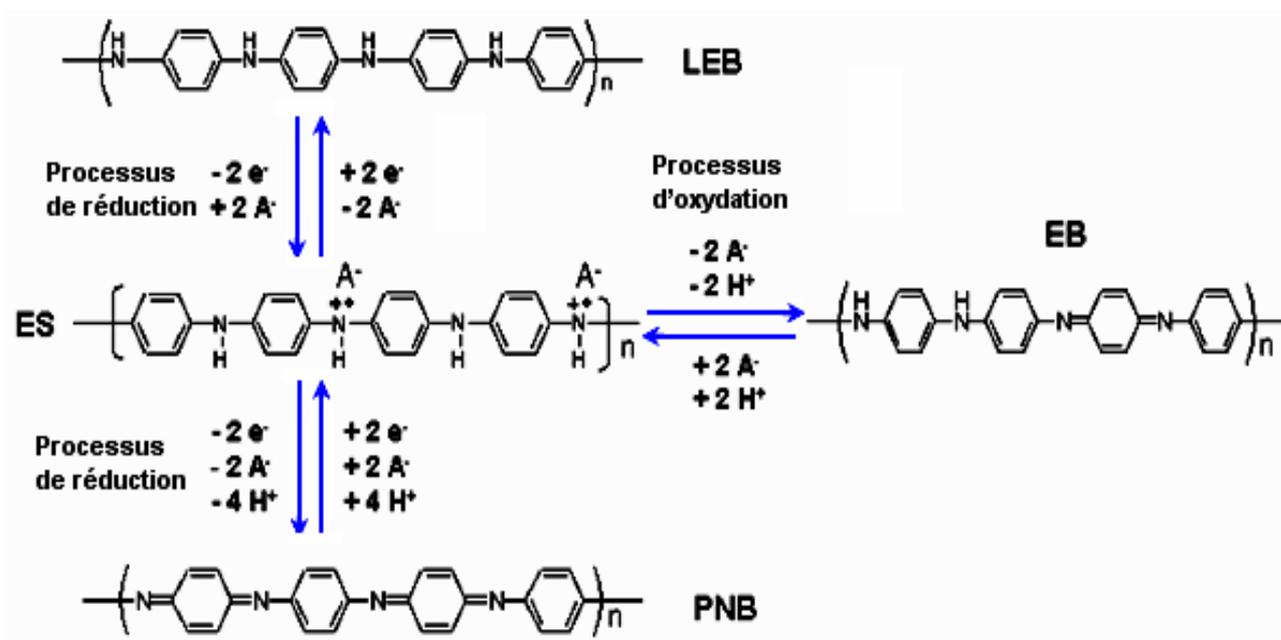


Figure I-3 : Les structures chimiques des états normalement trouvés d'oxydation de la polyaniline (la leucoemeraldine base (LEB) plein-réduit, l'émeraldine base (EB) moitié-oxydé et la pernigraniline base (PNB) plein-oxydé) et les transitions d'eux à la forme correspondante de sel d'émeraldine (ES) par un processus de dopage redox ou un non-redox processus de dopage.

Un bipolaron peut également être formé par la dimérisation de deux polarons en raison de leur caractère radical. Les deux ions dans un bipolaron ont besoin d'être isolés les uns des autres pour minimiser les interactions défavorables. Les travaux récents suggèrent qu'au moins cinq anneaux sont nécessaires pour stabiliser une espèce dicationique. La conversion entre les

neutres, polaronique, et des espèces bipolaroniques est réversible, en utilisant des moyens soit chimique ou électrochimique pour oxyder ou réduire le polymère. Les différents états d'oxydation de la polyaniline sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées au polyaniline (Figure I-3). Généralement, le dopage des polymères conducteurs s'effectue par une oxydation ou une réduction du polymère, impliquant ainsi un changement du nombre d'électrons. La polyaniline peut être aussi dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PANI-EB) avec les réactions acido-basique, pour obtenir le sel d'éméraldine (bipolaron). La redistribution de la charge interne dans le sel de l'éméraldine donne aussi la forme du polaron [34]. La protonation de la (PANI-EB) s'effectue prioritairement sur les sites imines ($-N=$), sans modification du nombre d'électrons (π) du système. Seul le nombre d'électrons des orbitales (π) impliqué dans la conjugaison diminue. Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline dont le pKa est égale à 2,5 et 5,5. Ces valeurs sont attribuées respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines de la polyaniline éméraldine base (PANI-EB).

La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la distorsion locale du réseau soit supérieure à la répulsion coulombienne des deux charges. La distorsion autour d'un bipolaron est encore plus grande qu' autour d'un polaron.

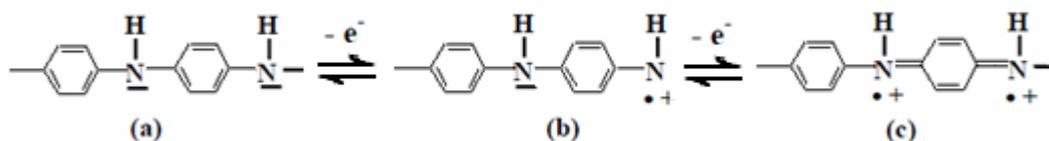


Figure I-4 : Mécanismes de formation du polaron (b) et du bipolaron (c) dans la chaîne de la polyaniline.

I. 3. 3. Transport de charges

À la différence de la conduction électronique dans les semi-conducteurs, la conduction dans les polymères conducteurs intrinsèques (PCI), est souvent appelée « conduction redox » parce qu'elle résulte du transfert de charge lié à des processus d'oxydation ou de réduction, processus conduisant à la création de polarons et bipolarons dans les polymères constitués de

cycles benzéniques ou solitons dans le polyacétylène, la conduction va se procéder par sauts (figure I-5) [35].

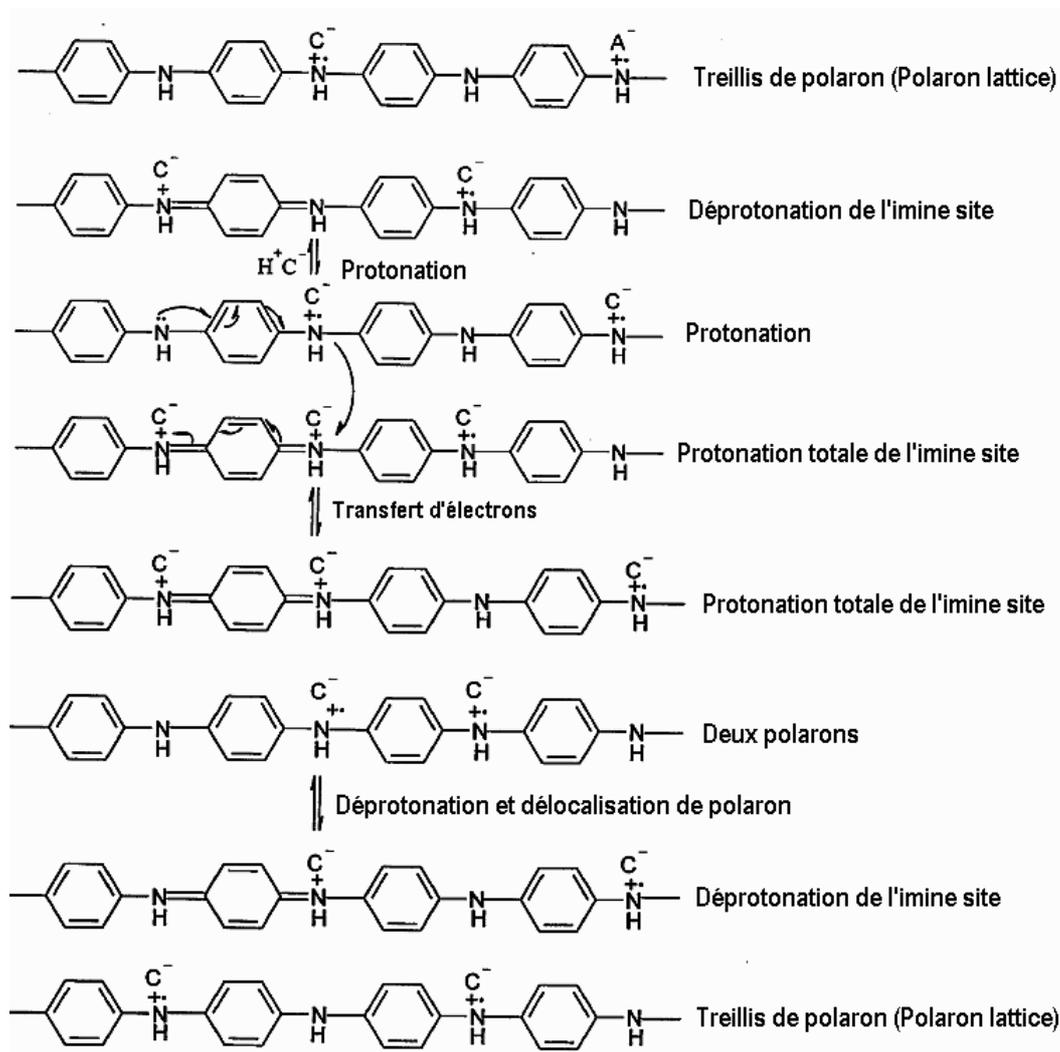


Figure I-5 : Le saut inter-chaîne mécanisme pour la polyaniline (PANI).

En général, la structure d'un échantillon réalisé à partir d'un polymère conducteur s'organise en un réseau de fibres interpénétrées contenant des chaînes de polymères. La conduction macroscopique dans un film de polymère conducteur est la superposition des conduction entre les chaînes et entre les fibres avec la conduction à l'intérieur de la chaîne (figure I-6).

Le transport de charge dans les polymères conjugués se fait de trois manières, conductivité intra-chaîne, inter-chaîne et inter-fibre. Le mécanisme de transport associé à la conduction intra-chaîne est à caractère unidimensionnel, alors que celui associé aux conduction inter-chaîne et inter-fibre est tridimensionnel.

Le long de la chaîne principale à cause de la délocalisation des orbitales (π), c'est la conduction intra-chaîne. Par saut entre les différentes chaînes de polymères, c'est la conduction inter-chaîne. Dans le transport par saut, les porteurs de charges se déplacent par effet tunnel entre les états localisés dans le gap. Ce mécanisme permet aux porteurs de charge de voyager dans tout le matériau, en sautant d'une chaîne à une autre chaîne adjacente dans le polymère [36].

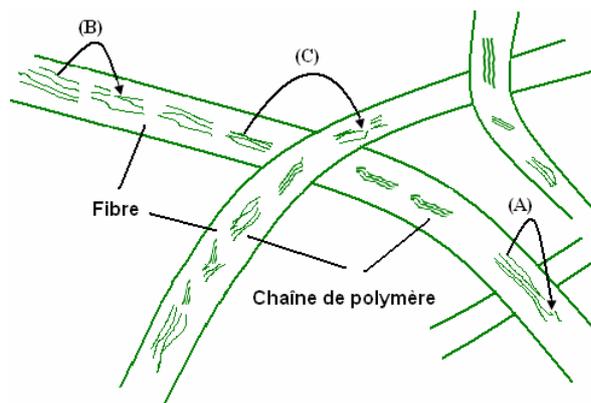


Figure I-6 : Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique; (a) conduction intra-chaîne, (b) conduction inter-chaîne, (c) conduction inter-fibre.

I. 3. 3. 1. Transport dans les chaînes de polymères conducteurs

Le dopage de la chaîne de polymère conjugué par un agent oxydo-réducteur fait apparaître des charges sur des séquences conjuguées.

Dans le cas du polyacétylène, les défauts topologiques, se transforment sous l'action du dopage, en défauts chargés (carbocations ou carbanions) et assurent le transport de charge le long de la chaîne. La conductivité électrique du matériau va dépendre de la mobilité de ces porteurs de charges qui sont des électrons délocalisés et l'on observe une augmentation importante de la mobilité. Les propriétés de transport vont dépendre du taux de dopage.

Pour les autres polymères conducteurs (polyparaphénylène, polypyrrole...), le dopage se traduit par l'apparition d'états énergétiques intermédiaires correspondant aux polarons et bipolarons, c'est la structure de bande. Ces porteurs de charges possèdent des mobilités qui sont localisées et réparties sur des domaines comportant quelques unités monomères seulement. Ces domaines restent isolés dans le cas d'un dopage faible, et une énergie importante est nécessaire pour que les charges puissent franchir la bande interdite (gap) [37].

La mobilité des charges est alors facilitée, et les niveaux polaroniques se fondent dans les bandes pour permettre un comportement métallique (figure I-7).

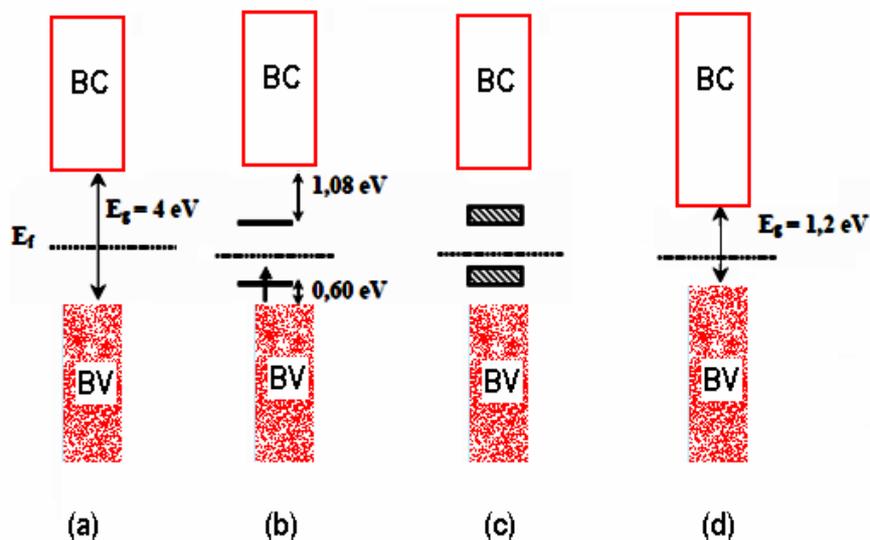


Figure I-7 : Évolution de la structure de bandes du polypyrrole en fonction du dopage : (a) non dopé; (b) dopage intermédiaire ; (c) dopage fort ; (d) dopage très élevé (hypothétique).

I. 3.4. Mécanisme de la conductivité électrique dans la polyaniline

La conductivité d'un matériau dépend de sa structure énergétique et du niveau électronique. Dans un solide cristallin, la dégénérescence des niveaux d'énergie atomique d'atomes ou de molécules est combinée pour former la bande d'énergie non dégénérée. La largeur de ces bandes dépend de la force d'interaction entre atomes ou molécules. La différence d'énergie entre la plus haute bande occupée (bande de valence) et la bande la plus basse inoccupée (bande de conduction) est appelée la bande interdite. Les propriétés électriques des matériaux conventionnels dépendront de la façon dont les bandes sont remplies. La conduction se produit quand un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction, mais cela ne peut se produire que lorsque les bandes sont vides ou pleines [38]. Si la bande est petite, alors l'excitation thermique peut être suffisante pour donner lieu à la conductivité. C'est ce qui arrive dans les semi-conducteurs classiques.

L'état électronique fondamental des polymères conducteurs est celle d'un isolant, avec une bande interdite entre les bandes de valence et les bandes de conduction. La conductivité de

ces polymères est transformée par le processus de dopage [39]. Le terme est dérivé du dopage par analogie avec les systèmes semi-conducteurs. Cependant, contrairement aux systèmes semi-conducteurs, le dopage ne se réfère pas au remplacement des atomes dans le matériau. Dopage dans le cas d'un polymère conjugué se réfère à l'oxydation ou la réduction du système π -électronique. Le p-dopage et dopage n, respectivement, peut-être effectué chimiquement ou électrochimiquement. Pour maintenir l'électroneutralité, le dopage nécessite l'incorporation d'un contre-ion. Par ailleurs, la conductivité d'un polymère peut être augmentée de plusieurs ordres en le dopant avec des substituants oxydants / réducteurs ou par le donneur / accepteur de radicaux. Le dopage est accompli par des méthodes chimiques, c'est-à-dire l'exposition directe du polymère conjugué à un agent de transfert de charge (dopant) dans une phase gazeuse ou une solution, ou par oxydation ou réduction électrochimique.

La polyaniline (PANI) occupe une position particulière parmi les polymères conducteurs dans cette forme la plus hautement conductrice. Elle peut être atteinte par deux processus complètement différents : dopage acide protonique et dopage oxydatif. Le même polymère dopé peut être obtenu par oxydation chimique (dopage p) de la base de la leucoemeraldine (LEB) [40,41]. Cela implique en réalité l'oxydation de la (σ/π) liaisons, plutôt que la liaison π du polymère, comme c'est généralement le cas dans le p-dopage [42].

Dans leur forme neutre (non dopée), la polyaniline leucoemeraldine (Figure I-8) est un diélectrique avec une largeur de bande interdite de 3,9 eV ou (315 nm), assignée à la transition électronique (π - π^*) des cycles benzéniques [43]. Pendant l'oxydation (dopage), les électrons peuvent se déplacer entre la (HOMO) et la (LUMO). En effet, la bande interdite est étroite (sa valeur est $\leq 2,7$ eV [44]) où le polymère devient un semi-conducteur.

La conductivité électrique ainsi que d'autres propriétés physiques de la polyaniline (PANI) dopée sont généralement expliquées dans le cadre de la théorie du polaron-bipolaron [45, 46]. La Figure I-8, montre une représentation schématique de l'effet des dopants sur la conductivité des matériaux en référence à la théorie de la bande interdite.

La nature des porteurs de charges (polarons et bipolarons), qui sont formés pendant le processus de dopage est d'un intérêt particulier dans le mécanisme de conduction.

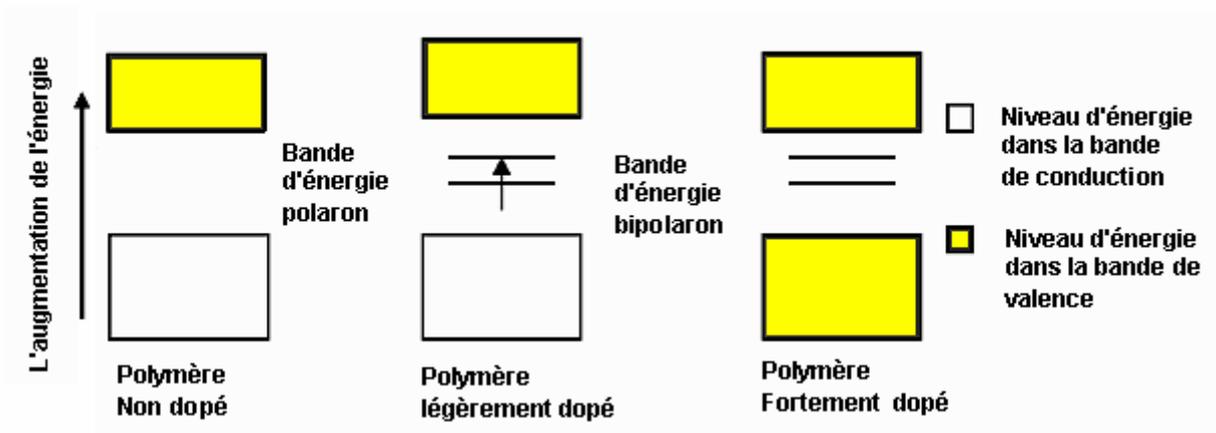


Figure I-8 : L'effet des dopants sur la conductivité de la polyaniline (PANI).

Du point de vue chimique, un radical cation (causé par un dopant agissant comme un accepteur d'électrons) qui est partiellement délocalisé sur un segment de polymère est appelé un polaron, car il polarise le milieu autour de lui. Si un autre électron est retiré à partir du polymère, deux choses peuvent arriver. S'il est enlevé d'une section éloignée de la chaîne il forme un autre polaron, qui est indépendant du premier. Si l'électron sort (en enlevant un électron non apparié) il se forme un dication, qui est appelé un bipolaron. Le fragment chargé peut voyager le long de la chaîne polymère par réarrangement des liaisons simples et doubles. Un faible taux de dopage donne lieu à un polaron, alors que les niveaux de dopage élevés ont tendance à donner naissance à un bipolaron.

I.4. Exemple d'un polymère conducteur : la polyaniline

I.4.1. Structure de la polyaniline en fonction de son état d'oxydation

Contrairement aux autres polymères conducteurs qui ne présentent qu'une seule possibilité de transition isolant-conducteur en fonction de leurs états d'oxydation, la polyaniline possède une seconde possibilité de transition isolant-conducteur en fonction de son état de protonation.

Il existe trois types de polyaniline (figure I-9): la leuco-éméraldine, l'éméraldine, et la pernigraniline.

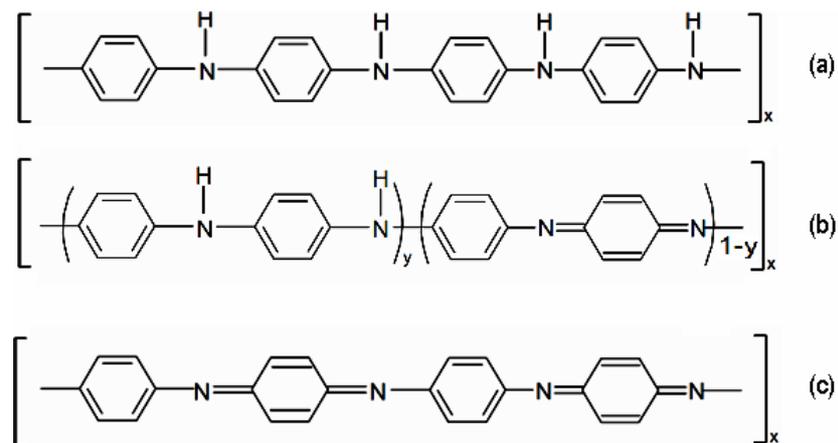


Figure I-9 : Les différentes formes de la polyaniline base ; (a) : la leuco-éméraldine, (b) : l'éméraldine, (c) : la pernigraniline.

La forme non dopée (isolante) de la polyaniline est souvent dite éméraldine base. Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline qui autorise plusieurs états réduits et oxydés (figure I-10) qui influent sur les performances de la conductivité [47].

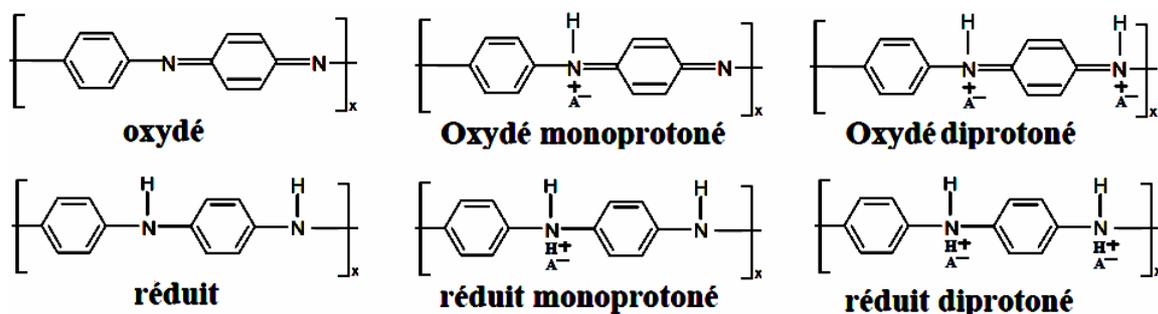


Figure I-10 : Les différentes configurations des motifs de la polyaniline.

L'éméraldine base dopée est la forme la plus conductrice de la polyaniline. Elle consiste en une suite égale de motifs réduits $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-]$ et oxydés $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}-]$ (figure I-9 et I-10). L'éméraldine dopée peut atteindre des niveaux de conduction assez élevés (régime de conduction métallique) lorsqu'elle est dopée au maximum ; le matériau est alors une suite égale d'unités réduites et d'unités oxydées diprotonées (figure I-11), c'est la forme la plus communément utilisée.

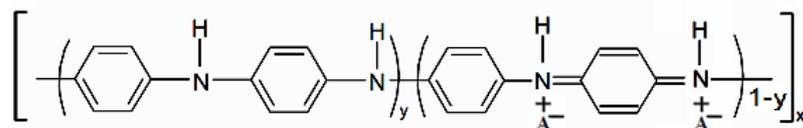


Figure I-11 : La polyaniline dopée (couleur verte en solution).

I.4.2. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. La polyaniline peut être synthétisée par l'une des techniques suivantes [49-52] :

- La polymérisation électrochimique ;
- La polymérisation photochimique ;
- La polymérisation par émulsion inverse ;
- La polymérisation par plasma ;
- La pyrolyse ;
- La polymérisation auto-catalytique ;
- La polymérisation enzymatique.

I.4.2.1. Synthèse par voie chimique

Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant constituent une seule et même phase.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide (H_2SO_4), et un pH compris entre 1 à 3.

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

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1

mol/L, un rapport molaire oxydant / monomère (persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ /aniline) inférieur ou égal à 1,15 [48] et un temps de polymérisation de deux heures.

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

I.4.2.1.1. Effet de la température de polymérisation

- A température ambiante [54,55], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.
- Entre 0 et 5°C [56] (domaine de températures largement utilisées), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol⁻¹ (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).
- A basse température (<-30°C) [53,57-59], température atteinte par addition de sels tels que (LiCl) et (CaF₂), la masse molaire de la polyaniline est élevée (> 400 000 g/mol) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

I.4.2.1.2. Effet de la nature de l'acide

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [60,61].

I.4.2.1.3. Effet de la nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), le trioxochlorate de potassium (KClO₃) et le trichlorure de fer (FeCl₃) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de (FeCl₃) [62] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

I.4.2.1.4. Effet de la nature du solvant

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [63].

I.4.2.2. La synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [64]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

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

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

L'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés du produit obtenu a été étudiée dans le cas de la polymérisation électrochimique de l'aniline.

I.4.2.2.1. Effet de la nature de l'électrode de travail

Un large panel de matériaux peut être utilisé en tant qu'électrode de travail comme : des plaques en platine, en or, en carbone vitreux, en carbone vitreux réticulé ou en une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposée sur du verre. Il peut arriver que la nature de l'électrode soit incompatible avec un dépôt de polyaniline [65 ,66].

I.4.2.2.2. Effet de la nature de l'acide

Comme écrit précédemment, l'aniline est soluble dans l'eau acidifiée. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation [67]. On obtient ainsi une polyaniline ayant une structure spongieuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » avec l'acide chlorhydrique.

I.4.2.2.3. Effet de la nature du solvant

Les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se font généralement en milieux aqueux en présence d'acide fort. Cependant il existe des exemples de synthèse dans des solvants organiques, comme par exemple l'acétonitrile [68]. Dans tous les cas, les polymères obtenus ont une faible conductivité.

I.4.2.3. La polymérisation par plasma

La polymérisation par plasma consiste à utiliser le mode continu et pulsé comme méthode principale pour synthétiser les polyanilines et les poly (3-fluoroanilines) étudiées en vue d'une application capteur. Cette technique originale implique des mécanismes de polymérisation différents de ceux rencontrés lors de polymérisations classiques. Ainsi, le plasma sera tout d'abord défini puis les mécanismes à l'origine de la formation d'un polymère plasma seront détaillés.

I.4.2.3.1. Définition d'un plasma

Le terme « plasma » a été utilisé la première fois par le physicien Irving Langmuir en 1928 [69,70] pour décrire le comportement de gaz soumis à une décharge électrique par analogie au plasma sanguin. Le plasma, appelé aussi le quatrième état de la matière, est un gaz partiellement ionisé mais macroscopiquement neutre, constitué d'espèces chimiques neutres (atome, molécule ou fragment de molécule, radicaux), chargées (ions et électrons) ou excitées dont la désexcitation peut donner lieu à l'émission de photons (UV-visible-IR). Ainsi, le plasma est un milieu gazeux conducteur ; alors que dans des conditions usuelles, un gaz ne permet pas la conduction de l'électricité. Le plasma constitue plus de 99% de la matière dans l'univers connu. On rencontre des plasmas naturels tels que les aurores boréales, les étoiles, les éclairs. Mais, le plasma peut aussi être généré artificiellement en laboratoire et en industrie.

Historiquement, on parlait de plasma pour un gaz totalement ionisé mais la définition a été revue et corrigée. Dorénavant, on appelle plasma, un gaz même partiellement ionisé. On a donc défini le degré d'ionisation pour rendre compte de ce phénomène et classer les plasmas en différentes catégories. Le degré d'ionisation (α) d'un plasma est défini par la formule :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + N} \quad (\text{I.1})$$

Où (N) représente la densité des espèces neutres, (n_i) celle des ions.

Pour caractériser les plasmas et les phénomènes liés on utilise différentes notions :

- Le degré d'ionisation α :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (I.2)$$

Avec (n_e) : la densité électronique et (n_n) : la densité des particules neutres. Si ($\alpha \ll 1\%$) alors le plasma est dit « faiblement » ionisé et si ($\alpha \approx 1\%$) alors il est dit « fortement » ionisé.

Si on rapproche le degré d'ionisation des interactions particulières on pourra aussi classifier selon les mêmes catégories.

Un gaz faiblement ionisé a des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron.

On utilisera la notation usuelle : ($v_{e0} \gg v_{ee}, v_{ei}$) pour un gaz fortement ionisé on a alors : ($v_{e0} < v_{ee}, v_{ei}$).

Il existe trois grandes catégories de plasma :

1. Les plasmas chauds (étoiles, plasma de fusion ...) dans lesquels on observe un équilibre thermodynamique. Le degré d'ionisation est proche de 1 ($\alpha \approx 1$), ($T > 10^6$ K).
2. Les plasmas thermiques (arc électrique) dans lesquels on observe un équilibre thermique. En effet, les espèces présentes dans le plasma ont des températures similaires, $T_e \approx T_i \approx T_{\text{gaz}} \approx 10^4$ K.
3. Les plasmas froids (décharges électriques dans les gaz) ou plasmas hors équilibre. Ils sont peu ionisés ($\alpha < 10^{-4}$). La température (l'énergie) des électrons est très supérieure à celle des ions, $T_e \approx 10^4$ K $\gg T_i \approx T_{\text{gaz}} \approx 300$ K. Les ions sont considérés comme « froids ». Un gaz faiblement ionisé a des fréquences de collision électron-neutre supérieures aux fréquences de collision électron-ion ou électron-électron. Le plasma froid peut être considéré comme une « mer » de molécules neutres dans laquelle se déplacent quelques électrons et ions.

La décharge électrique à l'origine d'un plasma froid est, dans de nombreux cas, entretenue par un courant continu ou alternatif variant de quelques kHz (Basses Fréquences, BF) jusqu'à des valeurs supérieures à 300 MHz (microondes) en passant par les radiofréquences (RF : 13,56

MHz, largement utilisée). Le couplage du champ électromagnétique au plasma peut être inductif (ICP : *Inductively Coupled Plasma*) avec l'utilisation d'un solénoïde enroulé autour d'un tube en verre par exemple ou capacitif (CCP : *Capacitively Coupled Plasma*) avec des électrodes internes ou externes à l'enceinte du réacteur.

I.4.2.3.2. La polymérisation plasma : une polymérisation « atomique »

Contrairement aux processus de polymérisation classique, le précurseur de la phase plasma appelé monomère peut ne pas contenir des fonctions polymérisables comme une double liaison. Toute molécule organique ou inorganique est un monomère potentiel pour la polymérisation plasma. Ainsi, des films polymères plasma peuvent être obtenus à partir de nombreux monomères comme des hydrocarbures saturés ou non (méthane, benzène), des composés fluorocarbonés (tétrafluorométhane, tétrafluoroéthylène), des composés à base de silicium (silanes, siloxanes) et des composés organométalliques (tétraméthyle d'étain). Il est même possible de réaliser des copolymérisations à partir de deux monomères polymérisables, d'un seul polymérisable auquel est ajoutée une molécule non polymérisable (O_2 , N_2), voire même d'un mélange d'espèces non polymérisables comme (CF_4) et (H_2). En outre, la vitesse de croissance du polymère plasma est liée à la masse du monomère utilisé et presque indépendant de sa nature chimique contrairement aux méthodes de polymérisation conventionnelles. De ce fait, la polymérisation plasma est décrite par Yasuda [71] comme étant une polymérisation « atomique » alors que les polymérisations classiques sont qualifiées de « moléculaires ». En effet, un polymère plasma ne contient que très peu d'unité monomère répétitive, le monomère ayant subi des fragmentations et/ou des réarrangements d'une partie ou de la totalité des atomes le constituant. Ainsi, la structure du polymère plasma a peu de relation directe avec le monomère utilisé.

Yasuda a défini un paramètre (W/FM) [71] rendant compte de la dissociation, de la fragmentation du précurseur gazeux lors de la polymérisation plasma. Le paramètre (W/FM) en (J/kg) représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur où (W) correspond à la puissance de la décharge, (F) au débit molaire et (M) à la masse molaire du précurseur. En jouant sur ce paramètre, la structure du polymère plasma obtenu peut être plus ou moins contrôlée. En effet, différents régimes plasma ont été identifiés en fonction de ce paramètre (W/FM) :

1. A faible (W/FM) : Le plasma est caractérisé par un déficit en énergie. Les molécules de précurseur sont peu fragmentées dans le plasma et leur structure est plus largement

conservée. La formation du polymère est limitée par l'énergie injectée dans le système.

2. A fort (W/FM) : Le plasma est caractérisé par un déficit en précurseur. Presque toutes les liaisons du monomère sont rompues et l'apport d'énergie supplémentaire n'influence pas la polymérisation plasma. Ainsi, la majorité des monomères polymérisent selon un « processus atomique » et le polymère obtenu résulte de la recombinaison des différents atomes et fragments présents dans le plasma. La formation du polymère est alors limitée par l'alimentation en monomère.

Le rapport (W/FM) nécessaire à la transition du régime déficient en énergie à déficient en précurseur, correspondant au rapport critique $(W/FM)_C$, est proportionnel à l'énergie spécifique de liaison du monomère correspondant à la somme des énergies de liaison du monomère divisé par la masse molaire de celui-ci. Cependant, ce paramètre ignore l'influence de la pression de travail, un autre paramètre aisément maîtrisable lors de la polymérisation plasma. Une augmentation de cette pression entraîne une augmentation de la quantité de précurseurs présents dans le réacteur.

I.4.2.3.3. Compétition entre le dépôt et la dégradation du polymère plasma

Les interactions plasma/surface jouent aussi un rôle dans la polymérisation plasma. Les films polymères en croissance subissent un phénomène d'ablation dû à leur bombardement par des espèces énergétiques (ions) créées dans le plasma.

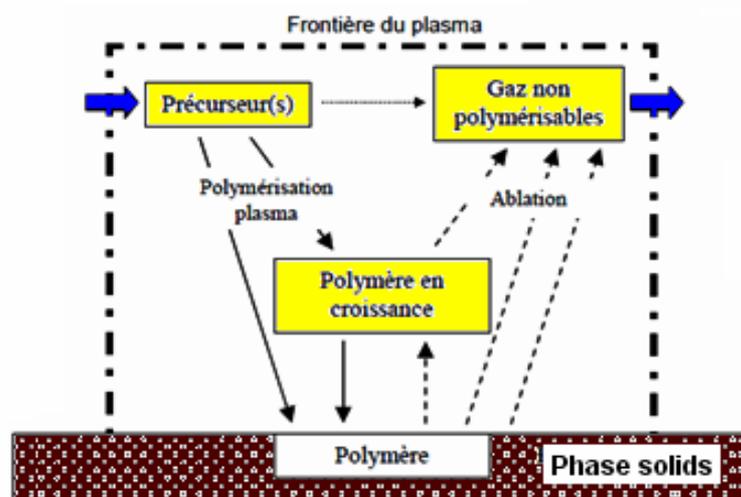


Figure I-12: Mécanisme CAP (*Competitive Ablation and Polymerization*).

Les fragments arrachés au polymère en croissance peuvent être réactivés voire défragmenter dans le plasma et se redéposer ou non. Ainsi, la formation de films polymère plasma résulte d'un mécanisme simultané de polymérisation et de dégradation présenté par le mécanisme CAP (*Competitive Ablation and Polymerization*) [71,72] dans la figure I-12 ci-dessus.

I.4.3. Solubilité de la polyaniline

La stabilité chimique et thermique de la polyaniline fut démontrée dans la littérature [73- 76], mais la mise en oeuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'infusibilité et d'insolubilité. Comme la plupart des autres polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants organiques. De plus la PANI a une tension de surface de l'ordre de 200 mN/m jusqu'à 2000 mN/m, aucun solvant n'a une telle tension de surface. De surcroît, Wessling et al en 1999 [77] ont montré que la solubilité de la PANI est gouvernée par ses propriétés thermodynamiques, comme son entropie, défavorables à la dissolution. En outre, Gregory et al [78] ont attribué la non-solubilité de la PANI à la non-disponibilité de solvants pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophilique du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, l'éméraldine base (EB) non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidine (NMP) [79], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [80] et le diméthyl-formamide (DMF) [18], ainsi que l'acide sulfurique [82]. La solubilité de la PANI-EB dans le N- méthylpyrrolidinone permet de produire le polymère sous forme de films et de fibres [83], que l'on peut doper une fois le solvant évaporé.

Afin de résoudre et d'améliorer la solubilité de la polyaniline, on synthétisa plusieurs dérivés du polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale, le dopage par des acides organiques fonctionnalisés ainsi que des acides de Lewis et le dopage de type n de la polyaniline. L'incorporation de groupements, tels que les groupements ($-\text{CH}_3$), ($-\text{OCH}_3$) et ($-\text{SO}_3\text{H}$) en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [84-90].

I.4.3.1. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage dans les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) est en général, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées [6].

On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente (figure I-13) ainsi que la solubilité du polymère. Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères.

I.4.3.2. Techniques du dopage

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

- Dopage gazeux ;
- Dopage en solution ;
- Dopage électrochimique ;
- Auto-dopage ;
- Dopage par échange d'ions.

De ce fait, les trois premières méthodes sont largement utilisées car faciles et peu coûteuses.

- **Le processus de dopage gazeux :** les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.
- **Le dopage en solution :** consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.
- **La technique de dopage électrochimique :** le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus, les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolyte dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.

- **L'auto-dopage** : ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère.

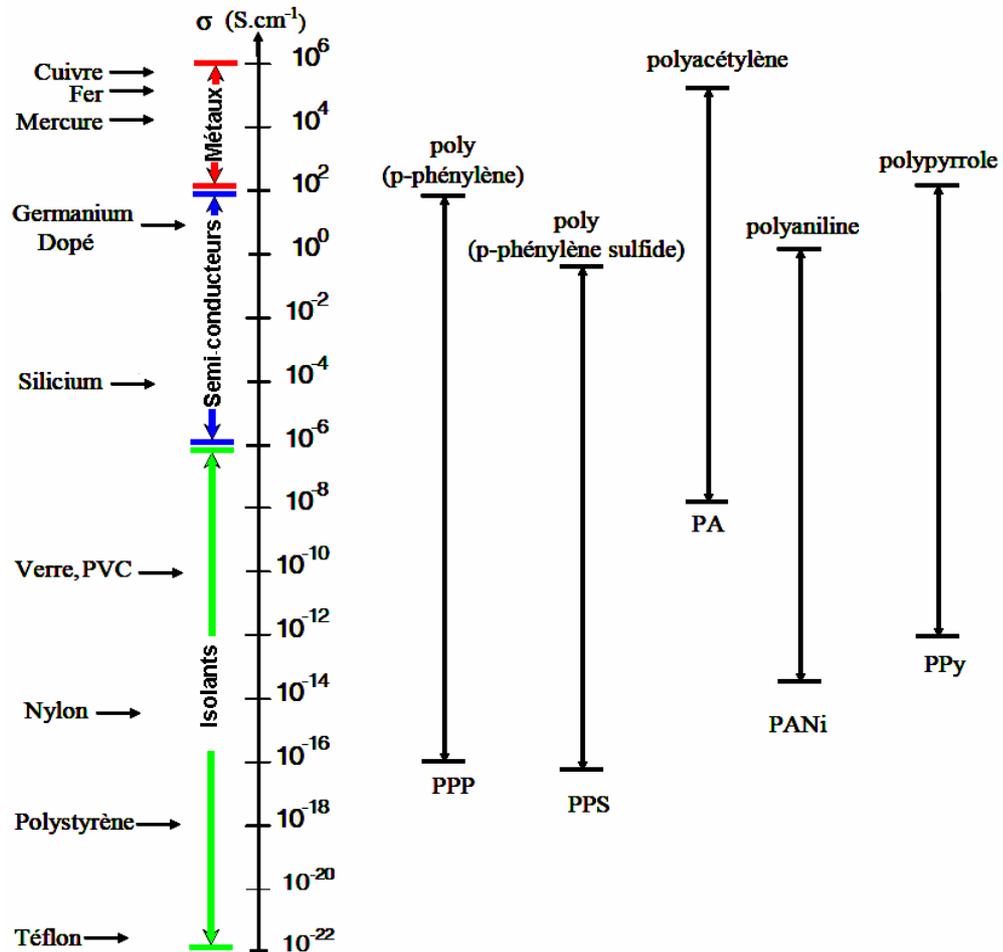


Figure I-13 : Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.

- **Dopage par échange d'ions** : dans ce cas des radiations de haute énergie telle que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz (SF_6) ou des radiations de neutrons en présence de (I_2), a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, telles que (SF_6) et le (I_2), se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grandes énergies [91].

I.4.3.3. Le dopage oxydant

Il existe peu d'articles traitant du mécanisme de dopage à l'iode de la polyaniline, souvent contradictoires dans les résultats expérimentaux et leur interprétation. Zeng et Ko ont étudié le dopage avec (I_2) dans une solution d'éthanol de l'éméraldine et de la leucoéméraldine dans leurs formes bases. Ils ont proposé deux mécanismes différents, un prenant place sur l'azote des fonctions imine (cycle quinoïde) dans le cas de l'éméraldine [92,93] (Figure I-14a) et l'autre sur l'azote des fonctions amine (cycle benzénique) pour la leucoéméraldine [47] (Figure I-14b). Dans les deux cas, les contre-ions formés sont attribués à (I_3^-) et (I_5^-) et une augmentation de la conductivité de 8 et 11, ordres de grandeur observés pour l'éméraldine et la leucoéméraldine, respectivement.

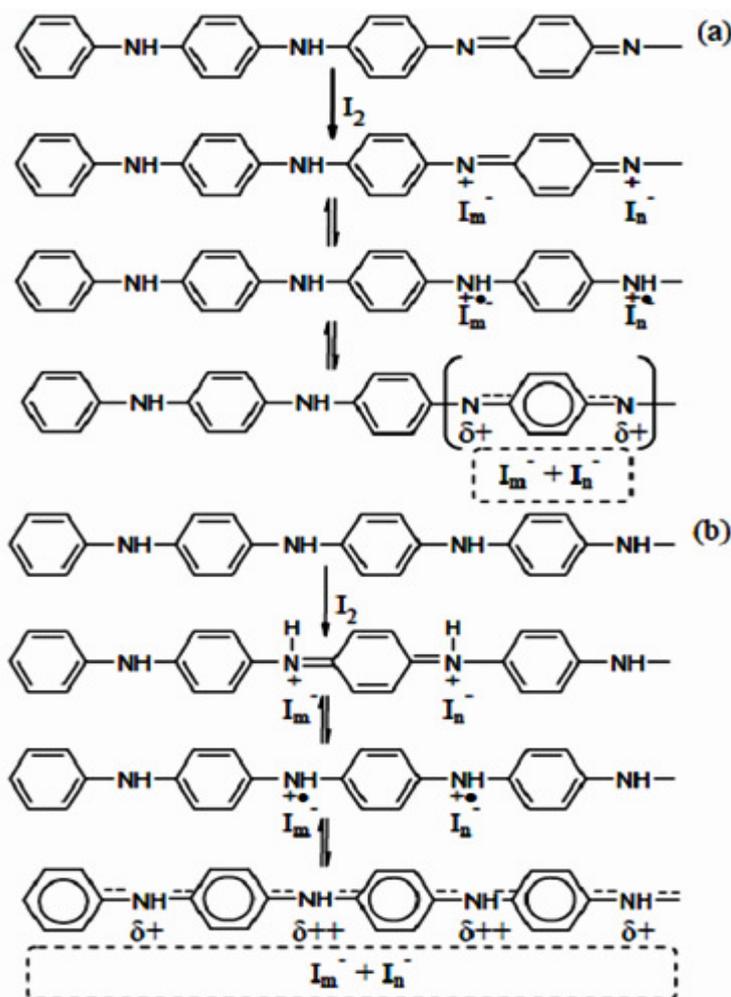


Figure I-14 : Mécanisme de dopage avec (I_2) (a) sur l'éméraldine base et (b) sur la leucoéméraldine base.

Récemment, l'équipe de Stejskal [94] a étudié la réaction de l'éméraldine base avec (I_2) dans un mélange éthanol-eau. Le mécanisme de dopage à l'iode correspondrait à une protonation de l'éméraldine base avec HI (Figure I-15b) qui est produit lors de l'oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline (Figure I-15a). Une augmentation de 5 ordres de grandeur de la conductivité est observée et le contre-ion est présumé être I^- même si rien n'exclut (I_3^-) et (I_5^-).

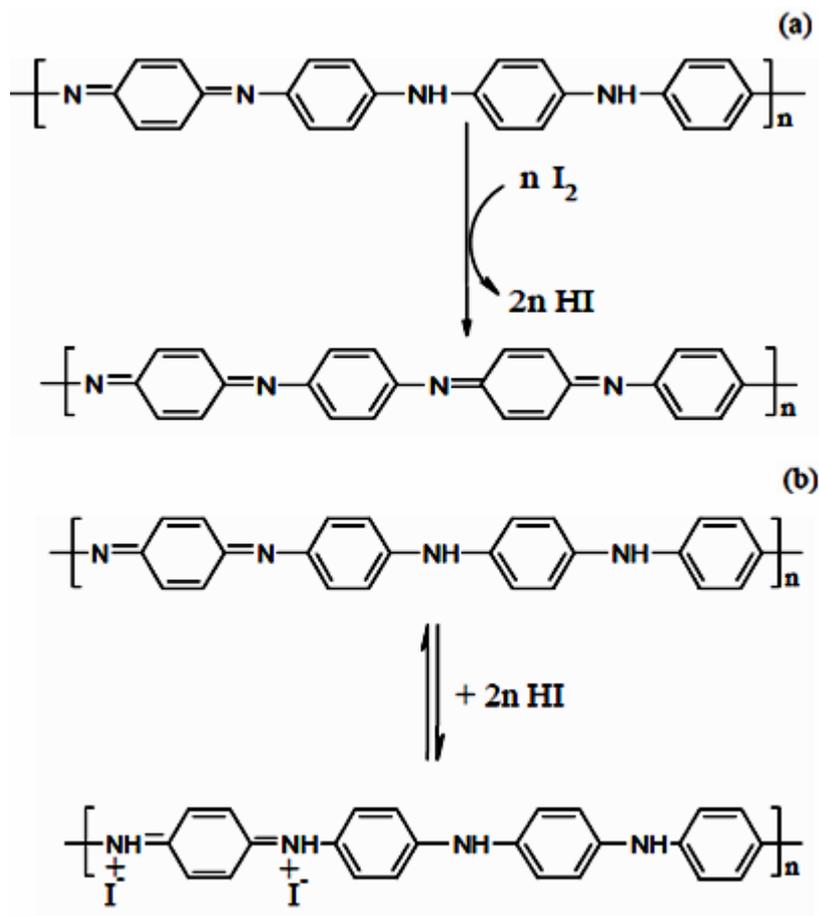


Figure I-15 : Mécanisme de dopage avec (I_2) (a) première étape, formation de HI par oxydation de l'éméraldine base en pernigraniline et (b) protonation de l'éméraldine base par HI.

L'équipe de Gizdavic-Nikolaidis [95] a dopé l'éméraldine base en l'exposant à des vapeurs d'iode. Le polymère obtenu a une conductivité supérieure de 5 ordres de grandeur par rapport à sa forme non dopée. Le mécanisme de dopage proposé ici (Figure I-16) se rapproche de celui présenté par Stejskal [94], mais le contre-ion est attribué à (I_3^-) et non à (I^-). La première étape correspond à une oxydation par l'iode de quelques cycles benzéniques entraînant la

formation de HI comme sous-produit de la réaction puis la seconde et dernière étape, est la protonation des cycles quinoïdes entraînant la formation de polarons (cations-radicaux).

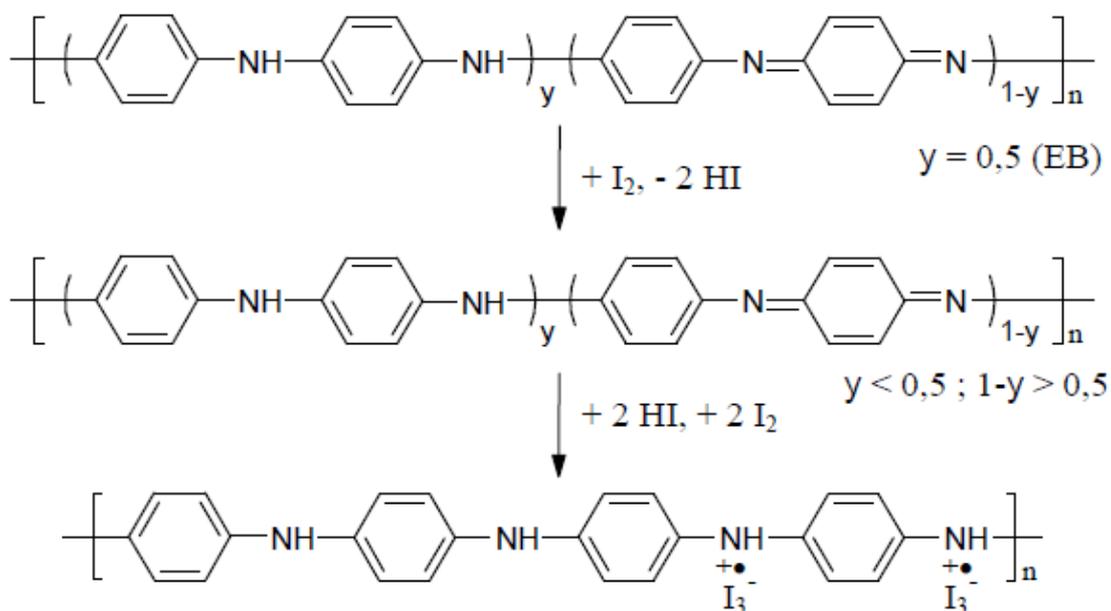


Figure I-16 : Mécanisme de dopage à l'iode de l'émeraldine base. La seconde étape se limite seulement à une petite partie des cycles quinoïdes en fonction de la quantité de HI formé.

I.4.3.4. Le dopage acide

Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'émeraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour obtenir la forme dopée, le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément. La plupart des auteurs s'accordent sur un dopage via la protonation des imines (cycles quinoïdes), le mécanisme proposé est présenté dans la Figure I-17. En considérant les structures de résonance, la charge et le spin peuvent être largement délocalisés, expliquant la conductivité observée, autour de 15 S/cm avec HCl comme dopant.

D'autres acides tels que l'acide camphor sulfonique (CSA), l'acide polyacrylique (PAA) ont également été utilisés pour améliorer la solubilité et la stabilité thermique des polymères conducteurs obtenus [96-99].

Des polyanilines substituées [100-102] directement sur leurs cycles aromatiques par des groupements acide tels que l'acide sulfonique ou l'acide phosphonique (Figure I-18a et Figure I-18b, respectivement) sont des polyanilines capables de s'auto-doper. L' « auto-dopage »

semble s'opérer immédiatement via la protonation des imines des cycles quinoïdes rendant ainsi le polymère conducteur.

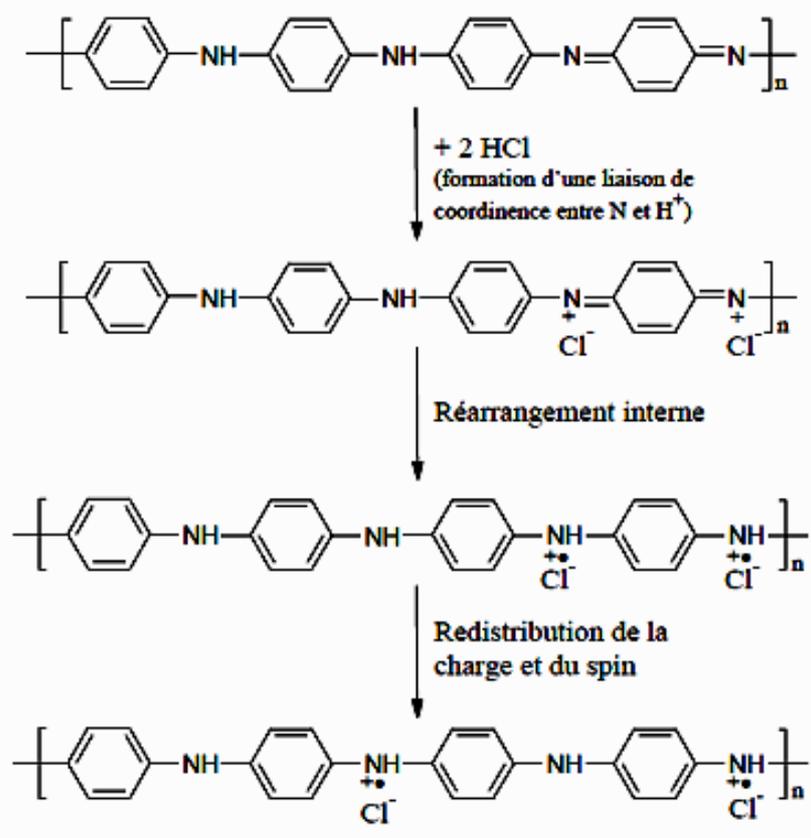


Figure I-17 : Mécanisme de dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl).

Le mécanisme proposé s'apparente à celui du dopage de l'éméraldine base avec un acide fort tel que (HCl). La conductivité du polymère auto-dopé est moins importante mais sa stabilité est améliorée par rapport aux polymères dopés non substitués.

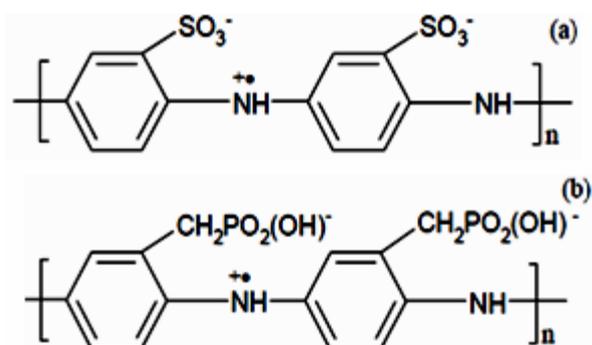


Figure I-18 : Polyanilines auto-dopées : (a) polyaniline sulfonée [poly(acide *o*-aminobenzènesulfonique)] et (b) polyaniline phosphonée [poly(acide *o*-aminobenzylphosphonique)].

I.4.3.4.1. Dopage par des acides organiques fonctionnalisés

L'utilisation d'acides organiques fut introduite en 1992 par Cao et al. [103] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Ainsi l'acide n-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) a permis de solubiliser la PANI directement à l'état dopé [103].

Récemment plusieurs autres méthodes ont été proposées pour améliorer la solubilité de la PANI. Ceci inclut l'utilisation de plusieurs solvants, comme le chloroforme, le toluène, le xylène ou le méta-crésol. Les films obtenus permettent d'atteindre de fortes conductivités pour un matériau polymère (de 100 à 400 S/cm). La PANI dopée par le m-crésol est alors devenue le système de référence et a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les différentes propriétés de ce matériau [103-106]. Après évaporation du solvant du complexe liquide (PANI, dopant, solvant), on obtient des films conducteurs. Par exemple Adams et al [20] ont employé l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-Npropanesulfonique (AMPSA) comme dopant et l'acide 2,2-dichloroacétique (DCAA) comme solvant. D'où l'obtention de films très conducteurs (210 S/cm). Le complexe peut aussi être mélangé à des polymères en solution pour obtenir des composites conducteurs.

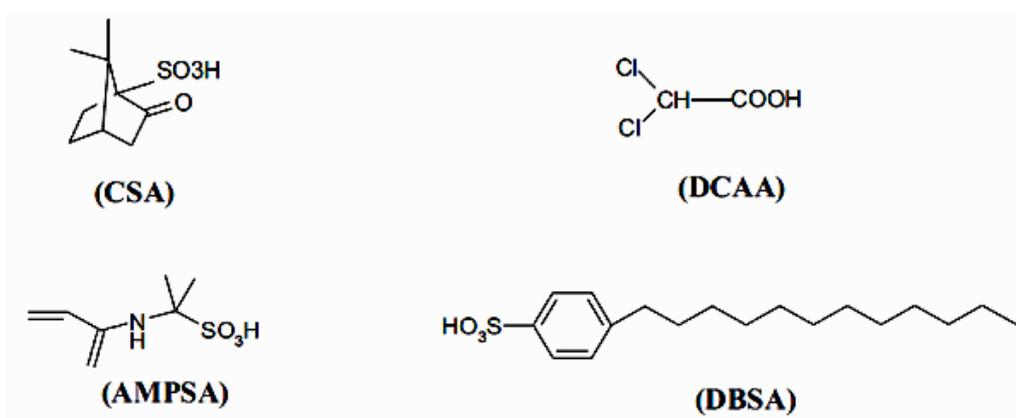


Figure I-19 : Exemple d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline conductrice.

Depuis lors, de nombreux dopants protoniques de la PANI ont été synthétisés afin d'améliorer les propriétés des films obtenus tout en conservant de bonnes propriétés de transport électronique. Sur le principe du dopant-surfactant s'est ainsi développé le concept de dopants bi-fonctionnels, voire multi-fonctionnels, constitués d'une fonction acide pour le dopage et

d'une autre fonction spécifique conférant certaines propriétés à la PANI dopée. Ainsi l'utilisation de l'acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique (AMPSA) permet non seulement de doper et mettre en oeuvre la PANI à partir de solution dans l'acide 2,2-dichloroacétique (DCA), mais également d'obtenir des films présentant de bonnes propriétés mécaniques tout en conservant une conductivité électronique supérieure à 200 S/cm [107-108].

La Figure I-19 regroupe des exemples d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline (PANI).

On peut également citer le cas des PANI auto-dopées (Figure I-20) constituées de chaînes de polyaniline greffées par des groupements dopants acides sulfoniques [98,99], phosphoriques [101] ou boroniques [102]. Les PANI auto-dopées présentent une meilleure solubilité avec l'avantage d'être soluble dans l'eau, et surtout restent conductrices sur une large gamme de pH. En effet la PANI dopée par un dopant extérieur se dédope vers des pH compris entre 4 et 5 alors que les PANI auto-dopées peuvent rester dopées jusqu'à des pH très basiques. Cependant, elles présentent une mauvaise stabilité mécanique et la conductivité demeure largement plus faible (plusieurs ordres de grandeur) en raison d'effets stériques.

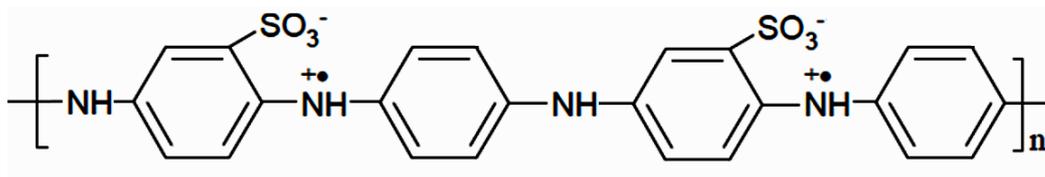


Figure I-20 : Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques [52,53].

Enfin, il faut également souligner l'importance du solvant utilisé pour le dopage et la mise en oeuvre [104]. En effet les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également du mode de mise en oeuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants. Pour expliquer l'influence du solvant de mise en oeuvre, MacDiarmid *et al.* [109] introduisirent la notion de dopage secondaire qui rend compte des interactions du solvant avec la PANI et/ou le dopant favorisant une certaine organisation des chaînes dans le matériau. Ainsi Rannou *et al.* [110] ont montré que la délocalisation électronique des porteurs de charge pouvait être ajustée en sélectionnant le couple dopant/solvant de façon appropriée.

Les acides phosphoniques étant très acides, sont également de bons dopants pour la PANI. Toutefois, il n'est pas encore possible d'élaborer une PANI à la fois très conductrice et possédant de bonnes propriétés mécaniques avec ces dopants. Enfin il existe des dopants plastifiants ou « plast-dopant », par exemple des acides diesters sulfophtaliques et sulfosucciniques, qui permettent d'une part, d'obtenir des conductivités élevées (par protonation de la polyaniline) et d'autre part, ils plastifient le système pour améliorer les propriétés mécaniques des films de PANI. Ces deux familles associent la possibilité de dopage de la PANI, à des propriétés plastifiantes. Dufour et al [111,112] ont synthétisé différents 1,2-di(alkyl) ou di(alcoxy) esters de l'acide 4-sulfo-1,2-benzendicarboxylique, et les 1,2 di(alkyl) ou di(alcoxy) esters de l'acide 2-sulfo-butane-1,4-dioïque. Ils ont montré que ce type de dopant permet de solubiliser la PANI. De plus ils améliorent les propriétés mécaniques et la conductivité de la PANI. La Figure I-21 rassemble différentes formules chimiques de plusieurs diesters porteurs de groupements latéraux alkyl ou alcoxy de longueurs variables selon les références [111,112].

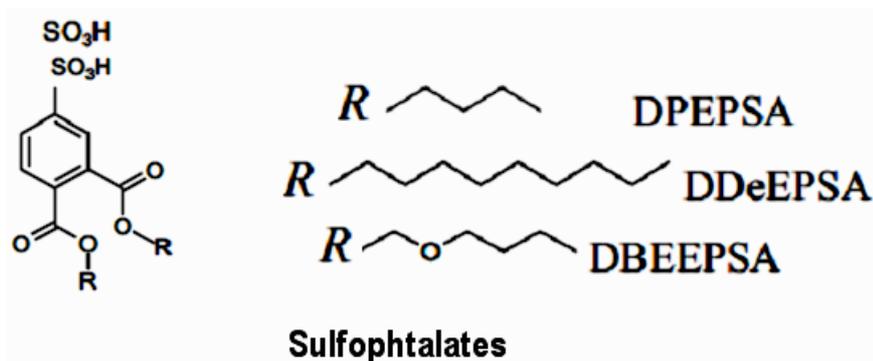


Figure I-21 : Structure et abréviations des dopants utilisés.

I.4.3.4.2. Dopage par des acides de Lewis

La complexation de la PANI avec des acides de Lewis, en l'occurrence (AlCl_3), (GaCl_3), (SnCl_4) ou (FeCl_3) solubilise la PANI dans le nitrométhane ou l'acétonitrile. Ces acides ne dissolvent ni la PANI non dopée, ni sa forme protonée [113]. Ces acides permettent de complexer les sites imines et les sites amines de la PANI. Cette propriété permet de diminuer très fortement les interactions interchaînes, de sorte que la PANI dopée soit soluble. Toutefois, cette méthode présente deux désavantages : la diminution de la conductivité des

films obtenus et leur sensibilité à l'hydrolyse. Le dédopage qui en résulte limite les possibilités d'application de cette méthode.

I.4.3.5. Dopage de type n de la polyaniline

Ce type de dopage se fait à partir de la forme émeraldine, par des bases fortes (par exemple NaH, KH) [114]. La Figure I-22, montre le mécanisme du dopage.

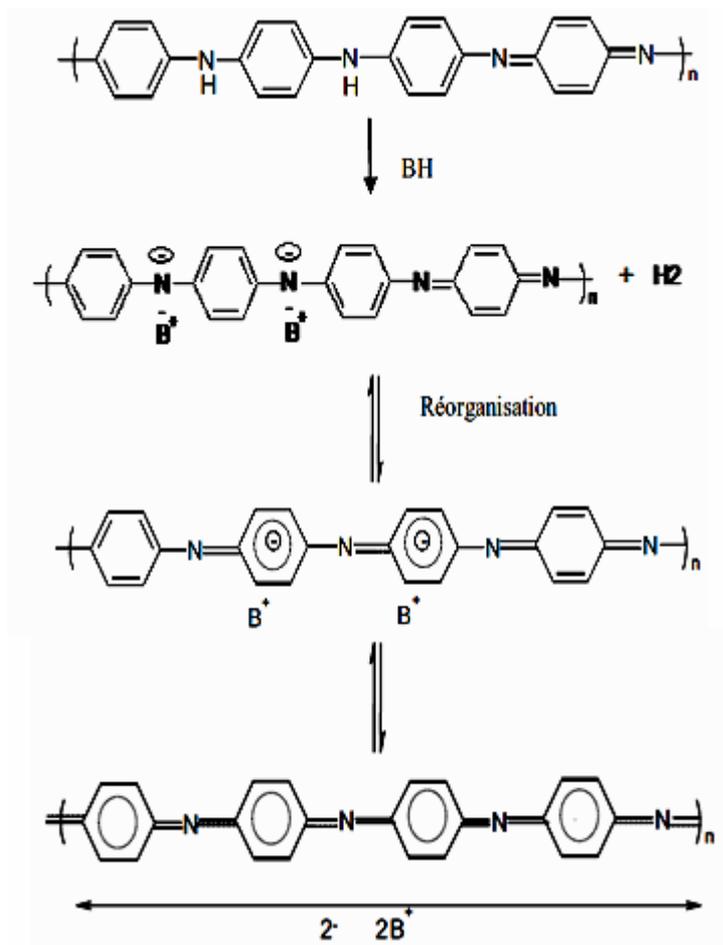


Figure I-22 : Mécanisme de dopage n de la polyaniline.

I.4.3.6. Polyaniline substituée

La polymérisation de dérivés d'aniline peut améliorer la solubilité de la PANI, notamment par le choix des substituants qui ont un effet solubilisant. C'est le cas des groupements alkyle [24], alkoxy [115], des acides phosphoniques [116] et sulfonique [117]. Les PANIs substitués par ces groupements sont plus solubles et ceux qui sont hydrosolubles ont montré une stabilité

thermique. Le seul inconvénient de la PANI substituée réside dans l'augmentation de sa solubilité au détriment de la conductivité [118].

I.4.4. Mise en dispersion de la polyaniline

La polyaniline est caractérisée par les liaisons hydrogènes qui se forment entre les sites amines de la chaîne adjacente (groupements donneurs) et les sites imines (groupements accepteurs). De ce fait, il serait inadéquat de parler de paramètre de solubilité du polymère parce qu'en réalité, aucun solvant ne peut dissoudre complètement ce composé. En effet, la dissolution du polymère par un solvant implique que chaque molécule est complètement encerclée par les molécules du solvant (solvatée). Par conséquent, il est légitime de parler de dispersion de polyaniline [119].

Une dispersion (ou suspension) colloïdale peut être définie comme un mélange hétérogène à l'échelle microscopique. C'est un système contenant au moins deux phases distinctes : une phase dispersée (discontinue) et un milieu dispersif (solvant, continu). Le solvant se trouve incapable de subdiviser l'espèce chimique à un niveau moléculaire, mais plutôt en de fines particules plus ou moins équitablement dispersées dans le solvant. La taille de ces particules étant en dessous du micron (entre 1nm et 1 μm), il est impossible de déceler à l'oeil nu s'il s'agit de dispersion ou bien de solution [120].

Plusieurs études ont porté sur la mise en dispersion de la polyaniline qui peuvent être divisées en deux classes de produits ; la première classe utilise un émulsifiant externe et la deuxième classe utilise l'incorporation d'un « émulsifiant interne » qui fera partie de la chaîne polymère ou la polymérisation en émulsion, il s'agit le plus souvent d'un réactif apportant des motifs hydrophiles. Il y a deux principaux groupes hydrophiles.

- Groupe non ionique : Ethoxylates d'alcools gras ou Ethoxylates d'acides gras ;
- Groupe anionique : Sulfonates (dodécylbenzènesulfonate) ou Carboxylates (Laurate de sodium).

L'introduction de ces motifs rend possible la stabilisation des systèmes polymères dans l'eau avec une taille de particules organiques allant de 0,10 à 5,0 μm ; la stabilité dépend cependant des conditions de synthèse et du type de groupe hydrophile utilisé (Figure I-23).

Actuellement il existe un grand nombre de voies de synthèse pour la deuxième classe, et le comportement du polymère sera différent selon notamment la concentration et les

caractéristiques chimiques du groupe hydrophile, la masse molaire et le caractère hydrophile plus ou moins marqué des unités dans la chaîne du polymère [121-124].

Le terme microémulsion pour la première classe peut être défini comme une fine émulsion obtenue par agitation de deux liquides non-miscibles dont la stabilité thermodynamique est assurée par la présence d'un tensioactif. Selon Capek [124].

Lorsque la concentration en tensioactif dépasse la concentration micellaire critique, les molécules de tensioactif forment des micelles inverses (Figure I-23) permettant la « solubilisation » de composés hydrophiles dans la phase organique. À plus faible concentration en tensioactif la formation de micelles permettant la solubilisation de composés lipophiles est observée [125].

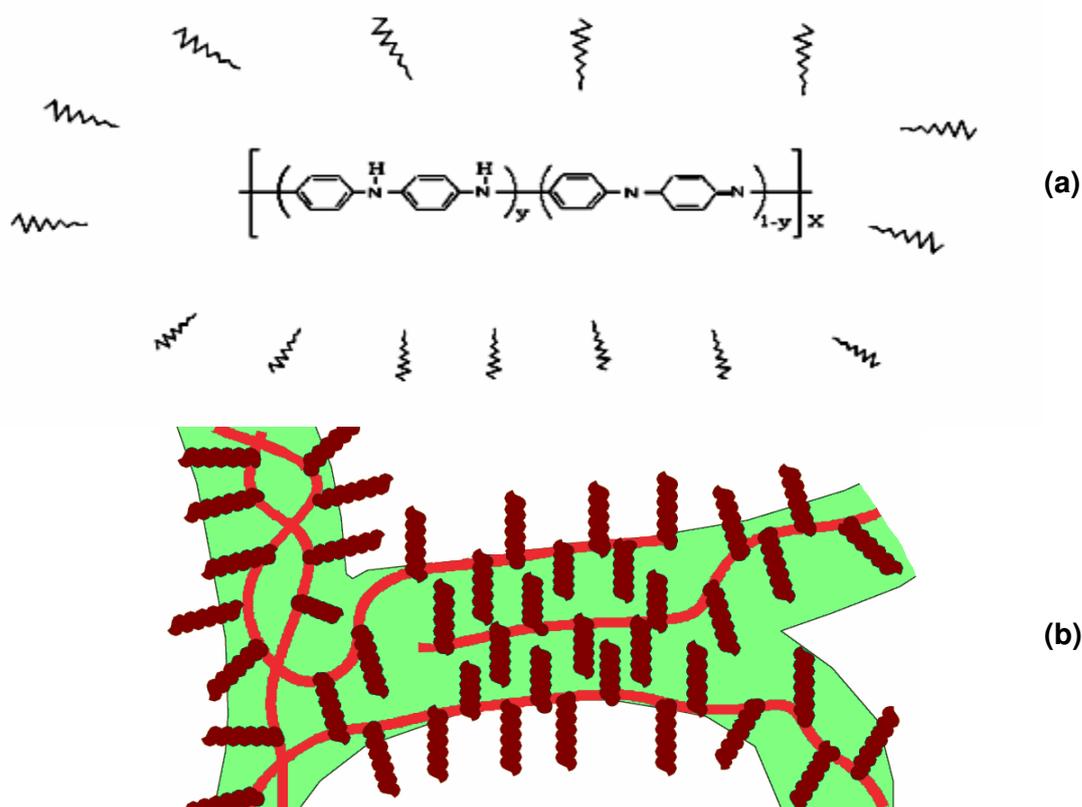


Figure I-23 : Représentation schématique polyaniline en dispersion (émulsion) : (a) Formation de nanoparticules par la méthode microémulsion et (b) représentation schématique d'une micelle.

Dans cette thèse, nous décrivons comme un premier objectif, un procédé de la dispersion aqueuse de polyaniline qui a été mis au point en utilisant un émulsifiant externe, nous avons pu montrer qu'on peut produire la polyaniline dispersée à partir d'une agitation vigoureuse pour cisailer le système et générer des dispersions et vaincre les forces interfaciales

intermoléculaires existantes, et néanmoins diminuer sa tension de surface (Tableau I-3) et augmenter la stabilité de la dispersion.

Tableau I-3 : Tension de surface de quelques solvants (mN/m).

Aniline	Morpholine	Pyrrolidone	DMSO	M-Cresol	NMP	DMF	P-Xylene
42,9	23,5	47,7	24	32,5	25	25	28,4

Une dispersion colloïdale peut être considérée comme stable lorsque aucune séparation de phase rapide (à l'échelle macroscopique) ne se produit par sédimentation ou par crémage. De ce fait, il faut fournir de l'énergie pour créer une surface de contact entre les deux liquides [126] ainsi conserver cette structure est justement minimiser cette énergie de surface en rajoutant un agent tensioactif [127].

I.5. Conclusion

Cette étude bibliographique montre la très large gamme de recherches effectuées sur les polymères conjugués semi-conducteurs et conducteurs, ainsi que la polyaniline et les méthodes pour la faire dissoudre.

Il a été démontré que pour la synthèse de la polyaniline, de nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés finales du polymère obtenu. À partir de cela, notre objectif est de trouver les paramètres permettant l'obtention d'un film ayant la conductivité la plus élevée et de comprendre leurs modes d'actions sur la corrosion.

Nous nous intéressons plus particulièrement à étudier le dopage de la polyaniline qui permet d'apparaître des charges électriques sur les chaînes et de résoudre la solubilité de la polyaniline et ainsi permettre son utilisation dans différents milieux. La dispersion de la polyaniline par l'utilisation de quelques émulsions spécifiques offre une nouvelle possibilité de dissoudre complètement la polyaniline en phase aqueuse et permet son utilisation comme un inhibiteur de corrosion.

I.6. Références bibliographiques

- [1] Oudet, C., Polymères, Structures et Propriétés, Masson, Paris, 1993, p.1

- [2] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 16, 578-580.
- [3] Mario Leclerc, Robert E. Prud'homme. Transport properties of substituted poly(acetylenes), *Macromolecules*, 1987, 20 (9), pp 2153–2159.
- [4] Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R R; Baughman, R H., Highly Conducting Charge-Transfer Complexes of Poly(p-phenylene), *J. Chem. Phys.*, 1979,71, 1506-1507.
- [5] Rehahn, M., Schluter, A D., Wegner, G., Soluble Poly(para-phenylene)s 3. Variation of the length and the density of the solubilizing side chains. *Makromol. Chem.*, 1990,191, 1991.
- [6] Gettinger, C.L., Heeger, A.J., Drake, J.M., Pine, D.J. A Photoluminescence Study of Poly(Phenylene Vinylene) Derivatives—the Effect of Intrinsic Persistence Length. *J. Chem. Phys.* 1994, 101 (2), 1673-1678.
- [7] Sato, M., Tanaka, S., Kaeriyama, K. J., Soluble conducting polythiophenes, *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986,873-874.
- [8] Roncali, J., Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, *Chem. Rev.*, 1992,92,711-738.
- [9] Diaz, A F., Kanazawa, K. K., Gardini, G.P.,J. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 635-636.
- [10] Moon, D.K, Padias, A B., Hall, H. K, Huntoon, T., Clavert, P. D., Electroactive polymeric materials for battery electrodes – copolymers of pyrrole and pyrrole derivatives with oligo(ethyleneoxy) chains at the 3-position. *Macromolecules*, 1995,28,6205-6210.
- [11] MacDiarmid, A. G., Chiang, J.E., Halpern, M., Huang, W. S ., Mu, S. L., Somarisi, N. L., Wu, W., Yaniger, S. I, Polyaniline”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, Volume 121, Issue 1-4, P 173-180, 1985.
- [12] Yong, C., Smith, P., Heeger, A J., *Synth. Met.*, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, Volume 57, Issue 1, Pages 3514-3519, 1993.
- [13] Li, X. G., Huang, M. R, Yang, Y., Synthesis and Characterization of Poly (aniline-co-xylylidine) s *Polym. J.*, Vol. 32 (2000), No. 4 pp348-353.

- [14] Zhao, B., Neoh, K. G., Kang, E. T., Concurrent N-Alkylation and Doping of Polyaniline by Alkyl Halides, *Chem. Mater.*, 2000, 12 (6), pp 1800–1806.
- [15] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004).
- [16] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., Metallic transport in polyaniline, *Nature*, 441, 65, (2006).
- [17] Bruson, H.A. and Staudinger, H., "Cyclopentadiene Rubber" A. New Cyclic Synthetic Polymerization Product. *Ind. Eng. Chem.*, 1926. 18(4): p. 381-383.
- [18] McNeill, R., et al., Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 1963. 16(663): p. 1056-1075.
- [19] B.A. Bolto and Weiss, D.E., Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential. *Australian Journal of Chemistry*, 1963. 16(6): p. 1076-1089.
- [20] Bolto, B.A., McNeill, R., and Weiss, D.E., Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 1963. 16(6): p. 1090 - 1103.
- [21] Shirakawa, H., The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers. *Current Applied Physics*, 2001. 1(4-5): p. 281-286.
- [22] Shirakawa, H., The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 2002. 125(1): p. 3-10.
- [23] Shirakawa, H., et al., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 1977. 39(17): p. 1098 LP - 1101.
- [24] Shirakawa, H., et al., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977: p. 578 - 580.
- [25] Kohlman, R.S. and Epstein, A.J., *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, inc. ed, ed. second. 1998, New York.
- [26] Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press, Editor. 2003. p. 237.
- [27] Jérôme BRAS, Stéphane GUILLEREZ, Brigitte PÉPIN-DONAT Preparation of Conjugated Gels of Regioregular HT Sexi(3-n-octylthiophene) and Related Star Molecules *Chem. Mater.* 2000, 12 (8), 2372-2384.

- [28] PÉPIN-DONAT,B, VIALLAT,A, REBOURT,E, BRAS,J., A new class of conducting polymers: fully conjugated gels of poly (octylthiophene). *Synth. Met.* 1999, 102 (1-3), 1506-1509.
- [30] Jean Luc BREDAS, G. Bryan STREET Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers *Acc. Chem. Res.* 1985, 18 (10), 309-315.
- [31] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique, E1 862-1, (2002), pp1-20.
- [32] Genoud,F; Guglielmi,M; Nechtschein, M; Genies, E and Salmon, M, ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole, *Physical Review Letters*, 55 (1985) pp 118.
- [33] Brédas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K.and Street, G. B., Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Physical Review B Condensed Matter*, 30 (1984) pp 1023.
- [34] PRON, A and RANNOU, P, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 135-190.
- [35] Wallace, G.G., Spinks, G.M and Teasdale, P.R., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, Technomic, Lancaster, 1997.
- [36] *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, (Ed. P. Ch:mdrasekha:"), Kluwer academic publishers: Boston (1999).
- [37] Brédas, J.L., Thémans,B. , Fripiat, J.G., André, J.M., Chance, R. R., Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping,*Phys. Rev. B* 29, 6761-6773 (1984).
- [38] Kuo C.-T., Chen S.-A., Hwang G.-W., Kuo H.-H. Field-effect transistor with the water-soluble self-acid-doped polyaniline thin films as semiconductor // *Synthetic Metals*. – 1998. – 93. – P. 155 – 160.
- [39] Zeng X.-R., Ko T.-M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines // *Polymer*. – 1998. – Vol. 39, № 5. – P. 1187 – 1195.
- [40] MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F., Epstein A.J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers // *Synthetic Metals*. – 1987. - Vol. 18, № 1-3. – P. 285 – 590.

- [41] Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* - 1987. - Vol. 36, № 6. - P. 3475 - 3478.
- [42] MacDiarmid A.G. Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers // *Reviews of modern physics.* – 2001. – 73. – P. 701 - 712.
- [43] Huang W.S., MacDiarmid A.G. Optical properties of polyaniline // *Polymer.* - 1993. - Vol. 34, № 9. - P. 1833 – 1845.
- [44] Foot P.J.S., Simon R. Electrochromic properties of conducting polyanilines, *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 22. – P. 1598 – 1603.
- [45] Bredas J.L., Street C.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers // *Accounts Chem. Res.* - 1985. - Vol. 18, № 10. - P. 309 - 315.
- [46] Reiss H. Theoretical analysis of protonic acid doping of the emeraldine form of polyaniline // *J. Phys. Chem.* – 1988. – 92. – P. 3657 – 3662.
- [47] J. C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13, 193-205 (1986).
- [48] Syed, A.A. and Dinesan, M.K., Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 1991. 38(8): p. 815-837.
- [49] Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. *Synthetic Metals*, 2002. 128(3): p. 311-316.
- [50] Liao, C. and Gu, M., Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. *Thin Solid Films*, 2002. 408(1-2): p. 37-42.
- [51] Xu, P., Singh, A., and Kaplan, D., Enzymatic Catalysis in the Synthesis of Polyanilines and Derivatives of Polyanilines, in *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers*. 2006. p. 69-94.
- [52] Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. *Synthetic Metals*, 2001. 119(1-3): p. 337-338.
- [53] Stejskal, J., et al., The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, 1998. 96(1): p. 55-61.
- [54] Adams, P.N., Apperley, D.C., and Monkman, A.P., A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state ¹⁵N n.m.r. spectroscopy. *Polymer*, 1993. 34(2): p. 328-332.

- [55] Kenwright, A.M., et al., Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. *Polymer*, 1992. 33(20): p. 4292-4298.
- [56] Alcacer, L., *Conducting Polymers, Special Applications*. 1987: D. Reidel Publishing Company. p105.
- [57] Adams, P.N., et al., Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer*, 1996. 37(15): p. 3411-3417.
- [58] Adams, P.N. and Monkman, A.P., Characterization of high molecular weight polyaniline synthesized at -40 °C using a 0.25:1 mole ratio of persulfate oxidant to aniline. *Synthetic Metals*, 1997. 87(2): p. 165-169.
- [59] Beadle, P.M., et al., Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*, 1998. 95(1): p. 29-45.
- [60] Cao, Y., et al., Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 1989. 30(12): p. 2305-2311.
- [61] Morales, G.M., Miras, M.C., and Barbero, C., Anion effects on aniline polymerisation. *Synthetic Metals, International Conference on Science and Technology of Synthetic*, 1999. 101(1-3): p. 686.
- [62] Yasuda, A. and Shimidzu, T., Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃. *Synthetic Metals*, 1993. 61(3): p. 239-245.
- [63] Geng, Y., et al., Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic Metals*, 1998. 96(1): p. 1-6.
- [64] Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. 84(19): p. 3618-3622.
- [65] Huang, Z., et al., Selective Deposition of Conducting Polymers on Hydroxyl-Terminated Surfaces with Printed Monolayers of Alkylsiloxanes as Templates. *Langmuir*, 1997. 13(24): p. 6480-6484.
- [66] Guan, F., et al., Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4): p. 131-137.
- [67] Duic, L.J., Mandic, Z., and Kovacicek, F.J., The effect of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis, morphology, and conductivity of polyaniline. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994. 32(1): p. 105-111.

- [68] Lapkowski, M. and Fryczkowski, R., Electrochemical synthesis of soluble polyaniline in non aqueous solutions. Polish Journal of Chemistry, 1994. 68(8): p. 1597-1602.
- [69] Langmuir, I., The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths. Physical Review, 1929. 33(6): p. 954 LP - 989.
- [70] Kobayashi, H., Shen, M., and Bell, A.T., Effects of Reaction Conditions on the Plasma Polymerization of Ethylene. Journal of Macromolecular Science, Part A, 1974. 8(2): p. 373 - 391.
- [71] Yasuda, H., Plasma polymerization. 1985, New York: Academic Press. 432.
- [72] Inagaki, N., Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. 1996, Lancaster: Technomic. 276.
- [73] X. H. Wang, Y. H. Geng, X. L. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, Thermal behaviors of doped polyaniline, Synth. Met., 69, 265-266 (1995).
- [74] Tsocheva,D, Zlatkov,T et Terlemezyan,L, J. Thermal. Anal., 53, 895 (1998).
- [75] M. Angelopoulos, C. E. Asturier, S. P. Ermer, E. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. A. Akhtar, A. J. Epstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 151, 160 (1988).
- [76] Haa, C. C., Shackleton, L. W et Elsenbaumer, R. L. Symposium on Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials, Boston, MA Dec. 6 (1991).
- [77] Wessling,B, Polyaniline on the metallic side of the insulator-to-metal transition due to dispersion: the basis for successful nano-technology and industrial applications of organic metals, Synthetic Metals, 1999, 102, 1396-1399.
- [78] Gregory, R. V., In Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed., T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (eds.), Marcel Dekker, New York, 1998, p.437.
- [79] Angelopoulos, M, Ray, A, Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J.. Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine, Synthetic Metals, Volume 21, 63-70, 1987.
- [80] Inoue, M, Navarro, R.E., Inoue, M.B., New soluble polyaniline: Synthesis, electrical properties and solution electronic spectrum, Synthetic Metals, Volume 30, 199-207, 1989.

- [81] Mohilner, D.M, Adams, R.N., Argersinger, W.J. Journal of the American Chemical Society, 1962, 84, 3618-3622.
- [82] Liao, Y. H., Kwei, T. K., Levon, K., Macromol. Chem. Phys Investigation of the aggregation phenomenon of polyaniline in dilute solutions., Volume 196, Issue 10, Pages: 3107–3116, 1995.
- [83] Tzou, K., Grgory, R. V., Mechanically strong, flexible highly conducting polyaniline structures formed from polyaniline gels , Synth. Met., Volume 55, P 983-988 (1993).
- [84] D'Aprano, G, Leclerc, M, Zotti, G, et Schiavon, G., Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines), Chem. Mater., 7, 33, (1995).
- [85] Geniès, M., Noel, P., Synthesis and polymerization of o-hexylaniline : Characterization of the corresponding polyaniline, J. Electroanal. Chem., 310, 89, (1991).
- [86] Chevalier, J.W, Bergeron, J.Y, Dao, L.H, Synthesis, characterization, and properties of poly(N-alkylanilines), Macromolecules, 25, 3325, (1992).
- [87] Zheng, W. Y, Levon, K, Laakso, J, Osterholm, J. E., Characterization and Solid-State Properties of Processable N-Alkylated Polyanilines in the Neutral State , Macromolecules, 1994, 27 (26), pp 7754–7768.
- [88] Hua, M.Y., Su, Y.-N., Chen, S.-A. Water-soluble Self-acid-doped Conducting Polyaniline: Poly (aniline-co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline. Polymer 2000, 41, pp 813-815.
- [89] Zheng, W. Y., Levon, K., Tapani, T., Laasko, J., Osterholm, E., Doping-Induced Layered Structure in N-Alkylated Polyanilines, Polym. J., Vol. 28 (1996) , No. 5 pp412-418.
- [90] Comisso, N, Daolio, S, Mengoli, G, Salmaso, R, Zecchin, S, et Zotti, G., Chemical and electrochemical synthesis and characterization of polydiphenylamine and poly-N-methylaniline. J. Electroanal. Chem., Volume 255, Issues 1–2, Pages 97-110, 1988.
- [91] Green, A. G; Woodhead, A. E.; CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I.J. Chem.Soc vol. 97, p.2388-2403, 1910.
- [92] Zeng, X.-R. and Ko, T.-M., Structure - conductivity relationships of iodine-doped polyaniline. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1997. 35: p.

- 1993- 2001.
- [93] Zeng, X.-R. and Ko, T.-M., Structures and properties of chemically reduced polyanilines. *Polymer*, 1998. 39(5): p. 1187-1195.
- [94] Stejskal, J., et al., The reaction of polyaniline with iodine. *Polymer*, 2008. 49(1): p. 180-185.
- [95] Gizdavic-Nikolaidis, M. and Bowmaker, G.A., Iodine vapour doped polyaniline. *Polymer*, 2008. 49(13-14): p. 3070-3075.
- [96] Hu, H., Saniger, J.M., and Bañuelos, J.G., Thin films of polyaniline-polyacrylic acid composite by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 1999. 347(1-2): p. 241-247.
- [97] Athawale, A.A., Kulkarni, M.V., and Chabukswar, V.V., Studies on chemically synthesized soluble acrylic acid doped polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 2002. 73(1): p. 106-110.
- [98] Ryu, K.S., et al., Characterization of highly conducting lithium salt doped polyaniline films prepared from polymer solution. *Polymer*, 2001. 42(23): p. 9355-9360.
- [99] Koul, S., Dhawan, S.K., and Chandra, R., Compensated sulphonated polyaniline - correlation of processibility and crystalline structure. *Synthetic Metals*, 2001. 124(2-3): p. 295-299.
- [100] Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press, Editor. 2003. p. 237.
- [101] Chen, S.-A. and Hwang, G.-W., Structure Characterization of Self-Acid-Doped Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline in Its Aqueous Solutions and as Solid Film. *Macromolecules*, 1996. 29(11): p. 3950-3955.
- [102] Malinauskas, A., Self-doped polyanilines. *Journal of Power Sources*, 2004. 126(1-2): p. 214-220.
- [103] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A.J., Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synth. Met.*, 48, 91, (1992).
- [104] Ikkala, O. T., Pietilä, L.O., Ahjopalo, L., Österholm, H., Passiniemi, P.J., On The Molecular Recognition and Associations Between Electrically Conducting Polyaniline and Solvents, *J. Chem. Phys*, 103, 9855, (1995).

- [105] Ikkala, O.T., Pietilä, L.O., Passiniemi, P., Vikki, T., Österholm, H., Ahjopalo, L., Österholm, J.E., Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking, *Synth. Met.* 84, 55 (1997).
- [106] Lee, K., Cho, S., Park, S.H., Heeger, A.J., Lee, C.W., Lee, S.H., Metallic transport in polyaniline, *Nature*, 441, 65, (2006).
- [107] Adams, P.N., Devasagayam, P., Pomfret, S.J., Abell, L., Monkman, A.P., A new acidprocessing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics, *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 8293, (1998).
- [108] Pomfret, S.J.; Adams, P.N.; Comfort, N.P.; Monkman, A.P.; Inherently Electrically Conductive Fibers Wet Spun from a Sulfonic Acid Doped Polyaniline Solution, *Adv. Mater.* 10, 1351, (1998).
- [109] MacDiarmid, A.G.; Epstein, A. J.; The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.*, 65, 103, (1994).
- [110] Rannou, P.; Gawlicka, A.; Berner, D.; Pron, A.; Nechtschein, M.; Djurado, D.; Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols, *Macromolecules*, 31, 3007, (1998).
- [111] Dufour, B., Rannou P., Djurado. D., Janeczek. H., Zagorska. M., A. de Geyer, J. P. Travers, A. Pron. Low Tg, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity : Role of Dopant Engineering in the control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties, *Chem. Mater.*, 2003, 15 (8), pp 1587-1592.
- [112] Dufour, B., Rannou P., Fedorko. P., Djurado. D., Travers. J.P., Pron. A., Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline, *Chemistry of Materials*, 2001, 13 (11), 4032-4040.
- [113] Bajer. I.K., Pron. A., J. Abramowicz, Jeandey. C., Oddou. J.L., Sobczak. J.W., Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization, *Chem. Mater.*, 1999, 11 (3), pp 552-556.

- [114] Hua, M.Y., Hwang, G.W., Chuang, Y.H., Chen, S.A., Tsai, R.Y., Soluble *n*-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization, *Macromolecules*, 2000, 33, 6235-6238.
- [115] Xu, L.G., Ng, S.C., Chan, H.S.O., Polyaniline with omega-hydroxy alkoxy pendant substituent on the meta-position. *Synthetic Metals*, 123 (2001): 403-410.
- [116] Chan, H.S.O., Ho, P.K.H., Ng, S.C., Tan, B.T.G., Tan, K.L., *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117, 8517-8523.
- [117] Lin, H-K., Chen, S-A., Synthesis of new water-soluble self-doped polyaniline. *Macromolecules*, 2000, 33(22), 8117-8118.
- [118] Schemid, A.L., Lira, L.M., S.I.C. de Torresi, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 2005.
- [119] Wessling, B. , "Handbook of nanostructured Materials and Nanotechnology", E. Nalwa,ed., Academic press (1999), Vol. 5.
- [120] Shaw, D. J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann,Oxford, 4th Edn, Ch.1, 1992.
- [121] Chen, S.A.; and G.W.Hwang, Synthesis of water soluble self acid doped Polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7939-7940.
- [122] Deore, B.A.; Yu, I.; and Freund, M.S.; A switchable self-doped polyaniline: Interconversion between self-doped and non-self-doped forms, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 52-53.
- [123] Lin, H.K., and Chen, S.A., Synthesis of new water-soluble self-doped polyaniline, *Macromolecules.*, 33 (2000) 8117– 8118.
- [124] Capek, I., Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Adv. Colloid Int. Sci.* 2004, 110(1-2):49-74.
- [125] Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., Boutonnet, M., *Applied Catalysis A: General* 2004, 265, 207.
- [126] Kinlen, P.J., (1999) Emulsion-polymerization process and electrically- conductive polyaniline salts, US Patent No. 5863465.
- [127] Kinlen, P.J., Liu, J., Ding, Y., Graham, C.R. , et Remsen, E.E. , Procédé de polymérisation en émulsion pour la polyaniline biologique soluble et électriquement conducteur, *Macromolecules*, 1998, 31 (6), pp 1735-1744.

Chapitre II :

*Applications des polymères
dans la lutte contre la corrosion
des circuits d'eau de refroidissement*

II.1. Introduction

La protection des circuits de refroidissement était le souci de plusieurs chercheurs depuis les années 50. Différentes formulations inhibitrices ont été testées pour différents métaux comme l'acier au carbone, l'acier galvanisé, l'aluminium et ses alliages. Cependant, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces a été interdite ou limitée par les nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement.

Avant 1960, la prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les systèmes de refroidissement a été faite par l'addition de composés tels que les nitrites, les chromates, les sels de zinc et les phosphates. Le critère principal de sélection de ces inhibiteurs était leur efficacité [1]. Ce sont tout d'abord les chromates qui ont fait leur apparition sur le marché du conditionnement des eaux. Ces inhibiteurs du type anodique sont très efficaces contre la corrosion en milieu aqueux dans un large domaine de pH (5 à 10) pour de nombreux métaux.

L'action de sels de zinc comme inhibiteurs de corrosion est attribuée à la précipitation de l'hydroxyde de zinc sur les zones cathodiques. Les nitrites, possèdent également une efficacité inhibitrice de corrosion comparable à celle des chromates mais ils sont rarement utilisés seuls. Ils agissent également par passivation facilitant la formation d'une couche protectrice de Fe_2O_3 . Ils sont de bons inhibiteurs pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 9, mais ils présentent l'inconvénient de s'oxyder en nitrate lorsque des bactéries existent dans le système. Actuellement, la plupart des législations interdisent leur utilisation [2].

Entre 1960 et 1980, la recherche s'est intensifiée autour de composés économiquement plus rentables comme les cations métalliques, les polyphosphates, les gluconates, les molybdates, les acides phosphoniques, les vanadates, et les polyacrylates.

Dans les années 1980, les molybdates ont été très utilisés dans les systèmes de refroidissement en acier au carbone. Ces composés sont des inhibiteurs du type anodique. Ils sont non toxiques et constituent une alternative au remplacement des chromates [2]. Cependant, leur efficacité est moindre et leur coût relativement élevé, ce qui diminue leur intérêt commercial.

Dans les années 90, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces tels que les chromates a été interdite ou limitée par les nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement. L'utilisation de polymères en combinaison avec des composés à faible teneur en phosphore

s'est alors développée. Les phosphonates sont beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse que les phosphates et par conséquent moins eutrophisants.

Cependant, depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs s'inquiètent d'une part à maîtriser la mise en oeuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles qui commencent à percer en ce début de millénaire.

L'intérêt de ce polymère conducteur provient du fait qu'il est doté d'une conductivité mixte, ionique et électronique située à un très haut niveau. Il passe facilement de la forme conductrice à la forme isolante en fonction du pH [3]. De nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours. On peut citer :

- Le stockage d'énergie : les batteries organiques rechargeables ;
- Afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes) ;
- Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d' ADN, de protéines, antipollution) ;
- Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) ;
- Les transistors, spécialement les transistors à effet de champs, très utilisés dans les puces électroniques ;
- Protection contre la corrosion.

Actuellement, la recherche s'intensifie autour des inhibiteurs organiques. Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories de l'inhibiteur cathodique ou anodique car ils modifient à la fois les réactions anodiques et cathodiques en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal.

Ce chapitre a pour objectif essentiel de présenter l'utilisation de polymères conducteurs, polyaniline en dispersion pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les mécanismes d'action de la polyaniline en dispersion face à la corrosion ont été discutés avec des techniques de suivi et d'analyses de la vitesse de corrosion sont également présentées dans ce travail.

II.2. Description du circuit de refroidissement à recirculation d'eau

Les tours et les circuits d'eaux de refroidissement sont prévus pour refroidir et conditionner chimiquement l'eau douce qui est utilisée dans un circuit semi-ouvert pour le refroidissement, dans les échangeurs thermiques et dans les appareillages auxiliaires, comme l'illustre la figure II-1.

L'eau chaude provenant des installations est refroidie dans une tour, où elle tombe du haut à contre-courant avec l'air. La circulation de l'air le long de la tour est forcée à l'aide des ventilateurs placés sur la partie supérieure de la tour. L'eau refroidie est recueillie en bas de la tour dans un bassin en béton armé et est continuellement remise en circulation dans les circuits à l'aide de pompes centrifuges à pression et température constantes. Dans le circuit les pertes d'eau sont compensées continuellement par de l'eau provenant d'un bac de stockage d'eau potable. Ce sont les circuits de refroidissement les plus répandus dans les industries. L'eau doit être économisée pour des raisons de la non disponibilité et du coût élevé.

Le principe du refroidissement de l'eau est simple : l'eau chaude recyclée est pulvérisée dans des enceintes en ruisselant sur des matériaux favorisant la dispersion et la diminution du volume des gouttelettes. Ce type de pulvérisation s'appelle pulvérisation en assiette.

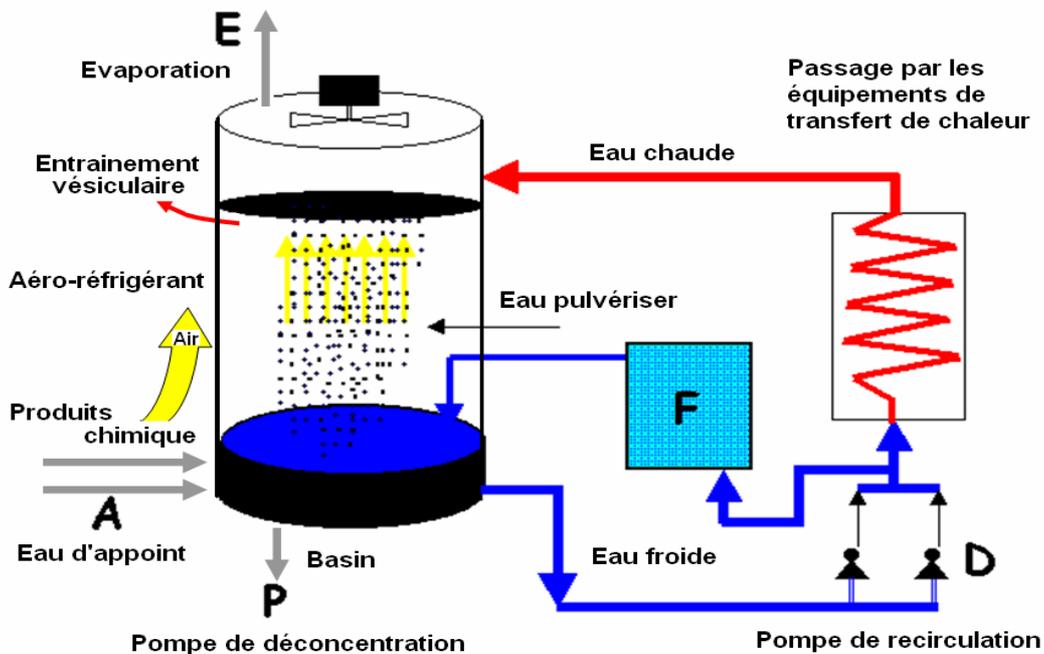


Figure II-1 : Schéma d'un circuit de refroidissement.

Le contact eau/air se fait sur une surface la plus grande possible. L'évaporation de l'eau a lieu en consommant les calories de la chaleur latente de vaporisation, provoquant ainsi un abaissement de température. Sur le plan pratique, d'autres facteurs interviennent comme la température de l'air, son degré hygrométrique, etc

Le système de circulation de l'eau réfrigérante est indiqué sur la figure II 1, la fonction principale du système de refroidissement est d'évacuer les calories. Pour cela, l'air et l'eau sont mis en contact dans une tour contenant un garnissage approprié en polyéthylène.

Dans un circuit semi-ouvert, le refroidissement est réalisé par l'évaporation de l'eau et donc par récupération de la chaleur latente d'évaporation. Une fois refroidie, l'eau peut être recyclée. L'eau évaporée est considérée comme pure, les sels de cette eau sont donc concentrés dans le circuit. De plus il faut réaliser des purges afin d'éviter une concentration croissante des sels qui atteindraient rapidement la limite de solubilité. L'eau perdue devra être remplacée, on retiendra que l'appoint doit compenser :

- L'évaporation ;
- Les purges ;
- L'entraînement vésiculaire (par le vent).

Un exemple industriel de tour, dont les données sont illustrées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques techniques du circuit de refroidissement réel (Circuit B, la raffinerie de Skikda).

Paramètres	Circuit B
Débit d'eau	9000 m ³ /h
Température d'entrée de l'eau	42 °C
Température de sortie de l'eau	29 °C
Température du bulbe humide de l'air	24 °C
Pression de l'eau de refroidissement à la sortie de circuit	4,5 kg/cm ²

Une partie de l'eau est perdue également par l'action du vent, à travers les parois latérales de la tour. Il est par conséquent nécessaire de remettre continuellement de l'eau, pour compenser les pertes subies. On considère que 75% de l'échange de chaleur se fait par récupération de la chaleur latente et 25% de l'échange réalisé par conduction entre l'eau et l'air. La quantité d'eau à éliminer par les purges est donnée par le taux de concentration (N) maximum que l'on peut admettre dans le circuit.

II.2.1. Rapport de concentration

C'est le rapport des teneurs en sels dissous entre l'eau du circuit et l'eau d'appoint, ce rapport de concentration (R) est fonction de :

- La salinité de l'eau d'appoint ;
- La température de l'élément le plus chaud (température de peau).

$$R = \frac{\text{Salinité circuit}}{\text{Salinité d'appoint}} \quad (\text{II.1})$$

Habituellement, ce rapport de concentration est déterminé par la mesure des chlorures facilement dosables qui, du fait de leur solubilité, sont les plus stables dans le circuit [4,5], le rapport de concentration a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$R = \frac{\text{Chlorures dans circuit}}{\text{Chlorures dans l'appoint}} \quad (\text{II.2})$$

Pour maintenir une salinité constante dans le circuit, il faut :

$$\text{Purge} = \frac{\text{Evaporation}}{\text{Rapport de concentration} - 1} \quad (\text{II.3})$$

Parallèlement à cette régulation de salinité dans le circuit, il faut s'affranchir des phénomènes de corrosion et d'entartrage. En effet, l'augmentation de la salinité de l'eau favorise la corrosion et l'entartrage. Il est donc nécessaire de conditionner l'eau d'où on a besoin d'une procédure pour le conditionnement des eaux de circulation.

II.2.2. Les procédés de conditionnement des eaux

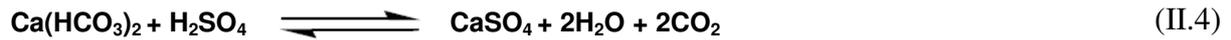
II.2.2.1. Procédé de conditionnement à pH contrôlé

Cette procédure consiste :

- A placer l'eau du côté corrosive de son équilibre carbonique avec pH 6,5 à 7 environ ; ainsi il ne peut plus se former de tartre CaCO_3 [4]. L'addition de l'acide sulfurique (ou l'acide chlorhydrique) qui est le plus utilisé, permet de déplacer une partie du bicarbonate selon la réaction (II.4) ci-dessous. Il faut 10 g d' H_2SO_4 à 66°Bé par m^3 d'eau pour réduire le TAC de 10 mg/l de CaCO_3 , ou 20 g d'HCL à 22°Bé par m^3

d'eau. L'augmentation de la teneur de l'eau en sulfate peut limiter le rapport de concentration.

- D'autre part, et simultanément, on introduit dans le circuit un inhibiteur qui s'oppose à la corrosion par formation d'un film protecteur adhérent, homogène, non poreux et ne perturbant pas l'échange thermique.



La plupart de ces inhibiteurs sont à base de compositions binaires permettant de bloquer simultanément les anodes et les cathodes de corrosion. Ils agissent directement sur les phénomènes électrochimiques de corrosion. La présence d'un minimum de dureté calcique est en général souhaitable pour favoriser la formation de la couche protectrice. De plus, l'un des éléments binaires le plus fréquemment rencontré est le zinc qui, pour rester disponible au voisinage de la paroi, nécessite un pH dans l'eau du circuit voisin de la neutralité ou légèrement acide suivant les formulations. Les dosages de réactifs à prévoir, de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes par litre sont suffisants, car les deux processus cathodique et anodique sont maîtrisés.

Les principales familles d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans ce procédé sont :

- Les chromates-zinc ;
- Les polyphosphates-zinc ;
- Les organophosphates-zinc.

Afin d'élargir la plage de pH optimal et d'éviter les risques de dépôts et améliorer les vitesses de corrosion, les inhibiteurs de corrosion comportent souvent dans leurs formulations :

- L'une des trois principales familles citées plus haut, ou même une combinaison entre ces trois familles ;
- L'incorporation systématique d'un dispersant ;
- L'incorporation d'un inhibiteur (phosphates + dispersants + inhibiteurs organiques).

II.2.2.2. Procédé de conditionnement à pH libre

Il s'adresse à des eaux à tendance entartrant [4] ; il consiste à introduire dans le circuit des produits chimiques qui retardent la précipitation du carbonate de calcium, notamment aux points chauds. Ces produits permettent d'élargir la «plage d'équilibre» en autorisant un fonctionnement avec des indices de Ryznar qui peuvent descendre jusqu'à la valeur de 4. Les trois principales familles de base d'inhibiteurs utilisées dans ce procédé sont:

- Les polyphosphates ;
- Les phosphores organiques ;
- les polymères organiques (acryliques).

II.3. Les phénomènes de corrosion dans le circuit de refroidissement

Les conditions sévères de fonctionnement liées à la température et à la pression ainsi que les risques importants de pollution des fluides véhiculés dans les circuits de refroidissement justifient que les problèmes de corrosion des matériaux soient un souci primordial.

Dans les circuits de refroidissement se manifestent plusieurs types de corrosion, comme la corrosion électrochimique, corrosion chimique, corrosion biochimique, corrosion mécanique (érosion....) et la corrosion sous contrainte.

II.3.1. Facteurs de corrosion

Quelles que soient les origines d'une corrosion, il faudra toujours garder présent à l'esprit un certain nombre de facteurs susceptibles de l'aggraver.

II.3.1.1. Paramètres liés au matériau

Un certain nombre de paramètres, touchant au matériau, influe sur la cinétique et la forme de la corrosion. Ainsi, par exemple, le fer rigoureusement pur et parfaitement poli subit une corrosion extrêmement lente. Cet exemple illustre l'importance de l'état de surface, de l'hétérogénéité du métal en contact avec l'électrolyte. Le processus de corrosion impliquant la formation de piles, toute irrégularité ou dissemblance favorise l'apparition d'anodes et de cathodes. Il en est de même, a fortiori, de la présence de métaux ou alliages différents, qui donne lieu à la corrosion galvanique.

Si l'on considère, en outre, le mécanisme d'aération différentielle, on conçoit l'importance de toutes les hétérogénéités des pièces métalliques, mais également des salissures diverses qui peuvent s'y déposer.

II.3.1.2. Paramètres liés au fluide

A. Influence de la minéralisation

D'une manière générale, la présence de sels dissous dans l'eau favorise la corrosion. En effet, la conductivité de l'eau se trouve augmentée, ce qui diminue la résistance au courant de corrosion.

La nature des ions joue également un rôle. Il faut mentionner l'action simulatrice sur la corrosion des principaux anions constituant la salinité fixe des eaux : sulfates, nitrates, et surtout chlorures. En ce qui concerne les chlorures, que l'on rencontre à des concentrations élevées que les autres sels, il faut signaler que leur action sur la corrosivité ne s'accroît pas constamment, mais qu'elle décroît au-delà d'une valeur que l'on peut situer autour de 200 meq/L[6] , probablement en liaison avec la teneur en oxygène dissous, dont la solubilité diminue également.

Dans les circuits à recyclage, le facteur de concentration, qui multiplie la salinité initialement présente dans l'eau d'appoint, contribue donc à augmenter le taux de corrosion moyen.

B. Influence du pH

Dans la zone de neutralité qui est celle de la plupart des eaux de circuit d'appoint le pH ne contrôle pas directement la corrosion, et ne constitue qu'un des éléments de l'équilibre calco-carbonique, qui doit prendre en compte également l'alcalinité (TAC) et la teneur en calcium.

Il faut toutefois signaler que, contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, l'élévation du pH peut avoir un effet défavorable en augmentant le risque de corrosions très localisées, par réduction des surfaces anodiques (jusqu'à pH=10 environ pour l'acier et en présence d'oxygène dissous).

C. Influence de la vitesse du fluide

Jusqu'à certaines limites, l'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque globalement une accentuation du taux de corrosion, car elle favorise la dépolarisation des piles de corrosion, et perturbe la formation des couches de protection.

Indépendamment de cette action électrochimique, il faut mentionner des effets secondaires faisant intervenir un aspect «mécanique» ; on peut observer un phénomène d'érosion ou d'abrasion, dû à la présence de particules en suspension, de concentration élevée (MES = 643 mg/l) dont la vitesse provoque la destruction continue du film protecteur (ou s'oppose à la formation), ou encore voire apparaître, dans des conditions très sévères, le phénomène de cavitation.

D. Influence de la température

Intrinsèquement, l'élévation de la température accélère la corrosion, notamment en facilitant la diffusion, du fait de l'abaissement de viscosité de l'eau, et en augmentant la conductivité électrique due aux sels dissous.

Par ailleurs, l'existence de zones chaudes et de zones froides juxtaposées peut provoquer un phénomène de corrosion localisée du même type que l'aération différentielle, où l'anode est constituée par la zone chaude. Dans la pratique des circuits l'effet de la température est beaucoup plus complexes car elle a également une influence sur l'équilibre calco-carbonique qu'elle déplace dans le sens d'un caractère entartrant accru.

II.4. Protection du circuit de refroidissement contre la corrosion

II.4.1. La polyaniline pour la protection contre la corrosion

II.4.1.1. La protection par revêtement anti-corrosion

La protection des métaux contre la corrosion se fait par l'application de revêtements organiques, barrière passive à l'eau et à l'oxygène, couplés à une protection électrochimique. Ces revêtements sont constitués d'un primaire assurant l'adhésion avec le métal ce dernier est isolé de l'atmosphère par une ou plusieurs couches intermédiaires. Le primaire assure la fonction protectrice principale et peut contenir des agents anti-corrosion pour renforcer son efficacité.

Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériau a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, à savoir les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux (acier au carbone, acier inoxydable, cuivre, aluminium) par revêtement de la surface.

L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985 quand De Berry montra que la PANI déposée électro-chimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [7]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état Émeraude Base EB), le fer s'oxyde en oxyde (Fe_2O_3) stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en Leucoéméraude Base (LEB). La PANI retrouve alors son état Émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et la stabilisation de cette couche d'oxyde [8-12].

La protection contre la corrosion de l'acier au carbone en utilisant un revêtement de polyaniline époxy dans sa forme non dopée a été étudiée. Des mesures (EIS) [13] dans une solution de NaCl 3,5 % ont montré des caractéristiques de passivation du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Le système époxyde déplace le potentiel de corrosion (potentiel mixte) vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique) et protège le métal par effet de passivation. Cet anoblissement est lié à la nature du système époxyde utilisé (formation des complexes inhibiteurs entre la surface du métal et le liant polymère) [14]. L'analyse (EIS) a confirmé le comportement capacitif du revêtement PANI. Il a été constaté que, après 300 jours d'immersion la résistance du revêtement a été trouvée égale à environ $4 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$. La mesure de l'angle de phase égale à 10 kHz a montré qu'il y avait une bonne concordance entre la résistance de revêtement et l'angle de phase. Il semble qu'il pourrait être un bon critère pour évaluer ce type de revêtement [15].

Dans un environnement alcalin, le sel d'éméraude est transformé en forme déprotonée d'éméraude base. Les transitions structurales de la polyaniline dopée ont lieu à pH compris entre 6 et 7 qui autorise plusieurs états réduits et oxydés. En effet, les polymères conducteurs intrinsèques possèdent des propriétés singulières, comme l'existence de divers états redox et l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte). Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la polyaniline a permis de relancer la recherche et de développer des applications par exemple des revêtements anticorrosion par la Polyaniline

en milieu basique. Il est obtenu par l'utilisation de pigments métalliques comme le zinc (Zn) en poudre, auquel est ajouté une concentration volumique de (PVC) de 5%. L'efficacité des revêtements anticorrosion atteint un rendement élevé [16]. Bien que, toutes ces solutions pour la protection de toutes installations en acier au carbone contre la corrosion saline sont efficaces et sont à l'heure actuelle disponibles. Un plus grand souci de la préservation de l'environnement a amené à une remise en question de certaines méthodes voire leur abandon. C'est notamment le cas de l'utilisation des métaux qui était l'une des solutions clés dans ce domaine.

La figure II-2, montre le mécanisme de protection du fer par revêtement de PANI contre la corrosion. Ceci est dû à une réaction d'oxydo-réduction du fer et le PANI où un transfert de charge entre le métal et la polyaniline. La Polyaniline intervient aussi durant le processus de la protection par la formation d'une couche d'oxyde [17]. Elle passive les métaux et stabilise le potentiel du métal dans la région de passivation en maintenant une couche d'oxyde protectrice sur le métal [18-21].

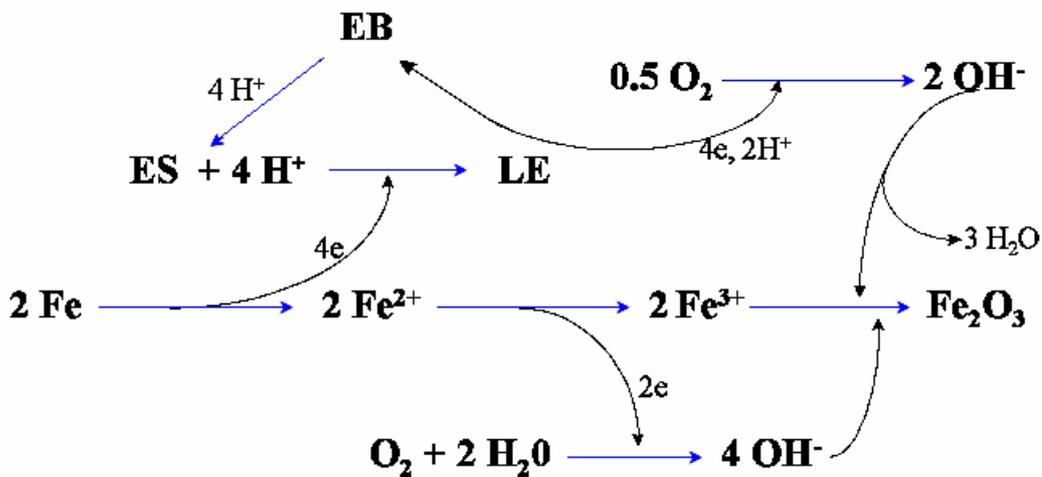


Figure II-2 : Protection du fer par revêtement organique de polyaniline.

De nombreux chercheurs ont découvert que l'acier inoxydable est protégé par l'application de revêtements organiques de polyaniline dans une solution de NaCl à 3%. Les expériences aux laboratoires indiquent des variations importantes de (E_{corr}) vers des valeurs plus nobles par rapport à l'acier nu dans les deux formes de polyaniline dopée et non dopée comparés à celui de la surface en acier inoxydable nu comme mentionné dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : La comparaison de la polyaniline dopée, non dopée et surface d'acier inoxydable nue.

Echantillons	E_{corr} (V/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
Polyaniline dopée	- 0,137	2,646	0,030
Polyaniline non dopée	- 0,175	0,267	0,003
AISI 304	- 0,313	0,828	0,009

D'autres groupes de chercheurs se sont intéressés au comportement électrochimique d'un mélange formé de camphre sulfonate acide et polyaniline recouvrant le fer, le cuivre et l'argent. Il a été observé que la protection dépend de la formation d'un film passif entre le revêtement polymérique et le métal [23]. La spectroscopie de Raman montre clairement la perte du caractère émeraaldine de PANI due à une réaction d'oxydo-réduction sur la surface métallique, et que le degré de la réaction redox dépend du métal. Les cations métalliques forment un complexe de passivation avec l'anion du dopant (camphosulfonate), et améliorent les propriétés des différents métaux, modifient le système de recouvrement de polyaniline et abaissent la perméabilité et par conséquent l'attaque par des solutions corrosives, pour une période d'immersion longue.

Dans le cas de l'aluminium et du cuivre, la formation d'une couche passive est impossible. La PANI électrodéposée sur des alliages d'aluminium riches en cuivre permet cependant de limiter le couplage galvanique entre le cuivre et l'aluminium et d'améliorer la résistance à la corrosion [24]. Kendig *et al.* proposent également un revêtement anticorrosion "intelligent" à base de PANI dopée qui utilise l'énergie de la surface corrodée pour relâcher un inhibiteur de corrosion selon le même principe que la délivrance contrôlée de médicaments [25]. En effet le dopant de la PANI utilisé a la particularité d'être un inhibiteur de la réaction de réduction de l'Oxygène (ORR). Le métal est alors recouvert d'un revêtement protecteur qui empêche la diffusion d'oxygène et qui contient cette PANI dopée. Si une brèche se forme dans le revêtement, l'oxygène de l'air va oxyder le métal mis à nu. Celui-ci constitue alors l'anode alors que le film forme la cathode. L'oxydation anodique entraîne la réduction du film de PANI et provoque alors la libération du dopant et stoppe l'oxydation du métal par ses propriétés inhibitrices [26-27]. Lorsque la corrosion a lieu, elle engendre donc d'elle-même la protection du métal.

II.4.1.2. La protection par l'inhibiteur de corrosion

La polyaniline est un composé insaturé, porteur d'électrons qui existe dans le groupe phényle et aussi dans (-NH) susceptible de s'adsorber à la surface du matériau, de former des complexes avec les éléments constitutifs du métal, et de jouer un rôle tampon à l'interface métal/ solution. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement et aussi la présence d'une liaison insaturée favorise efficacement l'effet inhibiteur d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement, électron (π) ou négativement (cation).

II.4.1.2.1. Le pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = 100 \frac{[i_{\text{corr}} - i_{\text{corr inh}}]}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{II.5})$$

i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$: représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [33].

$$\text{Taux de corrosion (\mu m/an)} = \frac{0,129 I_{\text{corr}} EW}{dA} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

I_{corr} : la densité du courant de corrosion [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$];

A : La surface d'acier exposé [cm^2];

EW ou W/n: poids équivalent d'acier [g] ;

d : la masse volumique [g/cm^3].

II.4.1.2.2. Mécanisme d'action de l'inhibiteur

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption ou formation d'une barrière est un phénomène de surface universelle car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc une tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. La polyaniline agit par formation d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif par adsorption sur la surface métallique (figure II-3). Elle est constituée par une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une ou plusieurs fonctions polaires à base d'azote, qui leur permet de s'adsorber sur la surface du métal par des forces électrostatiques (la physisorption). Cette dernière, encore appelée adsorption physique, conservant l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes [29, 30] ;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements amine[32].

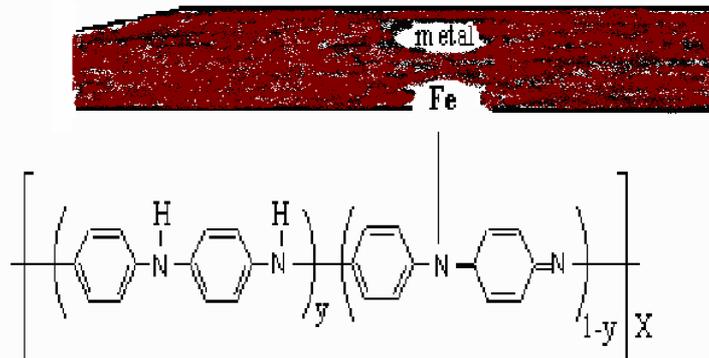


Figure II-3 : Schéma d'adsorption de polyaniline.

b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ainsi, les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; donc, ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses qui présentent une faible porosité et une bonne stabilité.

c. Passivation

Dans certaines situations la polyaniline provoque une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas. La polyaniline empêche la corrosion par passivation suivant le processus ci-dessous:

1. Augmenter le taux d'oxydation du fer ;
2. Formation d'une couche passive (Fe_2O_3) sur la surface.

Dans cette thèse, nous décrivons la protection contre la corrosion par formation d'une barrière ou adsorption sur la surface du métal. L'efficacité de la polyaniline dépend largement de son adsorption sur la surface du métal qui dépend aussi de la capacité de remplacement de l'eau par l'inhibiteur à l'interface, comme suit :



La polyaniline s'adsorbe sur la surface métallique. L'action de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion est due à au moins trois effets complémentaires qui peuvent être plus ou moins importants selon le substrat. Ces effets sont :

- Un accroissement (en valeur absolue) de la surtension de la réaction de réduction du proton ;
- Un accroissement de la chute ohmique à l'interface substrat électrolytique par suite de la présence d'un film d'inhibiteur.

En utilisant la spectroscopie d'UV-VIS et l'analyse élémentaire pour voir les réactions qui se produisent entre polyaniline et l'acier à protéger, il était possible de suivre les réactions de passivation responsable de la protection contre la corrosion. Le schéma des réactions est présenté comme suit [31]:

Ceci signifie que la polyaniline oxyde le fer en (Fe^{+2}), puis se réduit à Leucoemeraldine. L'oxydation des ions du fer mène à la formation d'espèces (FeO_3^{++}). L'oxygène réoxyde la forme Leuco de la polyaniline en sel d'emeraldine. Ceci nous indique que le mécanisme de la protection consiste au:

- Décalage potentiel dû aux propriétés de la polyaniline ;

- Les propriétés catalytiques redox de la polyaniline menant à la formation d'une couche d'oxyde de passivation, comme il est illustré sur la figure II-4.

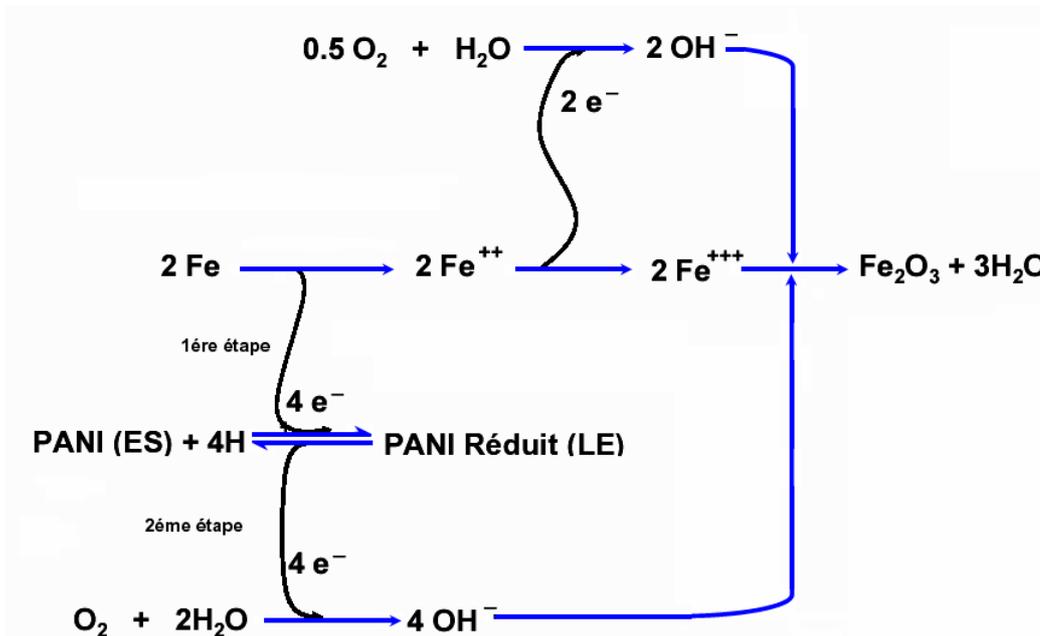


Figure II-4 : Mécanisme de passivation des métaux par la polyaniline.

Ceci signifie que la polyaniline oxyde le fer en (Fe^{2+}), puis se réduit à Leucoemeraldine. L'oxydation des ions du fer mène à la formation d'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3). L'oxygène réoxyde la forme Leuco de la polyaniline en sel d'émeraldine. Ceci nous indique que le mécanisme de la protection consiste au :

- Décalage potentiel dû aux propriétés de la polyaniline ;
- Les propriétés catalytiques redox de la polyaniline menant à la formation d'une couche d'oxyde de passivation, comme il est illustré sur la figure II-4.

II.4.2. Évaluation de la corrosion par des techniques électrochimiques

Des techniques de détection et d'observation ont été mises au point pour évaluer le niveau de corrosion d'un acier dans une structure. On peut classer ces techniques en deux types :

- Les techniques électrochimiques stationnaires (suivies du potentiel en fonction du temps, courbes de polarisation), et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique, chronoampérométrie) ;
- Les techniques chimiques comme l'analyse de la concentration en fer total dans le circuit de refroidissement.

II.4.2.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion [33].

II.4.2.1.1. Suivi du potentiel libre dans le temps

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [28]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [34,35].

Dans le cas des métaux peints, la surface du métal exposée à l'électrolyte est fonction de la perméabilité du film de peinture à l'eau, aux ions et à l'intégrité du film de peinture. Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux peints remontent à 1970 [36-40]. Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il varie en fonction du temps. Le potentiel positif indique l'absence de corrosion et le potentiel négatif indique sa présence.

Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher [41]. Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, donne des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

Une courbe typique du potentiel-temps est superposée à la courbe de perte de poids de Wormwell et Brasher. Ils ont observé que le potentiel de corrosion se déplace vers la direction active pendant un ou deux jours d'immersion; puis il se déplace vers la direction noble, et

finalement le potentiel se déplace dans la direction active jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 150 jours.

A. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions $\eta \gg 100\text{mV}$ (domaine anodique) et $\eta \ll 100\text{mV}$ (domaine cathodique).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (I) par la relation suivante ci-dessous :

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i_o \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{II.8})$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = i_c = i_o \exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II.9})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II.10})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.11})$$

Pour la branche anodique on a dans ce cas:

$$\log_{10}(i_a) = n_a / (2,3\beta_a) + \log_{10}(i_o) \quad (\text{II.12})$$

Et pour la branche cathodique on a :

$$\log_{10}(i_c) = - n_c / (2,3\beta_c) + \log_{10}(i_o) \quad (\text{II.13})$$

Les relations (II.12) et (II.13) sont les *droites de Tafel* anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation $\log_{10}(i)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i^o , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel (II.12) et (II.13) qui correspond à i_a

= $|i_c| = |i^0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{corr}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure II-5. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les *domaines de Tafel* anodique et cathodique.

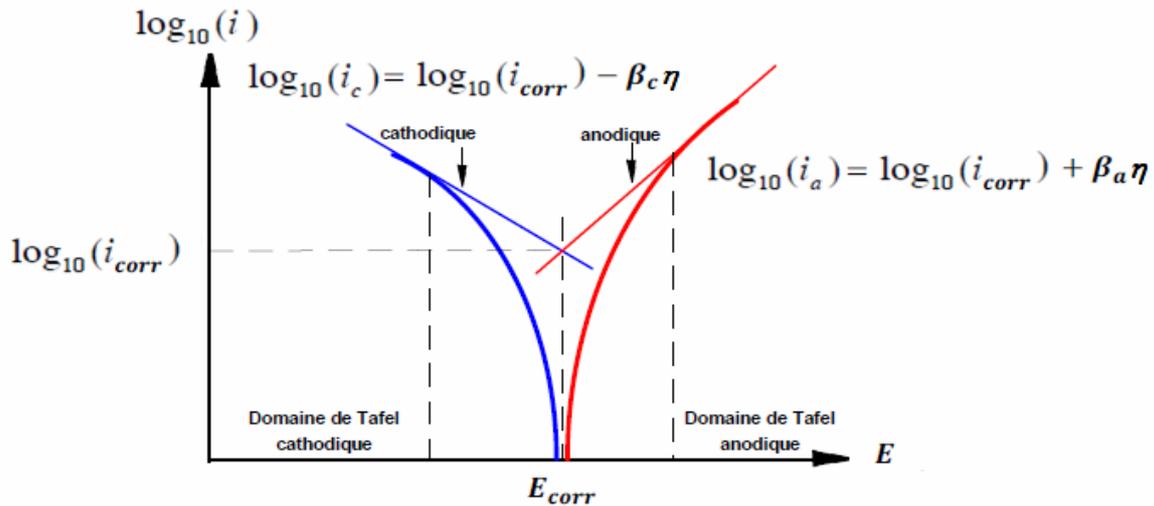


Figure II-5 : Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel).

B. Méthode de Stern et Geary (résistance de polarisation)

Également connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de E_{corr} : la résistance de polarisation R_p , pente du courbe $i=F(E)$, au potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$, par rapport à E_{corr}). Elle consiste aussi à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion, il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par la relation (II.14), à condition toutefois de respecter la linéarité de la réponse en courant, et de ne pas intégrer la chute ohmique due à l'électrolyte dans la valeur de E . La vitesse de balayage en potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence, c'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre un état d'équilibre à chaque instant.

$$i = i_{corr} \left[e^{\left(2,3 \frac{E-E_{corr}}{\beta_a}\right)} - e^{-\left(2,3 \frac{E-E_{corr}}{\beta_c}\right)} \right] \quad (\text{II.14})$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \text{ avec } \left(\frac{dE}{di} \right) \rightarrow 0 \quad (\text{II.15})$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{R_p (\beta_c + \beta_a)} \left[\frac{\Delta i}{\Delta E} \right]_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.16})$$

Avec:

$\left[\frac{\Delta i}{\Delta E} \right]_{E_{corr}}$: Pente de la courbe $I=f(E)$ au potentiel de corrosion, lorsque ΔE est petit et lorsque le balayage est infiniment lent, surtout s'il existe une limitation par transfert de masse [45].

Pour des raisons pratiques, les vitesses de corrosion seront exprimées ultérieurement dans une unité plus usuelle, $\mu\text{m/an}$, par l'application de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes.

$$V_{corr} = 3,27 \left(\frac{M i_{corr}}{n \rho} \right) \quad [\mu\text{m} / \text{an}] \quad (\text{II.17})$$

Avec :

M : masse molaire [g/mole] ;

n : nombre d'électrons échangés ;

i : courant [A] ;

F : nombre de Faraday ;

t : temps (1 an) [s] ;

ρ : masse volumique de l'acier [g/cm^3] ;

i_{corr} : densité de courant de corrosion en [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$].

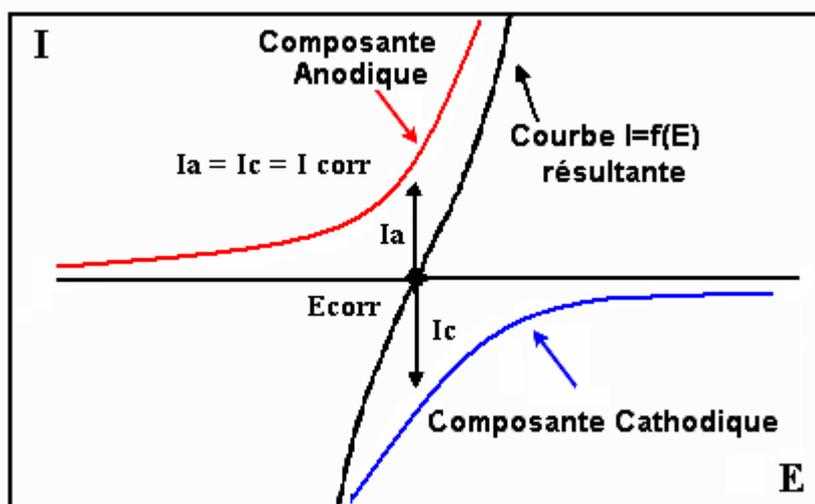


Figure II-6 : Courbe de polarisation $i=f(E)$ au voisinage de E_{corr} [53].

II.4.2.1.2. Suivi de la vitesse de corrosion dans le temps

La mesure de la vitesse de corrosion appelée « taux de corrosion » se fait par la technique de résistance de polarisation sur place. Dans les conditions industrielles, un appareil a été mis en place, le « Corratel RCS 9000 HS » est bien représenté sur la figure II-7. C'est un corrosivimètre fonctionnant suivant le schéma potentiostatique, c'est-à-dire, évaluant l'intensité résultant d'un potentiel imposé à une électrode de mesure de façon simple, rapide et non destructive [34].

Des éprouvettes sont posées dans des portes éprouvette de corrosion et sont nécessaires pour cette méthode, Elle consiste à immerger, en des endroits bien précis d'un circuit, des éprouvettes de corrosion. Le métal constituant l'éprouvette est de la même nature que celui du circuit de refroidissement est représenté sur la figure II-8.

Ils permettent des mesures instantanées et en continu du courant de corrosion à l'aide d'une électrode bipolaire immergée directement dans l'eau du circuit. L'intensité du courant de corrosion mesurée est convertie en vitesse de corrosion en utilisant l'équation (II.17) ci-dessus. Les valeurs des vitesses de corrosion sont données en millième de pouces par an (mpy) avec une sensibilité de (0.01 à 200 mpy).



Figure II-7 : Mesure de la vitesse de corrosion par un instrument portable (Corratel).

II.4.2.1.3. Mesures de perte de masse

La méthode utilisée consiste à la mesure périodique de l'épaisseur des parois ainsi que la perte de masse du matériau pour apprécier le contrôle de l'évolution de la corrosion. Elle donne des indications sur les formes de corrosion (Corrosion uniforme, Corrosion par piqûres, Corrosion cavernieuseetc).

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion V_{corr} par la relation :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A\rho\Delta t} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

V_{corr} : Vitesse de corrosion [cm/an];

$\Delta m / \Delta t$: Perte de masse par unité de temps [g/an];

ρ : Masse volumique du métal [g/cm³];

A : Surface de l'échantillon en contact avec le liquide [cm²].

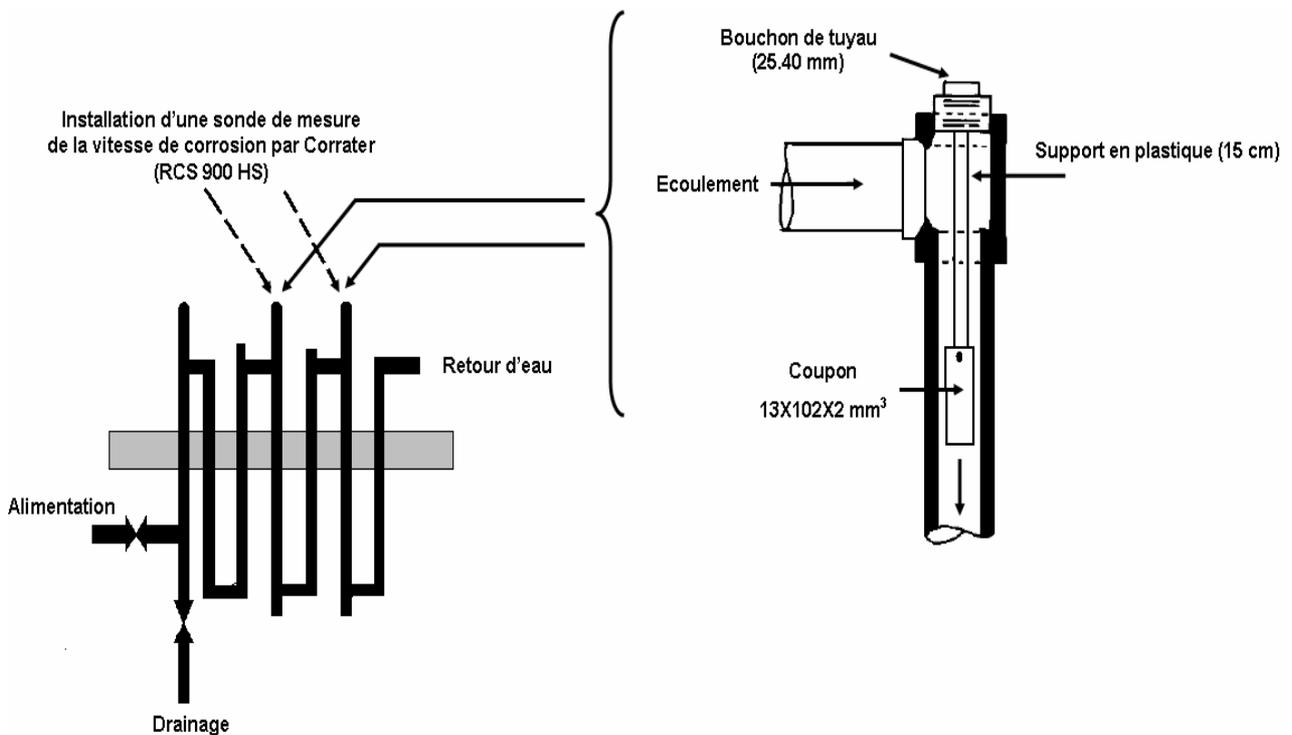


Figure II-8 : Schéma d'installation d'un porte éprouvette de corrosion.

II.4.2.2. Les techniques transitoires

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont le SIE fait partie.

II.4.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non [41]. (SIE) est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements des propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles, le (SIE) fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps [43,44].

II.4.2.2.1.1. Principe de la méthode

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [35, 45,46].

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

II.4.2.2.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte des situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charge en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [47-51].

A. Circuits équivalents

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à l'aide d'un schéma électrique équivalent constitué de composants passifs (R et C) disposés en série ou en parallèle. La Figure II-9, montre le schéma le plus simple correspondant à la relaxation de Debye est un

circuit constitué d'une résistance et d'une capacité placée en série ou en parallèle (Figure II-9 (a) et (b)). L'expression de l'admittance complexe Y^* qui représente ce schéma électrique équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s(\omega)}} \quad (\text{II.19})$$

Où R_p et C_p représentent respectivement la résistance et la capacité du modèle électrique en parallèle et R_s et C_s celles du modèle en série. C_∞ est une capacité représentant tout autre processus physique indépendant de la fréquence.

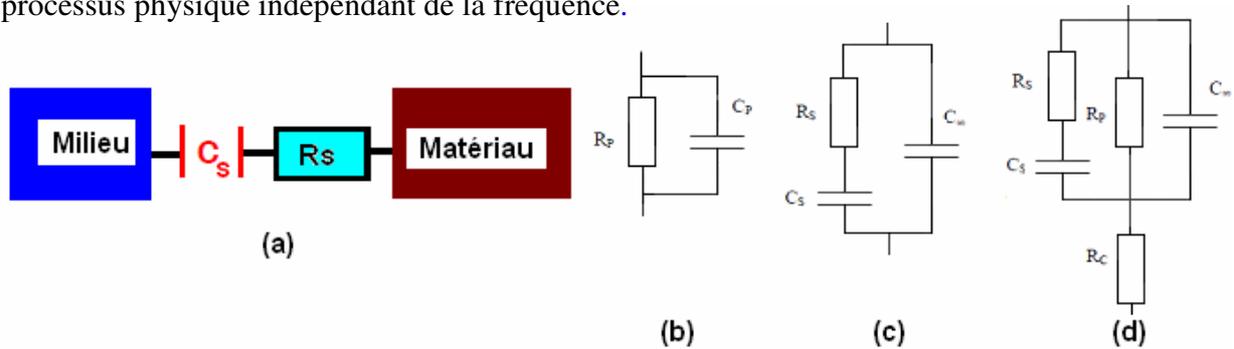


Figure II-9 : Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant.

Dans la suite, nous avons travaillé avec le modèle électrique équivalent R_p - C_p en parallèle. Les valeurs respectives des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe et du facteur de pertes diélectriques ont ainsi été calculées pour chaque fréquence grâce aux expressions :

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S} \quad (\text{II.20})$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{R_p \varepsilon_0 S \omega} \quad (\text{II.21})$$

$$\tan \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{II.22})$$

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge

intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifier en fonction des différents paramètres imposés au système. Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode / solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [46].

B. Modèle de la double couche

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux (figure II-13), le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de quitter le métal. La densité électronique est distribuée de telle sorte que la charge électronique ne soit pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques [52]. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Shapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de Stern qui combine les deux modèles précédents.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, C_{dc} dite de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_t . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique [45].

C. Adsorption sur l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités.

Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences, tel que représenté sur la figure II-10. La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [54].

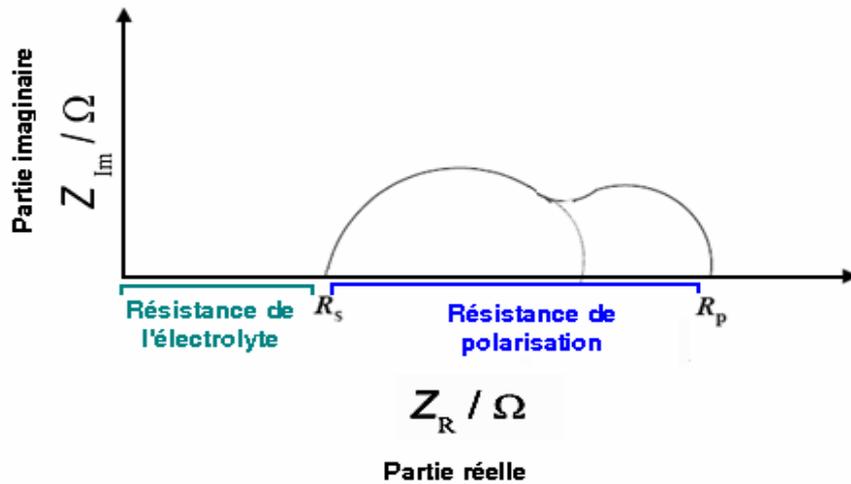


Figure II-10 : Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance [55].

D. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-1/2} \quad (\text{II.23})$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure II-11 et II-12).

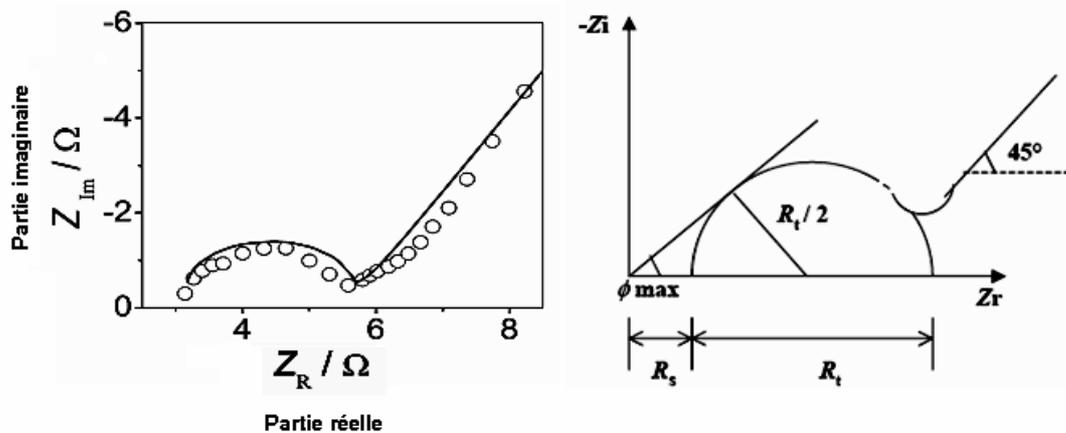


Figure II-11 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [56].

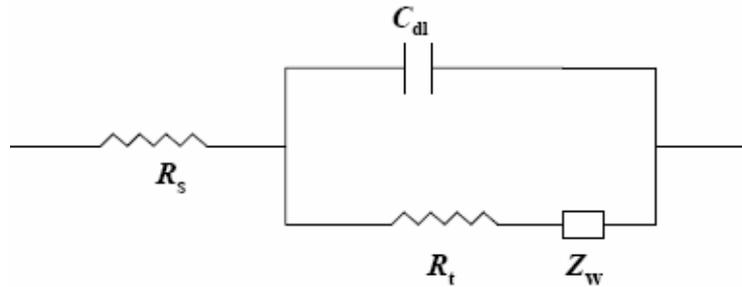


Figure II-12 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion et diagramme d'impédance correspondante [50].

E. Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure II-13).

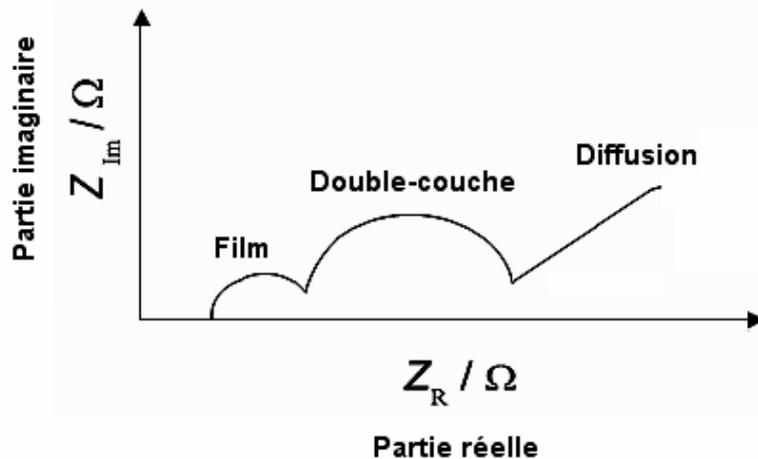


Figure II-13 : Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les applications des polymères contre la corrosion des métaux et des alliages ainsi que leur mécanisme d'action dans les milieux aqueux. Les inhibiteurs de corrosion présentent l'originalité d'être un moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré et leur toxicité vis-à-vis de l'environnement étant négligeables surtout dans le conditionnement des eaux de refroidissement.

De nombreuses études consacrées à l'évaluation de la corrosion, depuis plusieurs années, ont abouti à proposer de la polyaniline pure ou mélanger avec d'autres produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Les molécules inhibitrices de la polyaniline peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

II.6. Références bibliographiques

- [1] Frenier, W.W. , Proc. of 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9SEIC), Ann.Univ. Ferrara, N.S., Sez. V. Suppl. N 11, (2000) 24.
- [2] Fiaud, C. , et Lemaitre, C. , Pébère, N., Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [3] Chen, W. C.; Wen, T. C.; Hu, C. C. et Gopalan, A.; Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, vol. 47, p.1305-1315, 2002.
- [4] berné,F .; et Cordonnier,J .; traitement des eaux, Publications de l'institut francais du pétrole Editions technip, Paris 1991.
- [5] Mémento technique de l'eau , huitième édition, degrement 1978.
- [6] Séminaire Anime par J.foyen Degrement (France), le conditionnement et le traitement des circuits des refroidissement et des generateurs de vapeur, le 18,19 et 20/10/1993 "Cefos SIDER".
- [7] DeBerry, D.W., Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1022, (1985).
- [8] Kraljic, M., Mandic, Z., Duic, L. J., Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings, *Corros. Sci.*, 45, 181, (2003).
- [9] de Souza, S., Pereira da Silva, J.E., Córdoba de Torresi, S.I., Temperini, M.L.A., Torresi, R.M., Polyaniline Based Acrylic Blends for Iron Corrosion Protection, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, B27, (2001).
- [10] Lu, W. K., Elsenbaumer, R. L., Wessling, B., Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline, *Synth. Met.*, 71, 2163, (1995).
- [11] Wessling, B., Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes, *Adv. Mater.*, 6, 226, (1994).

- [12] Viswanathan, T., Corrosion prevention of cold rolled steel using water dispersible lignosulfonic acid doped polyaniline, United States Patent 6972098, (2001).
- [13] DUVAL, S. , SAUVANT-MOYN, V. , ROPITAL, F., EIS : a powerful tool for in-situ monitoring of coating performance. Corrosion 2003, N°03381, NACE (Houston, Texas).PP.1-3.
- [14] O'DONOGHUE,M., GARRETT,R., GARRETT,J., GRAHAM,R., LINDA G.S. GRAY, DRADER,B., Field Performance Versus Laboratory Testing: A Study of Epoxy Tank and Vessel Linings used in the Canadian Oil Patch. Corrosion 2003, N° 03051, NACE (Houston, Texas). PP.1-32.
- [15] Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M. and Faridi, H.R. (2009). Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blends coating. Progress in Organic Coatings 64:361–364.
- [16] Kalendov´a, A., Vesel´y, D. and Stejskal, J. (2008). Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. Progress in Organic Coatings, 62: 105–116.
- [17] Ngyen, T.D., Ngyen, T.A., Pham, M.C. , Piro, B., Normand, B. and Takenouti, H.(2004) Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. Journal of Electroanalytical Chemistry. 572:225–234.
- [18] Racicot, R., Brown, R., Yang, S.C., Synth. Met., Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline, Volume 85, Issues 1–3, (1997), 1263-1264.
- [19] Fahlman, M., Jasty & Epstein, A.J., Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study, Synth. Met., Volume 85, Issues 1–3, (1997), 1323-1326.
- [20] Kinlen, P.J., Silverman. D.C., et Jeffreys, C.R. , Corrosion protection using polyaniline coating formulations, Synth. Met., Volume 85, Issues 1-3 , (1997), 1327-1332.
- [21] Talo, A., Passiniemi, P., Forsen, O., & S. Yläsaari, Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties, Synth. Met., Volume 85, Issues 1-3, (1997), 1333-1334.
- [22] Moraes, S. R., Huerta-Vilca, D. and Motheo, A. J. (2003). Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. Progress in Organic Coatings 48: 28–33.

- [23] Solange de Souza. (2007) .Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals. *Surface & Coatings Technology*, 201:7574–7581.
- [24] Huerta-Vilca, D., Moraes, S.R., Motheo, A.J., Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 52, (2003).
- [25] Pernaut, J.M., Reynolds, J.R., Use of Conducting Electroactive Polymers for Drug Delivery and Sensing of Bioactive Molecules. A Redox Chemistry Approach, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4080, (2000).
- [26] Kendig, M.; Hon, M.; Warren, L.; Smart corrosion inhibiting coatings, *Progress In Organic Coatings*, 47, 183, (2003).
- [27] Kendig, M.; Hon, M.; Environmentally triggered release of oxygen-reduction inhibitors from inherently conducting polymers, *Corrosion*, 60, 1024, (2004).
- [28] ASSOULI, B. ; Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France). N° d'ordre : 02ISAL0103, 2002. PP. 45-54.
- [29] BUCHWEISHAJA, J. G., "Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution", IOM Communication, 1999, pp. 401-409.
- [30] BOMMERSBASH, P., « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.
- [31] Skotheim Terje A., Elsenbaumer Ronald L., Reynolds John R., *Handbook of conducting polymers*, Sec. ed., P 525, 1998.
- [32] Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – 23. – P. 277 – 324.
- [33] BOMMERBAH, P. ; Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005, N° d'ordre: 05ISAL 0060. P13-24.

- [34] Talbot, R.E, Downward, B.L et Fowler, P.R. A New, Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Cooling Water Systems. the european corrosion congress, Germany, 1999.
- [35] MENDIBIDE, C. , Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.
- [36] WOLSTENHOLME, J., Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals- a review. Corrosion science, Vol. 13, 1973. PP.521-530.
- [37] Burns. R. M., and Haring, H. E., Determination of the Corrosion Behavior of Painted Iron and the Inhibitive Action of Paints, Trans.Electrochem. Soc. Vol. 69, 1936. P.169.
- [38] GIBNEY, R. B, et HARING, H.E., An electrochemical study of the corrosion of painted iron. Trans. Electrochem. Soc,Vol. 76, 1939. PP.287-302.
- [39] WHITBY,L., Potentiometric studies of metal priming paints. Technical paper N°. 125. vol. 6. No.I. 1939. PP.1-24.
- [40] ZAHN, H., Laboratory evaluation of corrosion resistance, pigments and vehicles. Corrosion-national association of corrosion engineers Vol 3, 1947. PP.233-240.
- [41] WORMWELL, F., BRASHER, D.M., Electrochemical studies of protective coatings on metals, part II-Resistance and capacitance measurements on painted steel immersed in sea water. Journal of the iron and steel institute,164, 1950. PP.141-148.
- [42] KENDIG, M.W., et LEIDHEISER, H., The electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate. J. Electrochem.Soc. : electrochemical science and technology, Vol. 123, No.7, 1976. PP 982-989.
- [43] GADDOCK, H.A., HAMMAN, A.D., CAVID, S., "The development and application of a preferential weld protection corrosion inhibitor for topsides gas producing facility under high shear and sweet conditions", corrosion 2004, Nace international.
- [44] SANKARA,P., WINSTON,R., Testing methods and standards for oil Field corrosion inhibitors, CANMET, Material Technology laboratory, Canada. Paper n° 04424, Nace International, Houston, TX, 2004.

- [45] STEPHANE, G. , Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.
- [46] BOUNOUGHAZ, M. , Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, 1993. PP. 23-25.
- [47] DELAHAY, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Wiley-Interscience, New-York, (1954).
- [48] SLUYTERS-REHBACH, M., et SLUYTERS, J.H., The investigation of the adsorptive behaviour of electroactive species by means of admittance analysis: Part I. Theory of the case of reversible charge transfer, J. ELECTROAN. Chem., Volume 136, Issue 1, Pages 39-58, 1982.
- [49] GRAHAME, D.C., Fiftieth Anniversary: Mathematical Theory of the Faradaic Admittance, J. ELECTROCHEM. Soc., 99, 370 (1952).
- [50] DE LEVIE, R., et POSPISIL, L., on the coupling of interfacial and diffusional impedances, and on the equivalent circuit of an electrochemical cell, J. ELECTROAN. Volume 22, Issue 3, Pages 277-290 (1969).
- [51] MOREIRA, H.; et DE LEVIE, R.; On the coupling of interfacial and diffusional impedances. J. ELECTROAN. Chem., Volume 29, Issue 2, Pages 353-374 (1971).
- [52] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, deuxième partie : propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces. CEFRACOR 2003, PP.22-26. Disponible sur : [http:// www.cefracor.org/doc/cours-02/pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours-02/pdf).
- [53] Hack, H.P., Taylor, D., Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, Ohio : Metals Park, 1990, p.238.
- [54] HLADKY, K., CALLOW, L.M., et DAWSON, J.L., CORROS. J., 15(1), 20 (1980).
- [55] LEBRINI, M. , Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Thèse de doctorat université de sciences et technologies de Lille, 2005. N° d'ordre 3659, p.6, 34.
- [56] GABRIELLI, C. , Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.

Chapitre III :

Synthèse chimique et caractérisation de la polyaniline

III.1. Introduction

La synthèse de la polyaniline (PANI) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby [1] l'obtint pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Elle fut d'abord connue comme l'« aniline black » [2], ce terme est utilisé pour tous les produits obtenus par oxydation de l'aniline. Il était décrit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la polyaniline, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium [3]. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la polyaniline. Néanmoins, c'est en 1985 que MacDiarmid avait décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [4]. Et depuis le début des années 1990 [5-6] jusqu'à nos jours la polyaniline tient une place importante dans le domaine des polymères conducteurs.

La polyaniline s'est avérée la plus stable chimiquement une fois préparée dans son état conducteur, la méthode de synthèse par voie chimique permettra d'obtenir la polyaniline donnant les meilleurs résultats soient chimiques ou physiques ainsi qu'une synthèse facile. Dans ce chapitre, nous explorons avec diverses méthodes la microstructure de la polyaniline après sa synthèse chimique. Il s'agit de l'étude de l'influence des paramètres de mise en oeuvre tels que le type de solvant utilisé et la température sur les propriétés chimiques et physiques de la polyaniline. Cette étude nous permettra de comprendre les phénomènes ayant lieu lors de la synthèse de la polyaniline ainsi que la pureté du produit final à l'échelle microscopique.

III .2. Synthèse chimique de la polyaniline

La polyaniline éméraldine sel (PANI-ES) a été synthétisée par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (1M) [7-10].

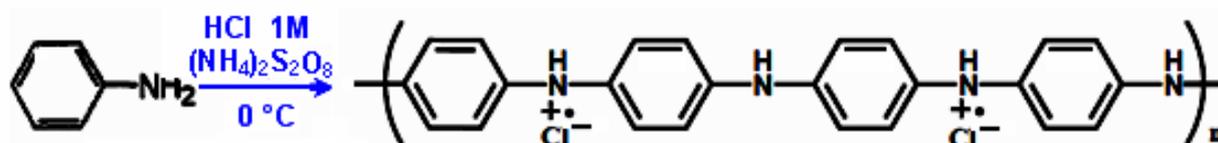


Figure III-1 : Synthèse du PANI-ES.

La synthèse de la polyaniline nécessite un milieu acide d'où, on a utilisé l'acide chlorhydrique dont le pH est compris entre 0 et 2, ou l'acide sulfurique à pH égal à 1. On peut utiliser

d'autres acides comme l'acide nitrique à pH égal à 1. On ajoute à la solution des sels alcalins, d'ammonium qui ont pour effet de tamponner la solution. L'oxydant le plus employé est le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈). Par cette méthode, il est possible de contrôler certains paramètres comme le temps de réaction, la température, ou le rapport oxydant/monomère. Cette technique permet d'obtenir des quantités importantes de produits, avec une structure bien définie.

L'aniline fraîchement distillée de concentration variant entre 10⁻² à 1 mol/l a été dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 mol/l. Une solution (0,15 M) de persulfate d'ammonium a été ajoutée goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation constante à une température de 0°C. La polymérisation chimique oxydative se fait souvent à des basses températures de -15 °C à 5 °C pour avoir une PANI ayant une masse moléculaire élevée.

On peut utiliser pour la synthèse une quantité d'oxydant chimique en excès par rapport à la quantité stœchiométrique correspondante, parfois une quantité d'oxydant égale ou inférieure à la stœchiométrique (1:1M). Il faut limiter la quantité d'oxydant à cause du phénomène de dégradation du polymère [8, 11,12]. Une fois l'addition terminée, la solution est agitée à 0°C pendant 1,5 heures, soit le temps nécessaire pour obtenir un précipité de couleur vert foncé. Le produit brut est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau ensuite avec du méthanol afin d'éliminer les oligomères qui peuvent être présents.

La polyaniline n'est pas soluble dans tous les solvants, seulement dans un solvant approprié comme l'acide camphre sulfonique (CSA). Pour le conditionner on doit suivre la procédure ci-dessous.

Une solution de (PANI) dissoute dans le méta-crésol est alors préparée suivant l'équation (III-1), qui est concentrée à (C%) en poids de (PANI-EB) [19] :

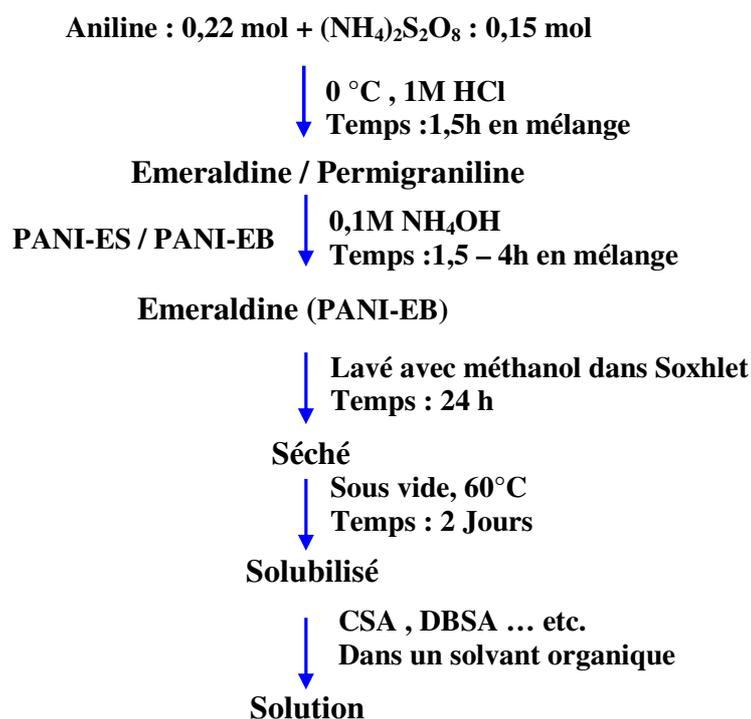
$$C \% = 100 \left[\frac{[\text{Masse polyaniline (EB) }]}{[\text{Masse (Solvant + dopant + polyaniline (EB))}]} \right] \quad (\text{III-1})$$

(PANI-EB) et (CSA) sont successivement pesés dans un flacon. La masse de (CSA) est ajustée de façon à obtenir un taux de dopage optimal égal à 50% molaire : soit une mole de (CSA) pour une mole d'unité imine de (PANI-EB). La quantité adéquate de méta-crésol est alors ajoutée rapidement aux deux composants précédemment pesés. Le mélange à trois

composants est ensuite soumis à une forte agitation par barreau magnétique, sur une plaque chauffante thermostatée à 40°C pendant 2 jours, ensuite à température ambiante.

La préparation est centrifugée à (5000 tours / min) pendant 15 minutes. La fraction qui se sédimente est retirée. La concentration C_1 de PANI-EB en solution dans le méta-crésol est recalculée en mesurant la différence entre la masse initiale de PANI-EB et la masse de PANI-EB présente dans la fraction sédimentée (après déprotonation et séchage).

Le protocole expérimental pour la préparation de la polyaniline est comme suit :



Les effets de divers facteurs tels que le pH de la solution, le type d'acide utilisé (organique ou inorganique), sa concentration ou bien son environnement stérique sur le processus de polymérisation chimique ont été largement étudiés. Dans leurs travaux, Cao et al. [5] ont montré que la dépendance du poids moléculaire de la polyaniline vis-à-vis de l'acidité du milieu réactionnel indique que deux processus en compétition contrôlent la synthèse: la polymérisation et la dégradation due à l'hydrolyse. D'autres paramètres tels que la concentration relative des réactifs, la température de polymérisation [6] ou le rapport (aniline / oxydant) [18] ont aussi été étudiés. Toutes ces études ont permis le développement et la maîtrise du processus de polymérisation de l'aniline.

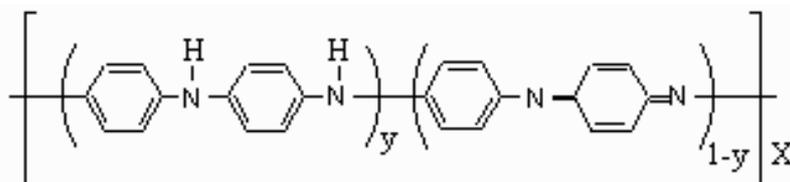
L'enthalpie totale de la réaction est élevée ($\Delta H = 372$ kJ/mol) et ne varie pas, ni avec la température initiale, ni avec la concentration d'aniline, mais elle varie linéairement avec la

concentration de l'oxydant. L'énergie d'activation de la réaction est égale à ($E_a = 443,3 \pm 2,1$ kJ/mol).

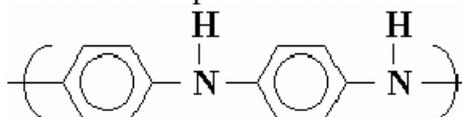
Le mécanisme d'oxydation d'aniline sera expliqué en détail dans la section (III .2.1) ci-dessous. Le processus est décomposé en deux étapes :

- Une étape lente athermique dépendant du pH, de la température et des concentrations initiales des réactifs. L'oxygène dissous dans le solvant n'a pas d'influence, contrairement aux espèces oxydantes qui diminuent avec le temps d'induction. C'est une étape qui suit la loi d'arrhénius ;
- Une étape rapide exothermique, qui dépend de la température. Elle ne varie que faiblement avec la concentration de l'oxydant.

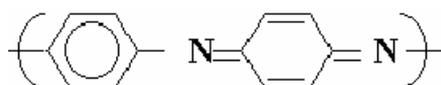
La polyaniline existe dans plusieurs états d'oxydation, dans lequel seul le sel de l'émeraldine est la forme conductive. Chacune des formes peut être réversible à cause du transfert d'électron. Ceci permet de ce fait le changement sélectif de la couleur et aussi le changement du conducteur aux formes non conductives. La forme de base du polymère dans l'état d'oxydation d'émeraldine ($Y=0.5$) est le suivant :



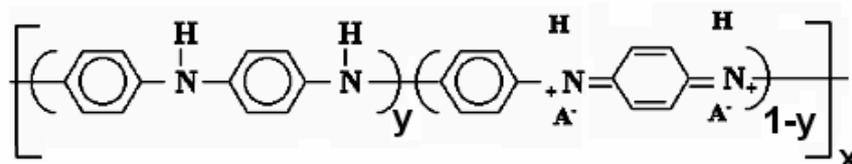
Où nous distinguons les unités réduites comportant les sites amines (-NH-) :



Les unités oxydées comportant les sites imines (=N-) :



Les unités répétées peuvent être protonées par les acides aqueux dilués tels que l'acide chlorhydrique (HCl) pour produire le sel correspondant ($\text{A}=\text{anion}$) :



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

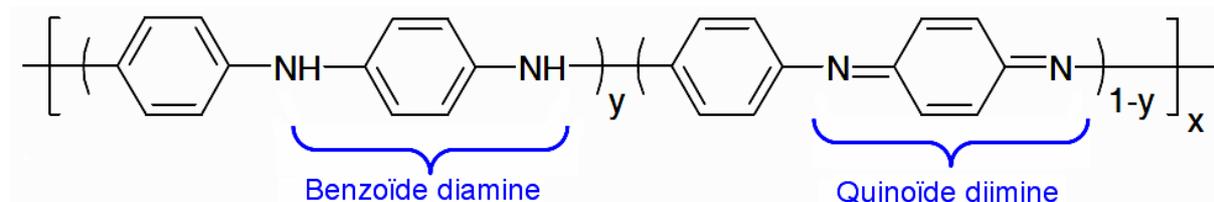


Figure III-2 : Formulation générique des différentes formes de la polyaniline. Le terme y désigne le degré d'oxydation du matériau.

Le paramètre $(1-y)$, mis en évidence par Green et Woodhead dans les premiers travaux sur le noir d'aniline en 1910-1912 [13, 14], représente une moyenne du degré d'oxydation pouvant, en principe, varier continuellement de 0 à 1. Mais récemment, le Pr MacDiarmid et coll. ont montré que seuls trois états d'oxydation étaient permis [15, 16] :

- La forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune) ;
- La forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue) ;
- La forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette).

Ces principales formes de polyaniline n'ont pas toutes la même stabilité. En effet, les formes totalement réduites (leucoéméraldine) et totalement oxydées (pernigraniline) sont instables dans l'air. La leucoéméraldine est un puissant agent réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour donner l'éméraldine [15,16]. La pernigraniline subit de son côté une dégradation hydrolytique via la scission de la chaîne [18]. La forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut-être conservée sans altérations chimiques.

Pratiquement, nous allons nous intéresser qu'à la polyaniline éméraldine base (PANI-EB). Elle possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine". Elle correspond à l'état d'oxydation $y = 0,5$ [12]. La (PANI-EB) est semi-conductrice et son gap est estimé de l'ordre de 1,4 eV [17]. Contrairement aux nombreuses polyaromatiques, la polyaniline totalement oxydée n'est pas conductrice d'électrons. Elle le devient lorsqu'elle est modérément oxydée.

III .2.1. Le mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes de la polymérisation chimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [21-24] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

III .2.1.1. Le premier mécanisme

- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure III-3).

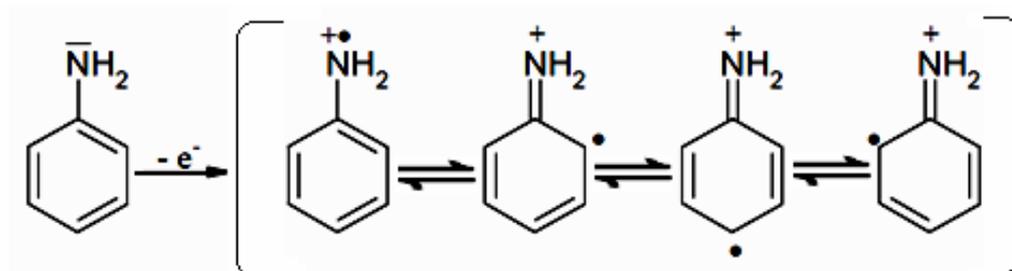


Figure III-3 : Formation du cation radical de l'aniline.

- Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
 1. Soit le couplage d'un cation radical avec une molécule de monomère, l'aniline (Figure III-4).

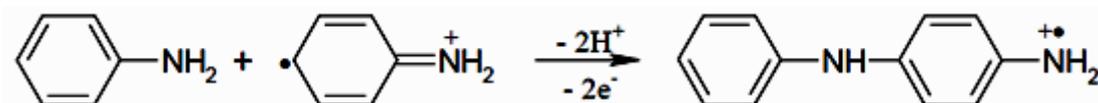


Figure III-4 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

2. Soit le couplage de deux cations radicaux dans deux formes de résonance (Figure III-5).

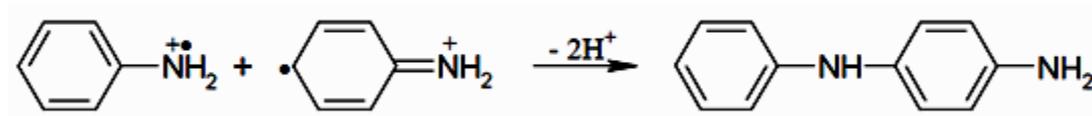


Figure III-5 : Couplage de deux cations radicaux.

II .2.1.2. Le deuxième mécanisme

1. L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (Figure III-6), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

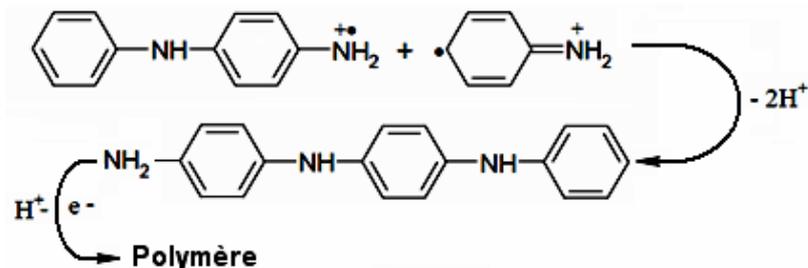


Figure III-6 : Propagation de la chaîne polymère de la polyaniline.

D'après la figure III-6, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et prend la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (Figure III-7).

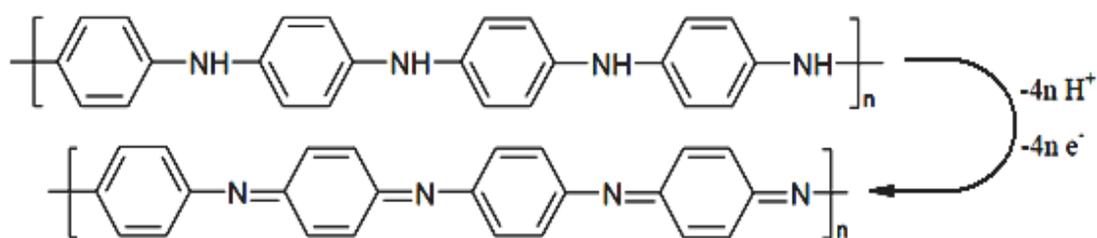


Figure III-7 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

2. Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure III-8).

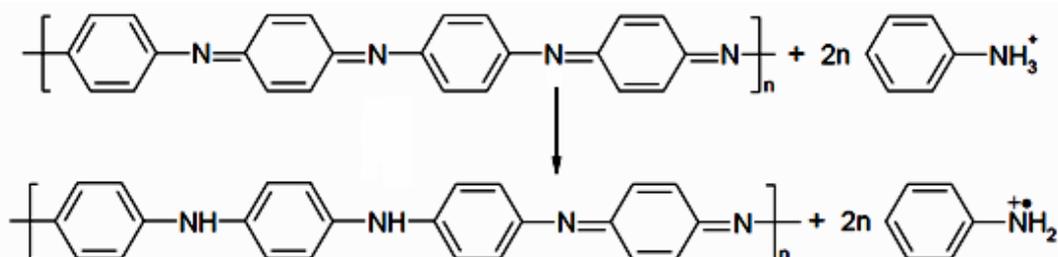


Figure III-8 : Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

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

III .2.2. Préparation de la polyaniline éméraldine base

La polyaniline éméraldine base (PANI-EB) a été obtenue en traitant le (PANI-ES) avec une solution ammoniacale diluée.

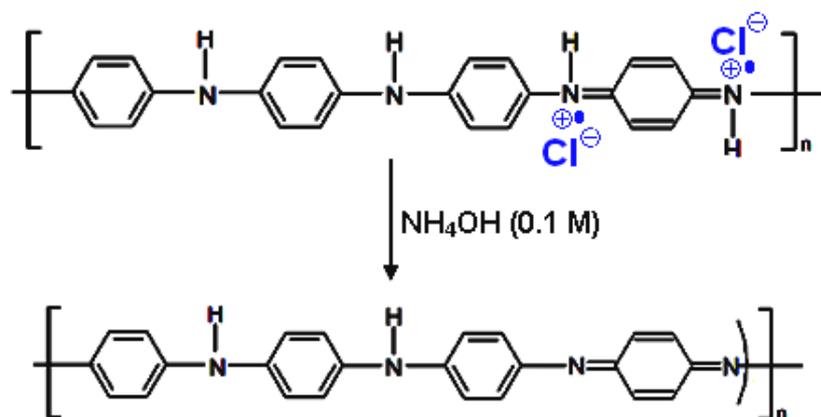


Figure III-9 : Préparation du PANI-EB.

La forme déprotonée de la polyaniline a été obtenue en traitant le PANI-ES en suspension dans une solution (0,1 M) d'hydroxyde d'ammonium pendant 4 h. Le PANI-EB de couleur bleu foncé en suspension a été récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Afin d'éliminer les oligomères formés pendant la polymérisation, le PANI-EB a été lavé avec du méthanol dans un Soxhlet pendant 24 heures. Le produit pur a été séché dans un four sous vide et une température de 60°C pendant 2 jours.

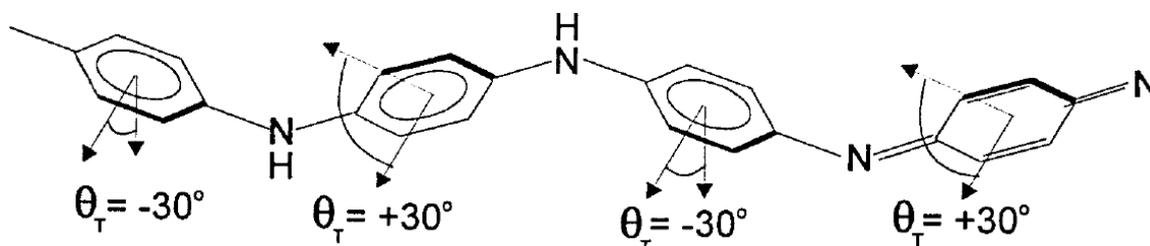


Figure III-10 : Diagramme schématique d'une répétition de quatre monomères dans PANI-EB montrant la déviation à partir de la planéité des quatre anneaux, trois benzénoïdes et un quinoïde pour EB cristallin[25].

III .3. Caractérisation de la polyaniline

III .3.1. Caractérisation spectroscopique de la polyaniline

Dans cette partie, une analyse spectroscopique de la polyaniline est présentée. Une première identification de la polyaniline a été faite par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge. La polyaniline est un polymère conjugué à une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des

électrons (π) sur la totalité de la chaîne). La structure de π -conjugués ayant généralement des bandes caractéristiques qu'on va explorer avec UV - visible et spectroscopie infrarouge. Les spectres d'absorption UV - visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre du type Hitachi modèle U-3010 et les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin - Elmer modèle 1000 FTIR.

Le spectre UV - visible de chacune de ces formes est très différent [26,27]. Tandis que le spectre de la forme émeraude base présente deux maxima d'absorption. Celui de la forme émeraude sel présente trois maxima d'absorption.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN^{13}C) a été enregistré, Cette technique nous permet d'évaluer la pureté de la polyaniline synthétisée. Enfin, la chromatographie sur gel perméable (GPC) a été utilisée avec le THF (étalon standard : polystyrène). Le spectre RMN a été enregistré avec un spectromètre Bruker DRX 500 MHz à 125 MHz. Les analyses par chromatographie ont été effectuées à l'aide d'un appareil de types « Waters Associates Model 150 C ALC/GPC » [28,29].

III .3.1.1. Spectroscopie UV - visible

L'analyse UV-visible effectuée sur la polyaniline dissoute dans l'acide camphre sulfonique (CSA) ensuite dans le (N-méthyl 2 pyrrolidone) (NMP), montre la présence de la forme émeraude base du polymère synthétisé [33]. En effet, le spectre de la figure III-11 présente deux maxima d'absorption situés respectivement à 327 nm et 637 nm. Le maximum d'absorption est situé à 327 nm. Il est associé à la transition électronique ($\pi - \pi^*$), des électrons du système benzénoïde délocalisés sur les atomes d'azote des sites amine du polymère, tandis que la bande d'absorption à 637 nm est due à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (HOMO) du système benzénoïde et l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron (LUMO) du système quinoïde du polymère.

Lorsqu'on traite le PANI-EB avec un acide capable de protoner les sites imine du polymère, il y a formation de polarons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV - visible. La figure III-12, montre la différence entre le spectre UV - visible du PANI-EB et celui de la polyaniline protonée. Lors du dopage, on remarque

que la bande d'absorption à 637 nm disparaît complètement et que l'intensité de la bande associée à la transition ($\pi - \pi^*$), située à 327 nm est déplacée considérablement, et ceci au profit de deux nouvelles bandes d'absorption qui apparaissent à 350 et 820 nm [30,31]. L'apparition de ces deux nouvelles bandes, accompagnées de la diminution de l'intensité de la bande à 327 nm, sont caractéristiques de la polyaniline protonée [89-90]. Dans chacun des cas, le spectre UV – visible du sel d'émeraldine (ES) présente trois maxima d'absorption (figure III-12). Le premier maxima d'absorption, situé aux courtes longueurs d'onde (260 - 300 nm) [30], est dû à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) du système benzénoïde [32]. L'épaule située entre 320 et 360 nm et la bande d'absorption située aux longueurs d'onde élevées (820 - 850 nm) sont tous deux associés à la présence localisée de polarons sur la structure de la polyaniline.

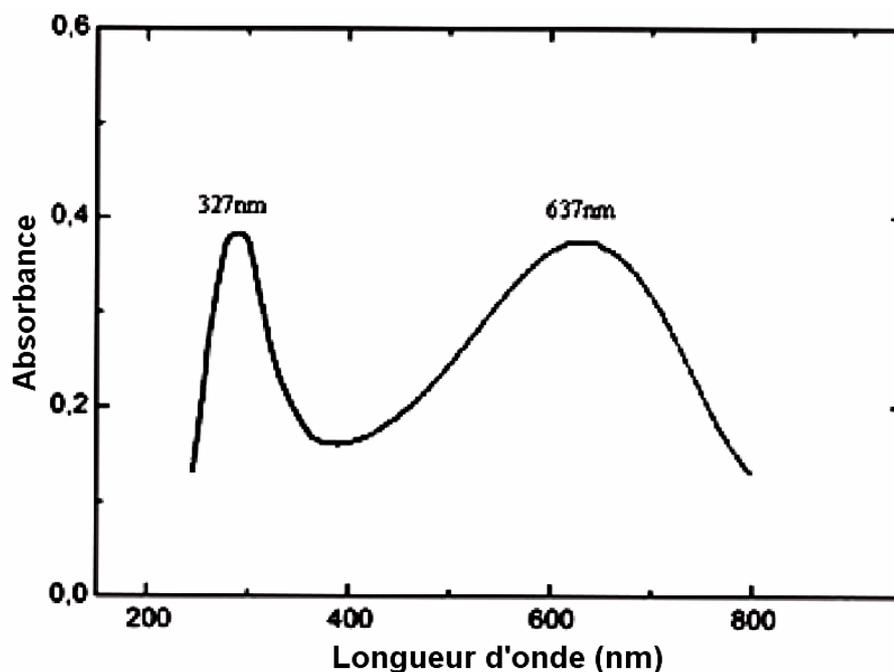


Figure III-11 : Spectre UV - visible du PANI-EB dans le CSA.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la position des maxima d'absorption. Parmi ceux-ci, on note principalement le type de molécule utilisée pour doper le polymère, le taux de dopage, le type de solvant dans lequel le complexe est dissous, ainsi que la présence résiduelle de l'acide utilisé pour la protonation du polymère.

La spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis) est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des pics d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation (Figure III-12). La

polyaniline dans sa forme totalement réduite (LEB), présente seulement une bande d'absorption à 360 nm assigné à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère. La forme semi-oxydée (EB) montre une bande ($\pi - \pi^*$) similaire à 327 nm, et une seconde bande à 637 nm, attribuée à un transfert de charge local entre un cycle quinoïde et un cycle benzénique. Le sel d'éméraldine (l'éméraldine base dopée) montre typiquement 3 bandes d'absorption : la transition ($\pi - \pi^*$) à 280 nm, π -polaron à 340 nm et polaron- π^* à 835 nm [34].

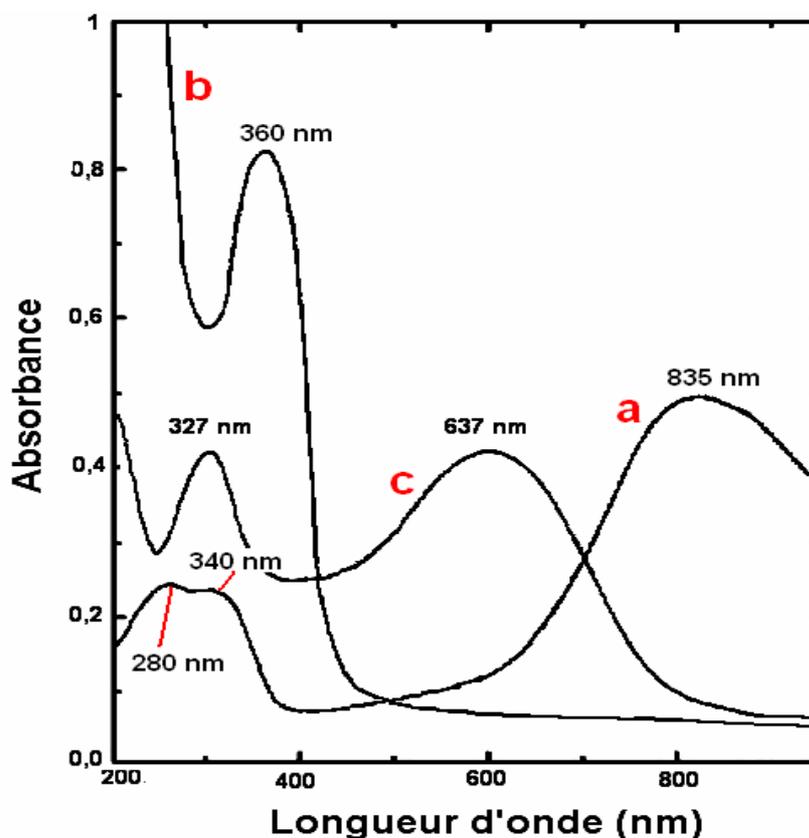


Figure III-12 : Spectre UV - visible (a) le sel d'éméraldine (ES), (b) du Leucoemeraldine (LEB) et (c) Eméraldine base (EB) dans le NMP.

III .3.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les mesures de la spectroscopie infrarouge ont été effectuées entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'analyse infrarouge est effectuée sur une pastille de la polyaniline pure (1 mg / 40 mg KBr). Ensuite elle est dissoute dans l'acide camphre sulfonique (CSA). Elle présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme éméraldine base (figure III-13). D'abord, on note, entre 3100 et 3450 cm^{-1} , l'élongation

symétrique et asymétrique du groupement N–H. Ensuite, on observe deux bandes intenses et étroites situées à 1122 cm^{-1} , 1495 et 1587 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement associées aux vibrations azote-système benzénoïde-azote (N–B–N) et azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) du polymère. Ces bandes sont très importantes puisqu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [32]. Des bandes de moindre importance à 1315 et 1160 cm^{-1} sont dues à des vibrations de la liaison C–N dans des regroupements particuliers des systèmes benzénoïdes et quinoïde [31].

La figure III-13, montre le spectre infrarouge du PANI-EB et de la polyaniline dopée avec l'acide CSA. On note d'abord qu'après dopage, la bande entre 3100 et 3450 cm^{-1} associée à l'élongation N–H du PANI-EB disparaît. Il y a apparition d'une bande à 2930 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation C–H de l'acide complexé [31,36]. Ensuite, les vibrations (N–B–N) et (N=Q=N) à 1590 cm^{-1} sont dues à la liaison de l'azote entre les unités benzénoïdes et les unités quinoïdes [35]. On remarque un élargissement de ces bandes, un déplacement chimique (10 cm^{-1}) vers les plus hautes fréquences, ainsi qu'une diminution du rapport de l'intensité (N=Q=N) / (N-B-N). De plus, on note que la bande d'absorption à 1122 cm^{-1} est associée à la vibration du polaron $\text{H}^+\text{N} = \text{Q} = \text{NH}^+$ [32] Cette bande indique le haut degré de délocalisation des électrons sur la structure du polyaniline, et confirme donc la protonation du polymère.

Les principaux pics d'absorption pour la polyaniline dopée avec l'acide camphre sulfonique sont en (cm^{-1}): 3378 (élongation NH_2), 3240 (élongation NH libre), 3164 (élongation NH associée), 2940 (élongation CH aromatique), 1500 (élongation des C=C dans les motifs quinone diimines) [31], 1490 (élongation des C–C dans les motifs benzènes diamines), 1373 , 1240 , 1153 , 1046 , 953 , 820 (déformation des liaisons N–H des amines secondaires), 830 (déformation des C–H hors du plan pour les cycles benzéniques substitués en position 1,4) [31,36], 670 . Ces valeurs correspondent à celles décrites dans la littérature pour la PANI au stade émeraldine Base [6-9]. Notamment la présence des pics à 1580 et 1490 cm^{-1} confirme la coexistence des motifs benzènes diamines et quinone diimines.

La complexation ionique entre la polyaniline et l'acide camphre sulfonique est démontrée principalement par l'apparition d'une bande de très faible intensité située entre 1000 et 1034 cm^{-1} , associée à la présence de la vibration (S=O) de l'acide camphre sulfonique (CSA) [32]. Le comportement de cette bande est caractéristique d'un complexe à transfert de proton et permet de confirmer la complexation ionique entre la polyaniline chargée positivement et le contre-ion de l'acide camphre sulfonique chargé négativement. De plus, on remarque la

présence des vibrations d'élongation C-H à 2930 cm^{-1} provenant de la chaîne aliphatique du contre-ion de l'acide.

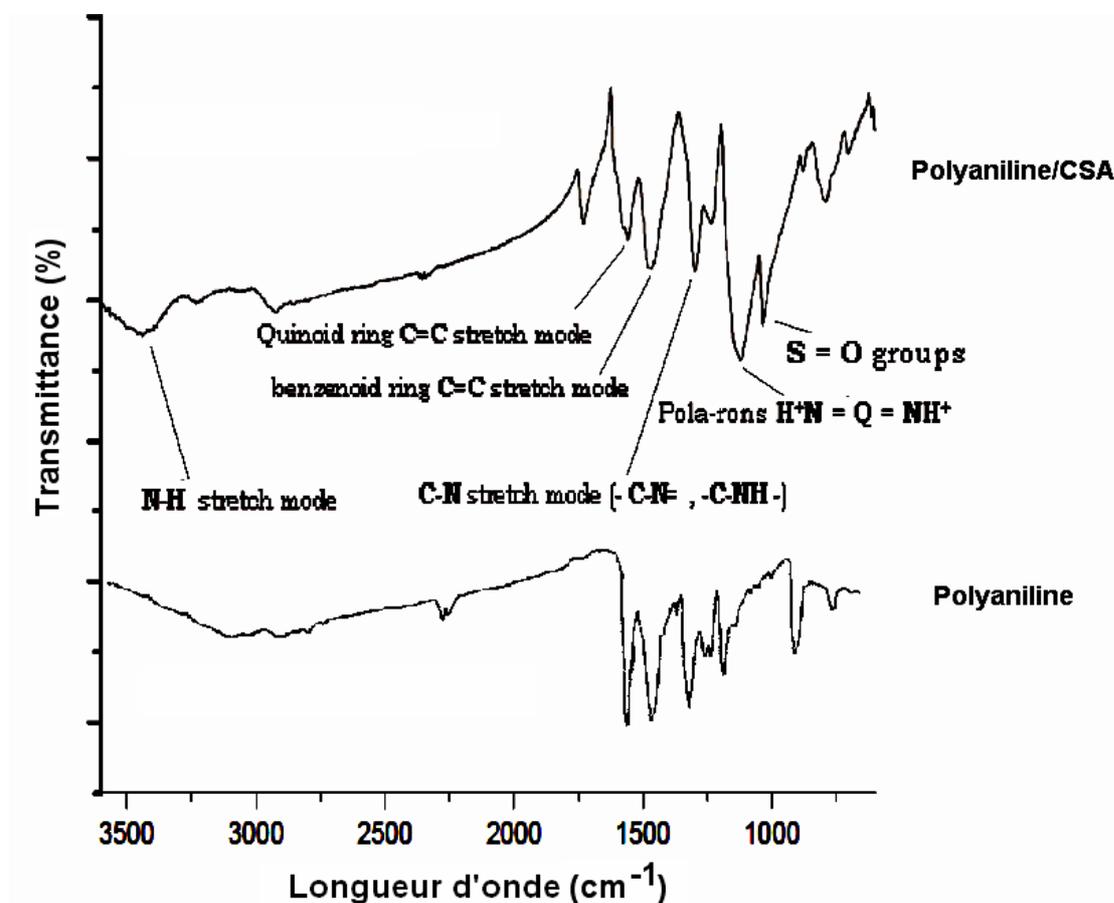


Figure III-13 : Spectres infrarouges (a) du PANI-EB et (b) du PANI-CSA.

III .3.1.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La polyaniline émeraude base (PANI-EB) a été caractérisée par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C).

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique qui est appliquée aux particules ayant un spin nucléaire non nul, c'est le cas de la polyaniline. En présence d'un fort champ magnétique, un noyau atomique absorbe le rayonnement électromagnétique à une fréquence spécifique au noyau et le spin nucléaire va s'aligner dans la direction de la plus haute énergie. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation nucléaire longitudinale. Elle fournit des informations indirectes sur la dynamique des spins électroniques [37-39]. Les mesures RMN ont été faites dans les phases aqueuses

(solution) et les échantillons à analyser sont d'abord dissous dans le solvant, le chloroforme deutérié (CDCl₃).

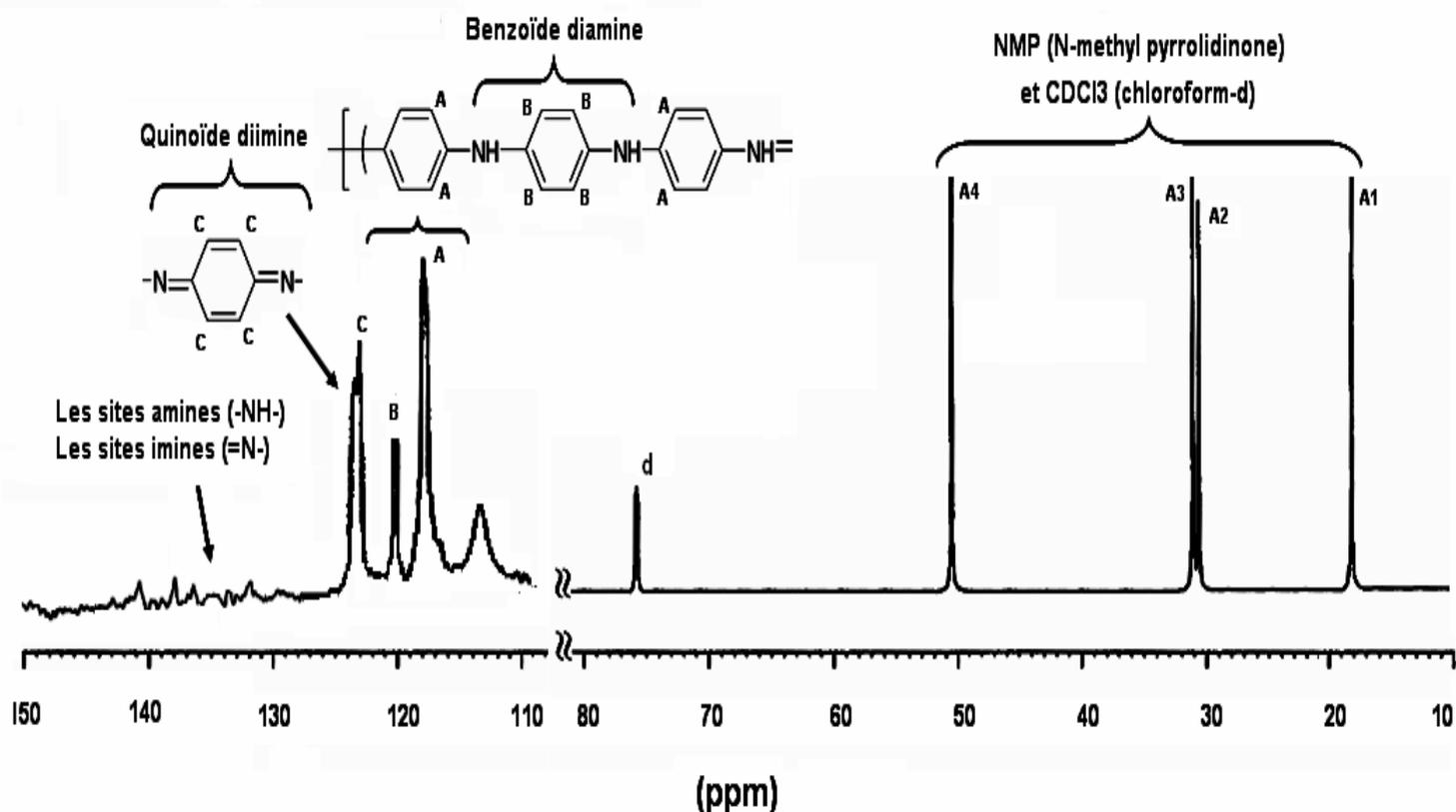


Figure III-14 : Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ¹³C) dans (CDCl₃) de la polyaniline dissoute dans un solvant organique, la NMP (N-méthyl 2 pyrrolidone).

Le RMN est très sensible aux changements structuraux et chimiques induits par le dopage de la polyaniline, car la présence de porteurs de charge rend les échantillons paramagnétiques, ce qui perturbe les mesures de manière importante. L'analyse RMN s'applique à la forme non dopée (isolante) de la polyaniline est souvent dite émeraude base qui est très stable chimiquement et thermiquement.

La forme déprotonée de la polyaniline ou la polyaniline émeraude base (PANI-EB) a été obtenue après traitement de la polyaniline émeraude sel (PANI-ES) avec une solution ammoniacale diluée (NH₄OH). On dissout ensuite la poudre obtenue du polymère dans un solvant, le N-méthylpyrrolidinone (NMP).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) a été enregistré à la température de la pièce (298 K) et à une fréquence de 125 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) et les symboles utilisés pour décrire les signaux sont : A1, A2, A3, A4, A, B et C. Ces derniers ont été utilisés pour traiter le spectre obtenu.

Le spectre (RMN ^{13}C) de la polyaniline présenté sur la figure III-14, montre que la résonance magnétique nucléaire du groupe benzénoïde apparaît dans la région comprise entre 110–130 ppm [40-43]. Les pics observés à 11,0 (C-B) et 123,0 ppm (C-A) sont assignés à la résonance du carbone benzénoïdique. Le pic observé à 128,0 ppm (C-C) est assigné à la résonance du carbone quinonoïde. La présence de faibles pics entre 130 – 150 ppm sont dues principalement à la résonance des unités réduites comportant les sites amines déprotonées et les unités oxydées comportant les sites imines déprotonées du carbone quaternaire de la polyaniline.

On observe aussi la présence de quatre pics, dûs à la présence du solvant NMP (N-méthyl-2 pyrrolidone) qui est utilisé pour dissoudre la polyaniline poudre. Ces pics sont comme suit : A1 (16,9 ppm), A3 (30,0 ppm) et A4 (48,6 ppm) ainsi que le pic A2 à (26,4 ppm) du au solvant chloroform-d (CDCl_3) utilisé dans la technique RMN ^{13}C .

Le spectre RMN du carbone C^{13} confirme la structure et la pureté de l'échantillon de la polyaniline émeraude base synthétisée par voie chimique.

III .3.1.4. Chromatographie sur gel perméable (GPC)

La technique de chromatographie sur gel perméable a été utilisée afin de déterminer les masses molaires moyennes en nombre (M_n) de la polyaniline ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) [44-47]. Les analyses ont été effectuées à la température de la pièce (298 K) à l'aide d'un détecteur UV - visible. L'éluant est le THF ayant un débit de 1 ml /min. La courbe d'étalonnage a été construite à l'aide de 10 étalons standards de polystyrène monodispersé. L'échantillon est préparé par dissolution de la polyaniline dans du diméthylformamide (DMF).

Les molécules de faibles poids moléculaires de la polyaniline peuvent être enlevées par extraction à l'aide du solvant DMSO. Le résultat est représenté sur la figure III-15. La polyaniline obtenue (éméraude base) a une masse molaire comprise entre 38 900 et 137 400

g/mol et une masse molaire moyenne de ($7 \cdot 10^4$ g/mol). Le rendement de la réaction est d'environ 92%, l'indice de polymolécularité ou polydispersité est de ($I_p=1,79$).

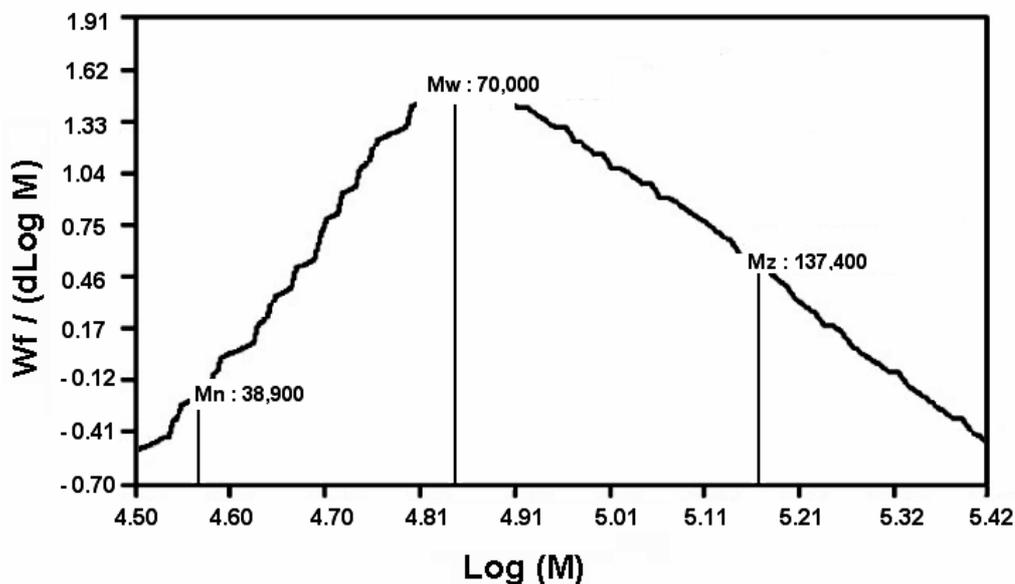


Figure III-15 : Chromatographie sur gel perméable de la polyaniline.

III .3.1.5. La morphologie de la polyaniline

Pour effectuer des analyses sur une échelle plus petite, il est nécessaire d'utiliser d'autres appareils plus performants. La résolution des MET (Microscope électronique à transmission) peut atteindre des détails de quelques dixièmes de nanomètres dans de très bonnes conditions d'utilisation. Cet appareil a des résolutions pouvant atteindre l'ordre de l'angström. C'est à cette échelle que l'on peut voir au mieux les formes moléculaires des polymères [20].

Une première étude expérimentale par microscopie électronique à transmission (MET) de la morphologie de l'émeraldine base (EB) a été réalisée. La forme déprotonée de la polyaniline ou la polyaniline émeraldine base (PANI-EB) a été obtenue à partir de la polymérisation oxydante par voie chimique de l'aniline dans une solution contenant 1M d'acide chlorhydrique (HCl), ensuite en traitant la polyaniline émeraldine sel (PANI-ES) avec une solution ammoniacale diluée (0,1 M d'hydroxyde d'ammonium).

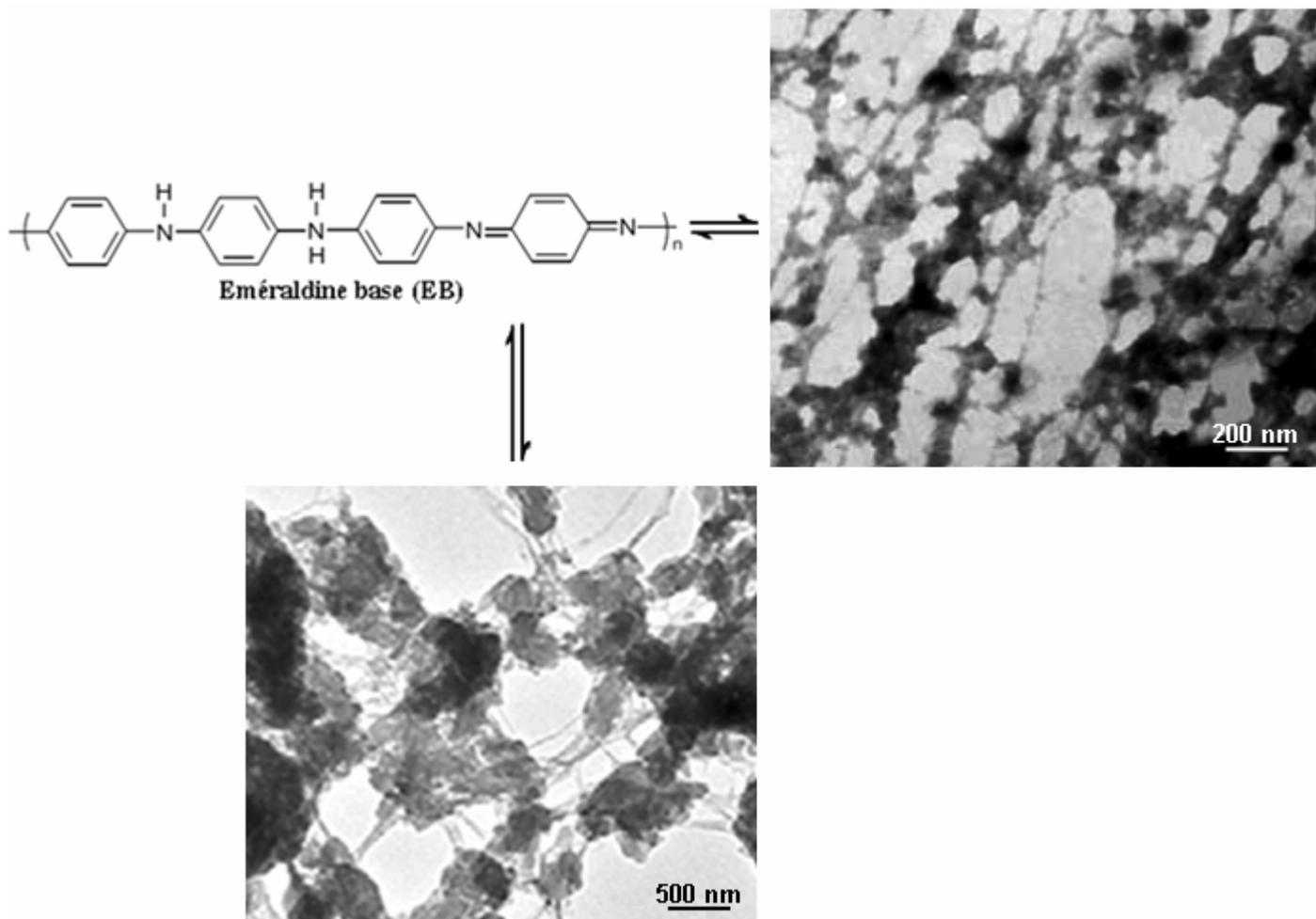


Figure III-16 : Images de microscopie électronique à transmission sur la morphologie de la Polyaniline (éméraldine base) synthétisée par voie chimique dans un rapport de $[An] / [APS] = 1,46 \text{ mol/mol}$, temps de réaction de 1,5 h et une température de 0°C .

La figure III-16, ci-dessus montre la morphologie de l'éméraldine base (PANI-EB). On observe une sorte de réseaux constitués de chaînes à l'échelle nanométrique. Cette chaîne est constituée de particules de PANI et malgré leurs petites tailles se rassemblent pour construire un réseau ayant une structure irrégulière [51,52]. Ce processus peut être expliqué par le phénomène de l'auto-organisation. En chimie l'auto-organisation est présentée comme un auto-assemblage. Elle peut-être interprétée par la formation de supermolécules qui ont la particularité de s'assembler toutes seules dès que les premiers éléments sont mis en place.

À l'échelle nanométrique, les composites sont ainsi constitués de chaînes semi-conductrices formées de PANI dans une matrice. La taille des particules de PANI est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et avec des diamètres plus petits que 100 nm (figure III-16).

III .3.2. Caractérisation thermique de la polyaniline

III .3.2.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sous atmosphère d'azote en chauffant trois échantillons environ 5 mg de films de PANI à 10°C/min. la figure III-17, montre la perte de masse en fonction de la température pour les différents échantillons ainsi que la stabilité thermique du polymère et donne le pourcentage massique de PANI-EB retenue en fonction de la température [29].

III .3.2.2.1. L'analyse thermogravimétrique

Les mesures d'analyse thermogravimétrique sont réalisées à l'aide d'un appareil de type SETARAM 92-12. Les analyses enthalpiques différentielles ont été effectuées avec un appareil DSC « Differential Scanning Calorimeter » Perkin Eher (modèle DSC-7). Les mesures ont été réalisées entre 50 et 300°C, avec un taux de chauffe de 15°C/min, sous une atmosphère inerte d'azote. Environ 10 mg de produit ont été placés dans la capsule d'aluminium pour chacun des échantillons étudiés.

D'abord, on observe une faible perte de masse entre 30 et 100°C qui est attribuée à une élimination d'eau faiblement liée en interaction avec le groupement sulfonique, ensuite une perte de masse supplémentaire entre 140 et 210°C qu'on attribue à l'évaporation du *m*-crésol résiduel provenant de la mise en forme ($T_{eb} = 203^{\circ}\text{C}$).

On observe ensuite une perte de masse graduelle, de moins de 2,5%, entre 200 et 450°C. Par contre, il y a une chute de masse importante d'environ 30,7%, entre 450 et 550°C, puis une chute plus graduelle entre 550 et 750°C. La perte de masse principale est associée à la dégradation du polymère. En effet, à partir de 400°C, il y a des bris multiples de liaisons au sein du matériau qui engendrent la dégradation du polymère [48]. À 800°C, on remarque que 22,7% de la masse initiale est conservée. Cette masse résiduelle est associée à la présence de PANI-EB réticulé, qui se forme à hautes températures [49].

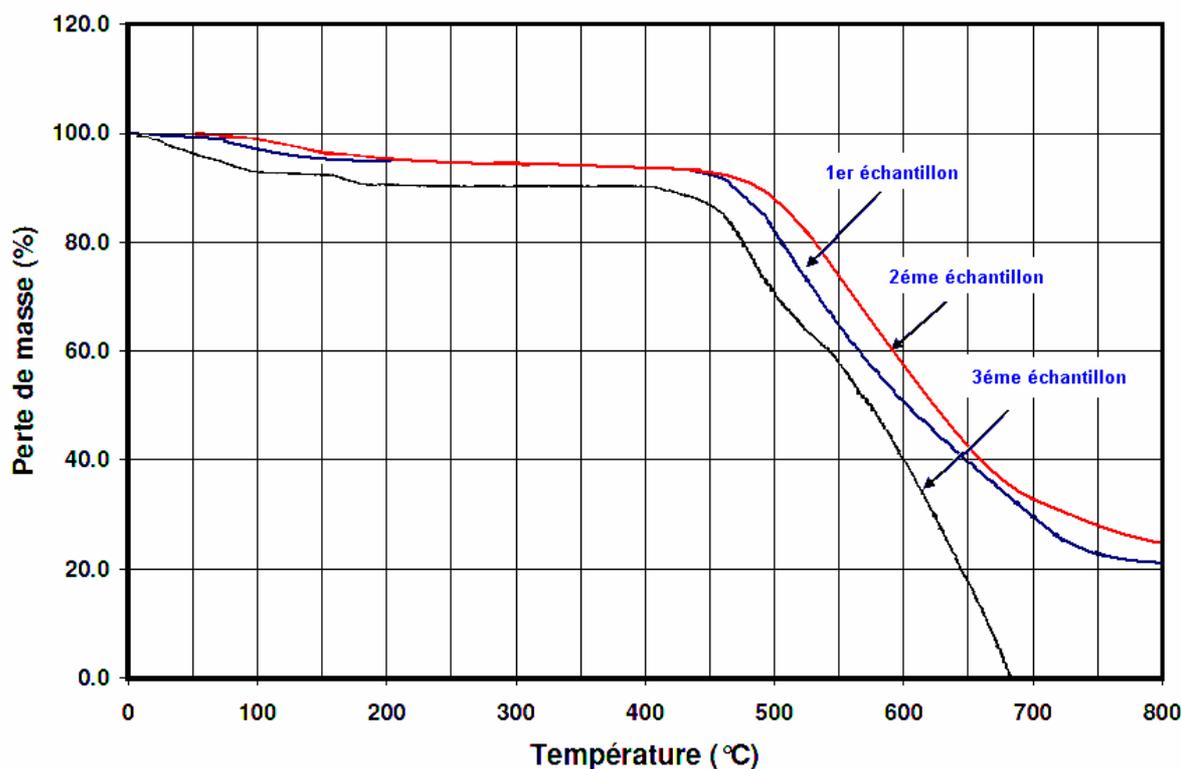


Figure III-17 : Analyse thermogravimétrique de trois échantillons du PANI-EB.

L'analyse thermogravimétrique du PANI-EB montre ainsi que ce polymère est stable dans un large domaine de températures, jusqu'à 400°C. D'ailleurs, la stabilité thermique exceptionnelle de la polyaniline est l'une des raisons de l'intérêt qu'on lui porte [50]. Cette stabilité thermique est principalement liée à sa structure moléculaire. Bien qu'elle contienne des liaisons N-H et C-N relativement peu stables thermiquement, la polyaniline est principalement constituée de liaisons C-C, C=C et C=N, qui sont très stables aux températures modérées. De plus, les cycles aromatiques qui forment la polyaniline augmentent la résistance de ce matériau vis-à-vis de la chaleur. On note également plusieurs interactions inter-chaînes qui stabilisent davantage la polyaniline.

III .3.2.2.2. Analyse enthalpique différentielle

Le comportement thermique du PAN-EB a également été vérifié par analyse enthalpique différentielle par un premier et un deuxième balayage.

Le premier balayage donne très peu d'information sur le comportement thermique de la polyaniline. D'abord, on observe la présence d'un effet endothermique, suivi d'un effet exothermique. Or, la polyaniline est reconnue comme étant un polymère très hygroscopique,

puisque le polymère n'a pas été séché avant le premier balayage. L'effet endothermique entre 30 et 120 °C est associé à l'évaporation de l'eau absorbée par le polymère, suivi d'un réarrangement des chaînes causé par la perte d'eau dans le système. Le deuxième balayage, par contre, ne présente aucune transition sur cet intervalle de température. Cependant, lorsqu'on laisse la polyaniline à l'air pendant plus de 24 h, on retrouve le même comportement que lors du premier balayage. En séchant un échantillon de polyaniline à (100°C) pendant cinq jours avant l'analyse enthalpique différentielle, les tests confirment qu'il n'y a pas de transitions.

III .4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé la polyaniline par voie chimique, cette méthode permet d'obtenir une grande quantité de polyaniline. Nous avons ensuite exploré la polyaniline par différentes techniques de caractérisations. Une première identification du produit peut se faire par spectroscopie d'absorption UV -visible et infrarouge. Les ligands π -conjugués y ont généralement des bandes caractéristiques. Ces techniques ne permettent pas de détecter la présence du nanocristal, contrairement à la RMN. En effet, la présence des nanocristaux restreint fortement le mouvement libre des molécules organiques greffées à leur surface, conduisant ainsi à un élargissement significatif des signaux RMN.

La chromatographie sur gel perméable de la polyaniline montre que la masse molaire moyenne est de l'ordre de ($7 \cdot 10^4$ g/mol). Le rendement de la réaction est d'environ 92% et l'indice de polymolécularité est de ($I_p=1,79$). La morphologie de la polyaniline a été visualisée par microscope électronique à transmission. La taille des particules de PANI est de l'ordre de 100 nm.

La caractérisation thermique et structurale des trois échantillons de la polyaniline a été présentée. La stabilité thermique est étudiée par analyse thermogravimétrique. Elle est réalisée sous atmosphère d'azote. Cette analyse a montré que la polyaniline est stable jusqu'à la température de 400°C.

III .5. Références bibliographiques

- [1] Letheby, H., On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. Journal of Chemical Society, 1862. 15: p. 161-163.

- [2] Syed, A.A. and Dinesan, M.K., Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 1991. 38(8): p. 815-837.
- [3] Green, A. G., Woodhead, A. E., CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I, *J. Chem.Soc* vol. 97, p.2388-2403, 1910.
- [4] MacDiarmid, A. G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W. S ., Mu, S. L., Somasiri, N. L.D, Wu, W., Yaniger, S. I, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Volume 121, Issue 1-4, pages 173-180, 1985.
- [5] Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., Smith, P., Influence of chemical polymerization conditions on the properties of Polyaniline, *Polymer*, 30, (1989), pp 2305-2311.
- [6] Stejskal, J., Riede, A., Hlavatá, D., Proke, J., Helmstedt, M., Holler, P., The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 96, Issue 1, (15 July 1998), pp 55-61.
- [7] Trivedi, D. C., *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley hc.,New York, 1997, Vol. 2, p, 505
- [8] MacDiarmid, A.G., and Epstein, A.J., Polyaniline synthesis, chemistry and processing, the Fifth Intern Kyoto Conf on New Aspects of Organic Chemistry, 34 (1992) 271-298.
- [9] MacDiarmid, A.G., Hill, D., Xia, Y.N., and Wiesinger, J.M., Methods for preparing conductive, US Patent No.5403913, 1995.
- [10] Stejskal, J., and Gilbert, R.G., Polyaniline preparation of a conducting polymer, *Pure. Appl. Chem.*, 74 (5) (2002) 857-867.
- [11] Noding, S.A., Babinec, S.J., and Scortichini, C.L., Process for preparing polyaniline, US Patent No. 5792830, 1998.
- [12] Chakraborty, M., Mandal, B. M., and Mukherjee, D.C., Oxidative degradation of polyaniline during the chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous methanol medium , *Polymer. Int.*, 54 (2005) 1158–1162.
- [13] Green, A.G., Woodhead, A.E., CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97 (1910), 2388
- [14] Green, A.G., Woodhead, A.E., CXVII.—Aniline-black and allied compounds. Part II, *J. Chem. Soc. Trans.*, 101 (1912), 1117

- [15] Masters, J.G., Sun, Y., MacDiarmid A.G., & Epstein, A.J., Polyaniline: Allowed oxidation states, *Synth. Met.*, Volume 41, Issues 1–2 (1991), 715-718
- [16] Quillard, S., Louarn, G., Buisson, J.P., Lefrant, S., Masters, J., & MacDiarmid, A.G., *Solid State Sciences*, 107 (1991).
- [17] Planes, J., *Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques*, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [18] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 24, Issue 3, (May 1988), pp 193-201.
- [19] Vecino, M., Ignacio Gonzalez, M. Eugenia Munoz, Anton Santamaria, J. Adolfo Pomposo, Syneresis and fibrillation of conducting polyaniline gels, *Polymer* 44 (2003) 5057–5059.
- [20] Joachim, C., Gimzewski, J. K., Aviram, A., Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices, *Nature*, 408, 541, (2000).
- [21] Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239(1-2): p. 387-396.
- [22] Wei, Y., et al., Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *J. Phys. Chem.*, 1990. 94(19): p. 7716-7721.
- [23] Takakubo, M., Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, 1989. 33(1): p. 19-26.
- [24] Breitenbach, M. and Heckner, K.-H., Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmern auf platin- und kohleelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973. 43(2): p. 267-286.
- [25] Sites Internet : <http://romano.physics.wisc.edu/winokur/handbook/node7.html>, Consulté le 03 janvier 2010.
- [26] Zuo, F., McCall, R.P., Ginder, J.M., Roe, M.G., Leng, J.M., Epstein, A.J., Asturias, G.E., Ermer, S.P., Ray, A., MacDiarmid, A.G., Solution studies of the emeraldine oxidation state of polyaniline, Volume 29, Issue 1, Pages 445-450, 1989.

- [27] Tzou K., Gregory, R V., A method to prepare soluble polyaniline salt solutions - in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents , *Synthetic Metals*, Volume 53, Issue 3, Pages 365-377,1993.
- [28] Tarachiwin, L., Kiattibutr, P., Ruangchuay, L., Sirivat, A., and Schwank, J., Elctrical conductivity response of polyaniline films to ethanol-water mixtures, *Synth. Metals*, Volume 129, Issue 3 (2002) 303–308.
- [29] Martfn, J.L.; Fenoll, V.P.; *Differential thermal analysis*, Academic Press, p.553, London (1970).
- [30] Farag, A.A.M.; Ashery, A.; and Rafea, M. A.; Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films, *Synth. Metals .*, 160 (1-2) (2010) 156–161.
- [31] Vera, R.A., Romero, B.H., and Ahumada, Y.E., Synthesis and characterization of polyaniline and poly-orthomethoxyaniline: behaviour against carbon steel corrosion, *J. Chil. Chem. Soc.*, 48 (1) (2003).
- [32] Kim, D., Choi, J., Kim, J.Y., Han, Y.K., Sohn, D., Size control of polyaniline nanoparticle by polymer surfactant, *Macromolecules.*, 35 (2002) 5314-5316.
- [33] Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, K. L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym.Sci.*, Volume 23, Issue 2, Pages 277-324, 1998.
- [34] Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press, Editor. 2003. p. 237.
- [35] Lee, H.J., Chin, B.D., Yang, S.M., and Park, O.O., Surfactant effect on the stability and electrorheological properties of polyaniline particle suspension, *J. Coll. Interf. Sci .*, 206 (1998) 424-438.
- [36] Mishra, A.K., Tandon, P., and Gupta, V.D., Vibrational dynamics of polyaniline pernigraniline base form: a conducting polymer, *Macromol. Symp.*, 265 (2008) 111-123.
- [37] Abragam, A. ; *Les Principes du Magnétisme nucléaire*, Saclay : Inst. national des sciences et techniques nucléaires, Paris : P.U.F., 1961.
- [38] Sanders, J.K.M.; Constable, E.C.; et Hunter, B.K.; *Modern NMR spectroscopy*. Oxford University Press, New york, 1989.
- [39] Keeler, J.; *Understanding NMR Spectroscopy*. University of Cambridge, Department of Chemistry, New York, Wiley, 2002.

- [40] Mathew, R., Mattes B.R., et Espe, M.P., A solid state NMR characterization of cross-linked polyaniline powder. *Synthetic Metals* 131 (2002) 141–147.
- [41] Hjertberg, T., Salaneck, W.R., Lundstrom, I., Somasiri, N.L.D., MacDiarmid, A.G., A ¹³C CP-MAS NMR investigation of polyaniline, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett.* 23, 503-508, 1985.
- [42] Kaplan, S.; Conwell, E. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Solid-state carbon-13 NMR characterization of polyanilines, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110 (23), pp 7647–7651, 1988.
- [43] Espe, M.P.; Mattes, B.R.; Schaefer, J.; Packing in Amorphous Regions of Hydrofluoric-Acid-Doped Polyaniline Powder by ¹⁵N–¹⁹F REDOR NMR, *Macromolecules* Volume 30, Issue 20, pp 6307–6312, 1997.
- [44] Geniès, E.M., Noël. P., Study of polyanilines and substituted polyanilines molecular weights by gel permeation chromatography. *Synthetic Metals*, Volume 46, Issue 3, March 1992, Pages 285–292.
- [45] Hsu, C.-H., Peacock, P.M., Flippen, R.B., Manohar, S.K., et MacDiarmid, A.G., The molecular weight of polyaniline by light scattering and gel permeation chromatography. *Synthetic Metals*, Volume 60, Issue 3, 1 October 1993, Pages 233–237.
- [46] Tanaka, N., Kimata, K., Araki, T., Tsuchiya, H., Hashizume, K., Microscopic characterization of high-performance liquid chromatographic packing materials, *Journal of Chromatography*, 544, 17, Pages 319-344, 1991.
- [47] Yang, D., Lu, W., Goering Russell et Mattes Benjamin R. Investigation of polyaniline processibility using GPC/UV—vis analysis. Elsevier, vol. 159, n°7-8, 2009, pp. 666-674.
- [48] Wei, Y., Guang-Way, J., Hsueh, F., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline, *J. Polymer*, Volume 33, Issue 2, Pages 314-322, 1992.
- [49] Tsocheva, D., Zlatkov, T., Terlemezyan, L., Thermoanalytical Studies of Polyaniline ‘Emeraldine base, *J. Thermal Anal.*, Volume 53, Number 3, 895-904, 1998.
- [50] Milton, A J., Monkman, A P., Thermal analysis of polyaniline free standing films, *Synrh. Met.*, Volume 57, Issue 1, Pages 3571-3575, 1993.

- [51] Huang, J., and Kaner, R.B., A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (3), pp 851–855 (2004).
- [52] Chao, D., Chen, J., Lu, X., Chen, L., Zhang, W., Wie, Y., SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline, *Synth. Met.* Volume 150, Issue 1, Pages 47-51 (2005).

Chapitre IV :

*Mise en oeuvre de la dispersion aqueuse
de la polyaniline*

IV.1. Introduction

Quelques formes de la polyaniline ne sont pas solubles dans les solvants organiques. Afin de résoudre ce problème de solubilisation et l'utilisation complète de polymère, on a procédé à la dispersion de la polyaniline dans une phase aqueuse.

Une dispersion est une émulsion d'un liquide dans un autre liquide. Leur étude s'apparente à celle des suspensions qui sont des dispersions d'un solide dans un liquide. Les émulsions peuvent être préparées par agitation violente d'un liquide en présence d'un autre non miscible. Il faut distinguer le liquide dispersant et le liquide dispersé. On peut aussi bien avoir une émulsion d'huile dans l'eau et une émulsion d'eau dans l'huile. Soit donc un liquide dispersé au sein d'un autre. Si l'agitation est suffisamment énergétique, la dispersion se fait en fines gouttelettes.

En principe deux liquides non miscibles ne peuvent donner d'émulsion stable. Pour obtenir des émulsions stables il faut que l'un au moins des deux liquides renferme en solution un corps capillairement actif.

Ce corps vient par suite du phénomène d'adsorption, se concentrer à la surface de séparation des deux liquides et les gouttelettes sont comme enveloppées par le film d'adsorption. Ce corps capillairement actif est dit émulsifiant. Pour que l'émulsion soit stable, il faut que la mobilité et la rigidité du film interfacial soient bien adaptées, capable de diminuer la tension interfaciale et de garder les gouttelettes en suspension afin d'éviter la tendance des particules dispersées de coalescer.

IV.2. Possibilité des dispersions aqueuses de la polyaniline

La dispersion de la polyaniline par des particules colloïdales silice a été réalisée. La réaction de polymérisation de l'aniline se fait avec la présence de particules colloïdales de silice ultrafines de (diamètre hydrodynamique égal à 35 nm) dans les médias aqueux et avec une concentration suffisante en silice. Des particules colloïdalement stables de polyaniline-silice ont été obtenues. La dimension particulaire des dispersions résultantes a été déterminée par la dispersion de la lumière dynamique et de la centrifugeuse à disque photosédimentométrique. La taille typique de ces particules de polyaniline-silice est comprise entre 300 et 600 nm [1].

Des dispersions de Polyaniline sont obtenues pendant la réaction de l'aniline en milieu aqueux acide avec le peroxydisulfate d'ammonium en présence d'hydroxypropylcellulose [30]. Le progrès de la polymérisation d'aniline a été surveillé et suivi par les changements d'acidité, la formation de particules colloïdales et par la dispersion de la lumière dynamique. Des particules sphériques de polyaniline de bonnes uniformités et de taille submicrométrique sont produites à 0°C, alors qu'à 40°C la polyaniline obtenue montre une morphologie cylindrique. Un changement semblable de forme des particules a été réalisé à 0°C par l'accélération de la formation de la polyaniline en additionnant un médiateur, le p-phénylènediamine [2].

Un procédé d'émulsion a été mis au point pour la synthèse directe du sel de polyaniline éméraldine (PANI). Ce dernier est soluble dans des solvants organiques. Le procédé implique la formation d'une émulsion ayant un diamètre moyen hydrodynamique d'environ 150 nm, en présence de l'aniline, d'eau, 2-butoxyéthanol et d'acide dinonylnaphtalènesulfonique. L'aniline est protonée par l'acide organique (2-butoxyéthanol) pour former un sel enfermé dans la phase organique (2-butoxyéthanol). Le (peroxydisulfate d'ammonium) est ajouté au mélange réactionnel comme oxydant afin de faire apparaître la polyaniline dans la phase organique [3].

Une autre solution consiste à polymériser directement l'aniline en présence d'acide dans un milieu aqueux [4,29] : c'est la polymérisation en dispersion. Elle a néanmoins besoin d'un stabilisateur : le poly (vinyl méthyl éther) PVME. Le PVME est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, de l'aniline et du persulfate d'ammonium (APS). La réaction s'effectue à une température de 2°C, le tout est agité. Les particules colloïdales sont séparées par centrifugation. Les poudres sont lavées à l'eau chaude, dans laquelle le PMVE ne se dissout pas, puis séchées sous vide à température ambiante. Les poudres sont ensuite pressées pour former des pastilles. Les avantages de cette méthode est qu'elle n'utilise pas de solvants toxiques, la Pani se dédope très peu en présence d'eau. Elle est stable vis-à-vis de la chaleur. Cependant, le procédé n'est pas simple et nécessite un contrôle parfait à chaque étape; la Pani résultante est sous forme de poudre. Elle ne permet pas d'obtenir des films et la conductivité ne dépasse pas 500 S/m.

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisés par des particules solides pouvant également constituer une étape préalable pour obtenir de la polyaniline en dispersion. Des matériaux composites de polyaniline et de nanoparticules d'oxyde de fer [5] ou de silice [6] sous une forme bien définie ont ainsi été obtenus.

Contrairement aux solutions, les dispersions sont hétérogènes à l'échelle microscopique. Elles forment un système à deux ou plusieurs phases. Toutes ces propriétés spécifiques des dispersions, qui les différencient des solutions, proviennent de la présence des interactions puissantes interparticulaires qui sont l'interaction électrostatique et les forces entropiques. Les dispersions ne sont pas une catégorie spéciale de produits chimiques, mais des espèces chimiques dans un état très particulier.

La différence majeure qui il y a entre les solutions et les dispersions est leur statut thermodynamique. Les solutions sont des systèmes en équilibre thermodynamique avec une énergie libre plus faible que celle des composants purs et peuvent être décrites avec la thermodynamique d'équilibre. Beaucoup de procédés en solution sont exothermiques ($\Delta H < 0$), ils sont tous exergon:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H_{\text{diss}} + \Delta H_{\text{solv}} - T \Delta S \quad (\text{avec } \Delta G < 0) \quad (\text{IV.1})$$

Si ΔH est positif, mais sa valeur est plus petite que $|-T\Delta S|$, le polymère est soluble.

Si $\Delta H > 0$ et $\Delta H > -T\Delta S$, le polymère est insoluble.

Pour la dissolution réelle du polymère (et non partielle "gonflement"), chaque unité de monomère doit être complètement solvaté, (c'est-à-dire entouré de molécules de solvant). Cela signifie que la macromolécule prend autant de molécules de solvant qui sont nécessaires pour la solvatation.

Le but de ce travail est d'étudier la dispersion de la polyaniline. Pour cela, nous avons utilisé le polymère qui a été déjà synthétisé et caractérisé en chapitre III. Nous utiliserons ensuite des émulsifiants pour stabiliser la dispersion. D'après ce qui précède, la mise en oeuvre d'une polyaniline en dispersion implique la maîtrise de la manipulation de la dispersion et le choix réfléchi du couple (dopant / solvant) utilisé initialement ainsi que l'agent tensioactif. Le système choisi doit permettre l'obtention d'une polyaniline ayant une conductivité élevée et des propriétés inhibitrices de corrosions intéressantes. La caractérisation des dispersions permettra de comprendre l'évolution des propriétés de ces dispersions en fonction des diverses conditions de mise en oeuvre.

IV.3. La complexation ionique de la polyaniline en milieu actif aqueux

Les chercheurs ont découvert en 1992 un tensioactif fonctionnalisé par un groupement acide sulfonique qui protone la polyaniline et ensuite complexe le polymère par une interaction ionique [7,8].

Dans le but d'obtenir un polymère électroconducteur et soluble dans les phases aqueuses, le contre-ion de l'alcool stéarylique (figure IV-1), qui dope la polyaniline, peut permettre la dissolution du polymère. C'est la présence de charges positives sur la structure de la polyaniline dopée qui permet la complexation ionique entre le polymère et le contre-ion de l'alcool stéarylique chargé négativement.

La présence de la chaîne aliphatique du tensioactif induit une certaine flexibilité au complexe formé. Cette flexibilité s'explique par l'augmentation des interactions favorables entre le tensioactif greffé au polymère et le solvant, ainsi que par une diminution des interactions inter-chaînes.

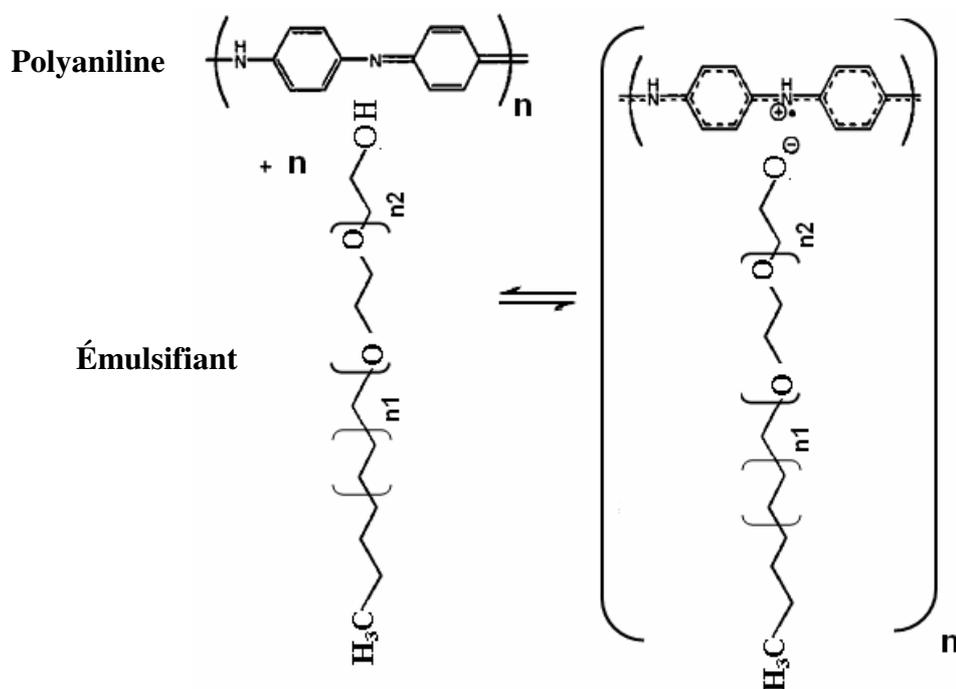


Figure IV-1 : Complexation ionique entre la polyaniline et un tensioactif (Alcool stéarylique éthoxyle) fonctionnalisé par un groupement alcool.

Cette étude permet de complexer la polyaniline avec une grande variété de molécules fonctionnalisées par un groupement acide stéarylique éthoxyle ou alcool stéarylique éthoxyle et de solubiliser les complexes résultants dans plusieurs solvants organiques non-polaires. Le tensioactif stéarylique éthoxyle représente un choix judicieux en raison de ses propriétés intéressantes et de sa stabilité thermique, sans compter qu'une grande variété en est disponible.

IV.4. Les émulsions

Les composés tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ils ont la propriété de s'adsorber aux interfaces, et donc de diminuer la tension interfaciale afin de permettre la dispersion des deux liquides non miscibles (augmentation de l'aire interfaciale). Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles. Ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire, hydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). La partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).

Les tensioactifs sont parfois dénommés selon la fonction qu'ils remplissent. On s'intéresse dans cette partie aux émulsifiants qui permettent de mélanger deux liquides non miscibles, par exemple de l'eau et de l'huile. Un des liquides est dispersé dans le second sous forme de petites gouttelettes.

IV.5. Choix de la nature du tensioactif

Il existe plusieurs types d'émulsifiants, qui sont également classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. On distingue les émulsifiants ioniques comme étant (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les émulsifiants non ioniques.

IV.5.1. Les tensioactifs non ioniques

Au sein du laboratoire nous avons les tensioactifs de chaînes polyéthoxylées comme suit :

- 1- Alcool stéarylique éthoxylé $C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_nOH$
- 2- Acide stéarique éthoxylé $C_{17}H_{35}CO(OC_2H_4)_nOH$
- 3- Nonylphénol éthoxylé $C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$
- 4- Amine laurique éthoxylé $C_{12}H_{25}N \begin{matrix} < (C_2H_4O)_{n/2}H \\ (C_2H_4O)_{n/2}H \end{matrix}$

IV.6. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des émulsifiants sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau et eau/huile et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés (voir figure IV-4) [9].

On peut détailler les actions des agents émulsifiants ou stabilisants en trois points:

- Ils facilitent la formation de gouttes en diminuant cette tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à la tension de surface. Ils permettent également d'empêcher la recombinaison immédiate de gouttes nouvellement créées via l'effet Marangoni, ce qui rend possible l'émulsification ;
- Ils stabilisent les gouttes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface ;
- Ils stabilisent les gouttes vis-à-vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes.

Un agent tensioactif est un corps qui, même utilisé en faible quantité, modifie de façon importante la tension superficielle, en particulier celle de l'eau. Ainsi, à l'exception des sels minéraux ou des bases (sauf l'ammoniaque), la majorité des agents émulsifiants abaissent la tension superficielle de l'eau.

Pour préciser la nature plutôt hydrophile ou lipophile d'un émulsifiant, on utilise des concepts de formulation comme la balance hydrophile/lipophile (HLB) ou la différence hydrophile/lipophile (HLD) qui est considéré comme la façon la plus courante pour caractériser un surfactant, même de manière qualitative [10].

IV.7. Concepts pour choisir un tensioactif

Pour formuler des émulsions stables, la méthode HLB (ou méthode de Griffin) est très utilisée. La méthode HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile / hydrophobe), proposée en 1949 par Griffin [11]. Cette méthode permet de déterminer des repères numériques qui chiffrent l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule d'émulsifiant, et qui sont liés à leur solubilité dans l'eau. L'échelle varie de 0 à 20 (bornes exclues sinon les molécules ne sont plus des émulsifiants) : plus la

valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. D'après la méthode de Davies [12,28].

$$HLB = \sum HLB_{\text{groupes hydrophiles}} - \sum HLB_{\text{groupes hydrophobes}} + 7 \quad (\text{IV.2})$$

Il existe des tables de HLB pour différents groupes classiques [13]. Si on obtient un HLB compris entre 1 et 6, on a typiquement affaire à un tensioactif hydrophobe qui donnera préférentiellement des émulsions inverses (E/H). Pour un HLB supérieur à 10, il aura clairement un caractère hydrophile et donnera surtout des émulsions directes (H/E).

Tableau IV-1: Indice HLB de quelques groupes chimique.

Type	Groupe chimique	Nombre de groupe
Hydrophobes	-CH-, =CH-, -CH ₂ - et CH ₃ -	0,475
	Hydrophiles	
	-SO ₄ Na ⁺	38,7
	-COO ⁻	21,1
	-COONa	19,1
	-SO ₃ Na	11
	=N- (amine tertiaire)	9,4
	Ester de sorbitan	6,8
	Ester (libre)	2,4
	-COOH	2,1
	-OH (libre)	1,9
	-O-	1,3
	-OH (anneau sorbitan)	0,5
Dérivé	-CH ₂ -CH ₂ -O	0,33
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O	- 0,15

La méthode HLB simplifie ces interactions et ne s'intéresse qu'à la contribution de l'émulsifiant, c'est-à-dire ne prend en compte que l'importance relative du pôle hydrophile et du pôle hydrophobe le constituant (Brochette, 1999). La méthode HLB est donc basée sur cette compensation entre hydrophilie et lipophilie et associe à chaque tensioactif le rapport [14,15]:

$$HLB = 20 \left(\frac{M_H}{M_H + M_L} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Avec:

M_H : Le poids moléculaire de la partie hydrophile de tensioactif (miscible dans l'eau);

M_L : Le poids moléculaire de la partie hydrophobe ou lipophil de tensioactifs (miscible dans l'huile).

IL existe aussi plusieurs équations empiriques permettant de calculer le HLB à partir de la formule chimique du tensioactif (Larpernt, 1995). Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), le HLB est donné par l'équation :

$$HLB = \frac{E+P}{5} \quad (IV.4)$$

Avec :

E : pourcentage en masse des motifs éthoxy,

P : pourcentage en masse de polyol.

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (IV.5)$$

Pour les esters d'acides gras, la HLB est donnée par l'équation :

$$HLB = 20 \left(\frac{I - S}{A} \right) \quad (IV.6)$$

Avec :

S : indice de saponification de l'ester,

A : indice d'acide de l'acide gras.

La méthode HLB de formulation repose sur deux principes : la notion de la valeur du HLB optimale et la notion du type chimique.

Pour augmenter l'intérêt pratique du HLB, une seconde notion est introduite pour décrire la nature de la phase huileuse : le HLB requis. Le HLB requis est le HLB de l'émulsifiant qui permet d'obtenir l'émulsion la plus stable pour un système donné. Pour estimer le HLB requis, on prépare plusieurs systèmes avec les mêmes phases aqueuses et huileuses mais

différents émulsifiants. On réalise un balayage de HLB, et le HLB requis correspond à la stabilité maximale [16].

Bien que très utile et très simple, la formulation du système par la méthode HLB est qualifiée « d'optimale ». À la différence des concepts précédents de formulation, le concept du HLD rassemble, sous forme d'une expression numérique, la contribution de toutes les variables de formulation (nature du tensioactif et de l'huile, type et quantité d'électrolyte et d'alcool, température). Cet outil de formulation permet de :

- Comparer quantitativement les influences relatives de chacun des paramètres;
- D'établir expérimentalement des échelles de classification des huiles ou des tensioactifs ;
- Formuler des microémulsions possédant des propriétés (sur mesure).

Le tableau IV-2, ci-dessous montre les valeurs de HLB de différents tensioactifs non ioniques existant au laboratoire et ciblées pour stabiliser l'émulsion formée. Nous avons utilisé au cours de ce travail pour le calcul de HLB l'équation (IV.3).

Tableau IV-2: Valeurs spécifiées du HLB calculé pour différents émulsifiants.

Les tensioactifs	n (Nombre de molécules d'oxyde d'éthylène)	Masse molaire (g /mol)	HLB (Calculé)
Alcool stéarylique éthoxylé	18	1062	15,26
Acide stéarique éthoxylé	18	1076	15,03
Nonylphénol éthoxylé	14	836	15,14
Amine laurique éthoxylé	12	713	14,86

IV.8. Concentration micellaire critique

La propriété principale des émulsifiants est de pouvoir s'auto-organiser [17]. Cette tendance est d'habitude caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC) [14,18]. En dessous de la CMC, l'émulsifiant forme une couche en surface du liquide et le reste est dispersée dans la solution. Lorsqu'on augmente la quantité de tensioactif, sa concentration augmente de manière proportionnelle jusqu'à atteindre une valeur limite: la CMC. À partir de cette dernière le tensioactif ajouté forme des micelles sphériques [13,19]. Les micelles peuvent ne pas être purement sphériques et on se place dans l'hypothèse où la température de kraft est atteinte. La

CMC est donc la concentration totale en tensioactif pour laquelle un nombre constant et petit de molécules de surfactant sont sous forme agrégée, selon Corin [20]. Il existe d'autres manières de définir cette concentration.

C'est également la concentration de tensioactif libre en solution qui est en équilibre avec du tensioactif sous forme agrégée (concentration maximale).

William l'a posée comme étant la concentration de tensioactif en solution telle que lorsqu'on représente l'évolution d'une propriété en fonction de cette concentration, les tangentes avant et après la CMC se coupent [20].

IV.8.1. Détermination de la CMC

La valeur de la concentration micellaire critique dans un milieu donné dépend notamment de paramètres physicochimiques (température, pH et force ionique) et de facteurs géométriques, comme le rapport entre la surface des têtes polaires des molécules de tensioactif et de la longueur des queues hydrophobes. Il est souvent utile de connaître la valeur de la CMC pour un tensioactif donné et dans des conditions bien déterminées. La présence de micelles peut ainsi avoir des conséquences en encapsulant des molécules hydrophobes, ce qui diminue la concentration de ces dernières, donc leur effet.

De nombreuses propriétés des solutions micellaires changent de manière brutale à la CMC, ce qui est une raison de plus pour chercher à la connaître, tout en étant un moyen d'y arriver. En effet des grandeurs comme la tension de surface, la conductivité électrique (pour un tensioactif chargé), la pression osmotique, la diffusion de lumière etc, peuvent être mesurées en fonction de la quantité de tensioactif ajouté et varient différemment avant et après la CMC [21].

Suivant la propriété mesurée et la définition retenue, la CMC obtenue varie dans une plage restreinte dans un milieu donné. En d'autres termes la formation de micelles indique qu'une répartition non uniforme des molécules de surfactants est énergétiquement plus favorable qu'une distribution parfaitement homogène.

La concentration micellaire critique (CMC), qui correspond à la zone d'apparition des premières micelles peut-être détectée par de nombreuses méthodes (figure IV-2), du fait que plusieurs propriétés présentent dans cette zone une discontinuité de leur variation. Étant donné que la transition n'est pas toujours très nette, on obtient en général la concentration micellaire critique en extrapolant les tendances observées au-dessus et au-dessous de la zone

de changement de variation. C'est particulièrement le cas pour les variations de tension superficielle et interfaciale en fonction de la concentration.

Au-dessus de la CMC, toute molécule supplémentaire de surfactant s'incorpore à l'intérieur des micelles et la concentration de surfactant à l'état de "monomère" ou non associé reste pratiquement constante, cependant il faut souligner que l'équilibre monomère-micellaire est du type dynamique, c'est-à-dire qu'il existe un échange permanent de molécules entre les micelles et la solution aqueuse de surfactant. La tension superficielle ou interfaciale d'un système qui contient un surfactant pur ne varie pas quand la concentration de ce dernier dépasse la CMC; en d'autres termes, on peut dire qu'un excès de micelles ne change en rien l'activité superficielle ou interfaciale. Cependant, l'amplitude des phénomènes de solubilisation micellaire varie en fonction de la quantité de micelles.

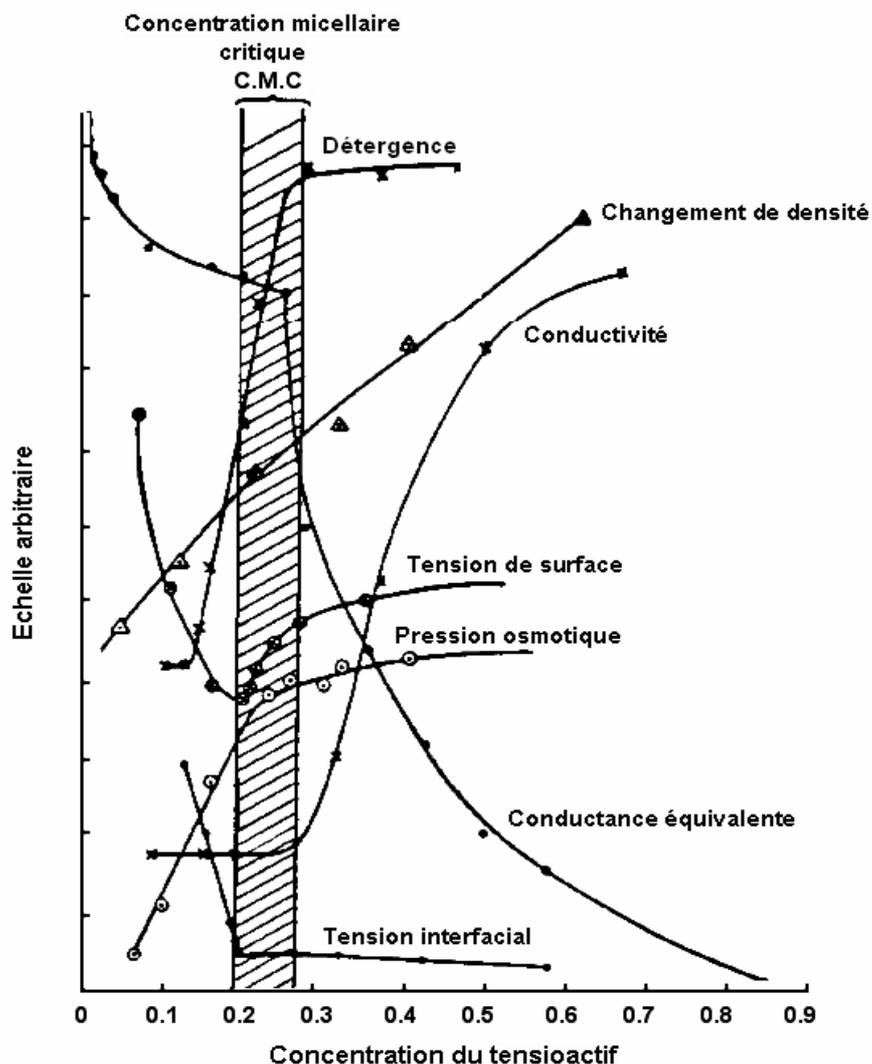


Figure IV-2 : Illustration des changements dramatiques des propriétés physiques qui se produisent au-delà de la concentration critique de micelle [22].

En dessous de la CMC, les propriétés thermodynamiques des solutions de surfactant (pression osmotique, abaissement cryoscopique...etc.) suivent des lois idéales ou régulières du même type que celles des solutions qui contiennent un soluté de grande dimension moléculaire. Au contraire, au-dessus de la CMC, on peut observer un comportement nettement non idéal et une activité pratiquement constante. Dans certains cas extrêmes, on peut même obtenir des structures de type gèle ou cristal liquide, avec à peine quelques pourcents de surfactant, ce qui indique qu'il existe des interactions très fortes.

IV.9. Protocole expérimental de la dispersion aqueuse de la polyaniline

La première étape de cette étude consiste à dissoudre 50 mg de la polyaniline dans un solvant qui est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ensuite, nous avons pris 10 ml de la solution pour la mettre dans un volume d'eau de 90 ml.

Les échantillons de tensioactifs ont été préparés en trois séries : La première série consiste à dissoudre 5m g d'alcool stéarylique éthoxylé (C₅₄H₁₁₀O₁₉) de poids moléculaire égale à (1062 g/mol) dans un 100 ml d'eau. Dans la deuxième série on a dissout 10 mg d'alcool stéarylique éthoxylé dans un 100 ml d'eau. Dans la troisième série on a dissout 20 mg d'alcool stéarylique éthoxylé dans un 100 ml d'eau.

La formation de l'émulsion est préparée avec une forte vitesse d'agitation de 1500 rpm, ce qui conduit à une agitation thermique à 22°C , provoquant la dispersion des contre-ions dans la phase aqueuse[23, 24]. L'agitation thermique avec l'ajout d'un émulsifiant (stabilisant), permet d'atteindre une stabilité cinétique en ralentissant les processus de rupture et de séparation des phases de l'émulsion.

Le schéma ci-dessous montre le processus chimique de la préparation de la dispersion :

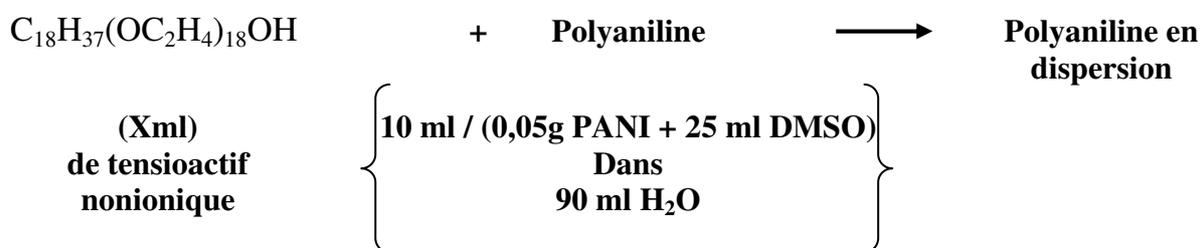


Figure IV-3 : Représentation schématique de processus de préparation de la dispersion.

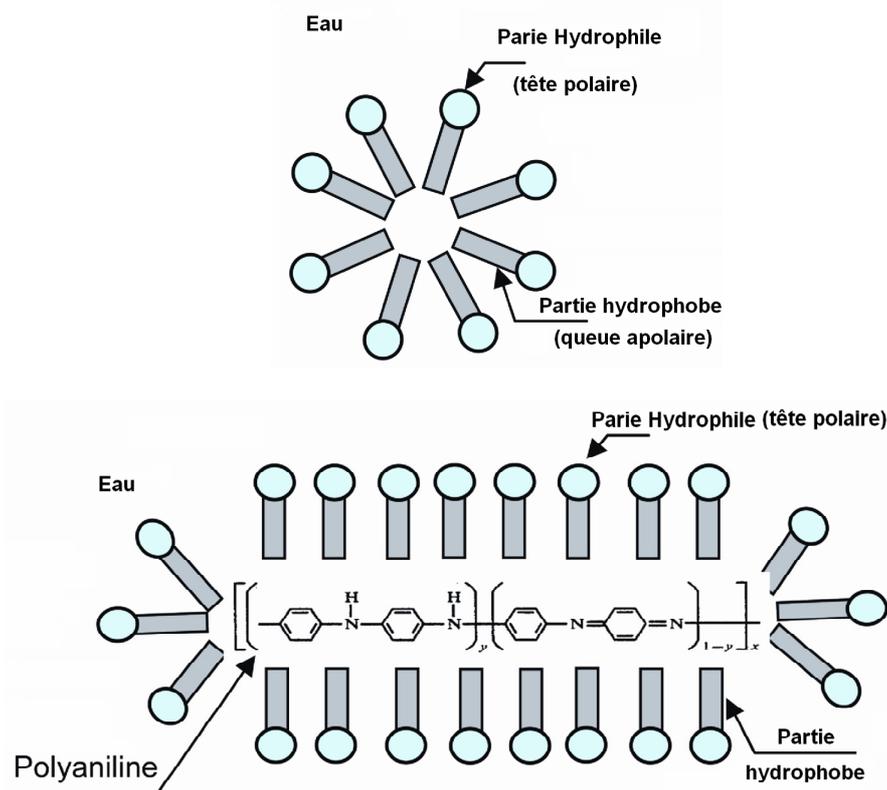


Figure IV-4 : Représentation schématique de la formation de micelle dans la dispersion de polyaniline dans l'eau.

Un nouveau processus d'émulsion a été découvert pendant cette étude, c'est celui de l'obtention d'un polymère complètement soluble dans les phases aqueuses.

IV.10. Détermination de la concentration micellaire critique par conductimétrie

La méthode conductimétrique sera utilisée pour déterminer la concentration micellaire critique (CMC) [25]. Le principe de cette méthode est le titrage de 100 mL de polyaniline dissout dans le DMSO, ensuite dans de l'eau déminéralisée avec à chaque fois l'ajout d'environ 1 mL d'agent tensioactif. On mesure ensuite la conductance et la température. La CMC est généralement très dépendante de la température [26]. Une série d'échantillons de différentes concentrations en tensioactif sera préparée. Les mesures de conductance ont été réalisées avec un conductimètre (cascade microtech four-probe standard).

Nous avons regroupé les différentes expériences visant à déterminer le point CMC. Pour cela, nous avons utilisé des solutions qui sont préparées à différentes concentrations d'alcool stéarylique éthoxylé (C₅₄H₁₁₀O₁₉), (5 mg/l, 10 mg/l et 20 mg/l).

Dans le cas de tensioactifs nonioniques, la conductimétrie est une technique parfaitement appropriée pour obtenir un bon nombre d'informations. Comme le montre la figure IV.5, la représentation de l'évolution de la conductivité de la solution thermostatée à 22 °C en fonction de la fraction volumique de tensioactif.

De la première partie de la courbe jusqu'à une fraction volumique égale à $\phi = 0,1\%$ de tensioactif ($C_{54}H_{110}O_{19}$), nous pouvons noter une augmentation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif, qu'on peut expliquer par la dispersion de la polyaniline dans le système. Ensuite il y a une brusque variation de la conductivité pour une fraction volumique en tensioactif égale à 0,28%, caractéristique de l'apparition du point CMC.

La valeur de CMC a été obtenue à une concentration d'alcool stéarylique éthoxylé de l'ordre de $1,03 \cdot 10^{-3}$ mol/l et pour une conductivité de la solution de 22,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mesurée à la température de 22°C.

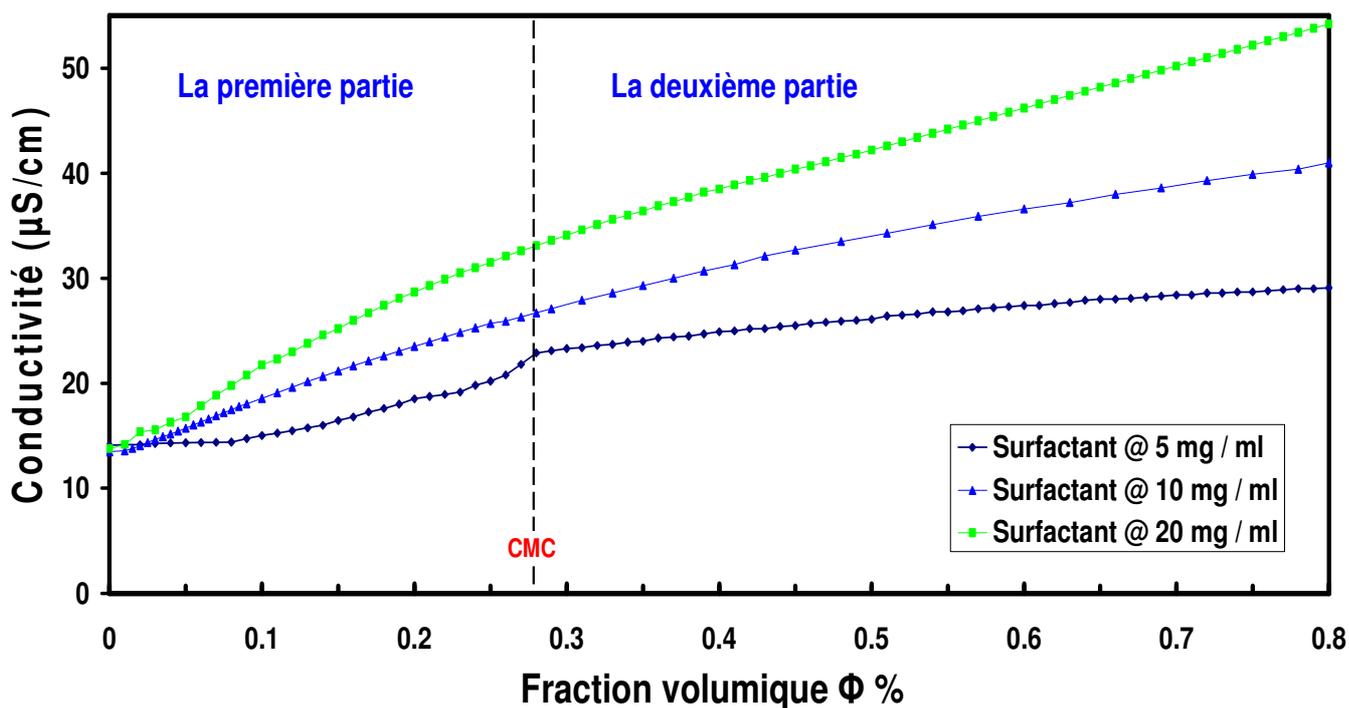


Figure IV-5 : Changements de la conductivité de la polyaniline dispersée dans l'eau en fonction de la fraction volumique de l'agent tensioactif (l'alcool stéarylique éthoxylé).

La deuxième partie de la courbe présente au-delà de la CMC, une augmentation moins rapide de la conductivité, et cela jusqu'à une fraction volumique égale à $\phi = 0,8\%$, ce qui indique que

les nouvelles molécules ajoutées sont moins mobiles à faible concentration. En raison de la formation d'agrégats, les tensioactifs se trouvent confinés au sein de milieu plus volumineux et donc moins mobiles.

IV.11. Stabilisation d'une émulsion

La plupart des particules colloïdales en suspension développent une charge électrostatique. Les particules liquides ou solides d'un système dispersé sont généralement porteuses d'une charge électrique en surface. Cette charge peut être causée par le processus de dispersion. La présence de groupements chargés en surface ou l'adsorption d'ions provient du milieu de dispersion. Le potentiel zêta représente une valeur relative de la charge des particules. Puisque les particules d'un système dispersé donné sont de même nature. Elles portent une charge de même signe provoquant leur répulsion lorsqu'elles tentent de s'approcher les unes des autres. Cet effet de répulsion constitue une protection contre tout phénomène de collision pouvant engendrer l'agglomération et la fusion des particules. À côté des forces de répulsion dues aux charges électriques, il existe des forces d'attraction qui dépendent étroitement de la structure atomique des constituants des particules. L'émulsion colloïdale est soumise aux forces d'attraction entre les molécules considérées comme indépendantes créant des liaisons de faible énergie (forces de Van der Waals) et au mouvement brownien (mouvement thermique), ce qui les rendent fondamentalement instables.

Les émulsions, contrairement aux microémulsions, sont thermodynamiquement instables car leur décomposition résulte d'une diminution d'énergie libre (Voir l'équation IV.1). Cependant les mécanismes cinétiques impliqués dans la démixtion des 2 phases peuvent être si lents que l'émulsion peut-être considérée comme stable.

La mesure quantitative de la stabilité d'une émulsion n'est pas aisée, car l'évolution dans le temps d'un système dispersé est continue. La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physiques, chimiques et microbiologiques. Pour être stable physiquement, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage / sédimentation. La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie. La stabilité chimique repose sur le fait qu'aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière grave la stabilité physique, soit perturber les propriétés applicatives (aspect, couleur, efficacité).

IV.11.1. Test de bottle

Le test de l'ampoule ou test de bottle consiste à observer le comportement d'une émulsion au cours du temps, à une température donnée. On recueille un volume donné d'émulsion fraîchement fabriquée dans une ampoule graduée que l'on bouche. Cette ampoule est observée à intervalles réguliers (tous les jours par exemple) pour observer les éventuelles démixtions et noter la hauteur des limites entre zones d'aspects différents. En général, on réalise une série d'ampoules pour optimiser la formulation. Ce test reproduit le vieillissement naturel de la formulation, sa mise en oeuvre est simple, mais le temps nécessaire à l'obtention d'un résultat peut être long.

Tableau IV-3 : Tests de la stabilité de la dispersion de la polyaniline dans l'eau (concentration de surfactant de 05 mg /ml).

pH de la solution de dispersion	2	4	6	7	8	10
	Température (°C)					
10	+	+	+	+	+	+
20	+	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+	+
40	+	+	+	+	+	+
50	+	+	+	+	+	+
60	+	+	+	+	+	+
70	+	+	+	+	+	+
80	+	+	+	+	+	+
85	+	+	+	+	+	+
95	-	-	-	-	-	-

Note : (+) signifie l'émulsion stable et (-) signifie l'émulsion instable.

La méthode de « Bottle teste » a été modifiée afin de voir l'effet du changement de pH de la solution de dispersion avec la variation de la température sur la stabilité d'émulsion. La régulation de la température est réalisée par la circulation d'un fluide depuis un bain thermostaté. Le pH de la solution d'émulsion est régularisé en ajoutant à la solution de l'acide chlorhydrique pour avoir un pH acide et la soude caustique pour avoir un pH basique.

IV.11.1.1. Effet de la température

La température est un facteur influençant fortement la stabilité physicochimique de l'émulsion et sur l'environnement stérique créé par le tensioactif (Alcool stéarylique éthoxylé). Il joue un rôle majeur non seulement sur l'organisation mais aussi sur la solubilité des molécules amphiphiles [27].

Les tests de la stabilité physicochimique ont été effectués de la façon suivante : les échantillons ont été mis dans des tubes tests capillaires qui sont placés dans un bain électrique thermostaté (Tableau IV-3). La variation des températures doit être progressive et de la manière suivante : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85 et 95 °C. L'émulsion est maintenue à cette température pour une durée de deux heures. Des observations microscopiques ont été réalisées pour détecter la variation de la distribution des gouttelettes selon la taille. En effet, au-delà de 95°C, la polyaniline en émulsion devient instable.

IV.11.1.2. Effet du pH de la solution

L'étude de l'effet du pH sur la dispersion de la polyaniline obtenue dans cette étude a permis de montrer que l'émulsion est stable pour une variation de pH comprise entre 2 et 10.

IV.11.2. Mesure de la stabilité des émulsions

Les émulsions générées sont physiquement stables. La quantité de tensioactif nécessaire est suffisante pour maintenir l'émulsion pendant une durée d'un mois sans l'observation des phénomènes de crémage, de sédimentation, de floculation, de coalescence et de mûrissement d'Ostwald.

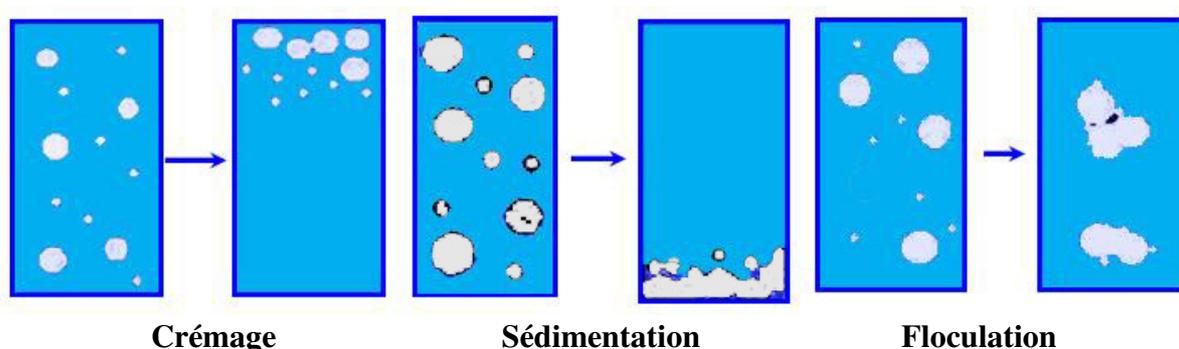


Figure IV-6 : Processus de déstabilisation d'une émulsion : Phénomènes de crémage, de sédimentation et de floculation.

Les phénomènes de sédimentation et de crémage apparaissent quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation, c'est-à-dire quand la phase dispersée chute. Phénomène de floculation qui résulte de la coalescence des gouttelettes dues aux interactions attractives, lorsque les forces d'attraction sont supérieures aux forces de répulsion, les particules s'agglomèrent pour former des floccules ou agrégats.

Le phénomène de coalescence résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le processus se répète, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ. Le mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire se produit au cours du vieillissement des émulsions. Elle est due à l'hétérogénéité de la population de gouttelettes en taille. On constate qu'il existe un flux de matières des petites vers les grosses gouttes, à travers la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des grosses, et la granulométrie se modifie puisque les classes de faibles tailles disparaissent.

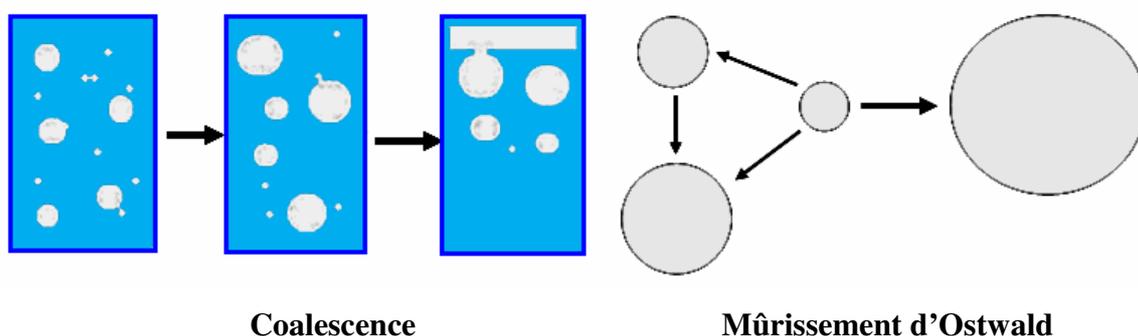


Figure IV-7 : Processus de déstabilisation d'une émulsion : Phénomène de coalescence et de mûrissement d'Ostwald.

La stabilité de la dispersion de la polyaniline a été évaluée par l'observation de sédiment former et par l'observation macroscopique. Par conséquent, l'efficacité de la stabilité de sédimentation où les particules en suspension restent homogènes est basé sur l'équation suivante [28] :

$$\text{Le rapport de sédimentation} = 1 - \frac{\text{Volume du liquide surnageant}}{\text{Volume de la suspension de particules}} \quad (\text{IV.7})$$

Les émulsions préparées dans les conditions expérimentales ci-dessus, ne montrent aucune évolution macroscopique. Les émulsions collectées sont stables sur des durées de plusieurs semaines. Une seule phase aqueuse observée (légèrement blanc cireux vers légèrement vert). Les particules dispersées de polymère ont des formes rondes, avec broché cohérent compatible de 100 nm de longueur (voir la figure IV-8, photographies aux microscopes électriques).

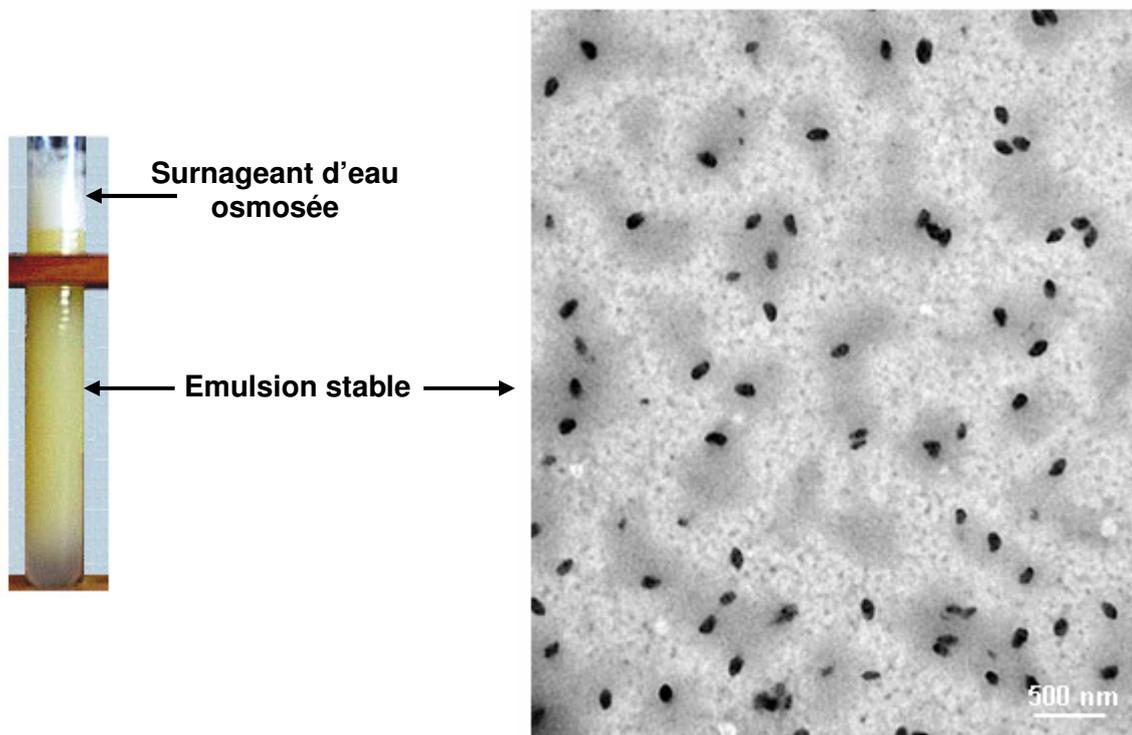


Figure IV-8 : Vieillessement d'une émulsion après deux mois.

La figure IV-8, montre le vieillissement d'une émulsion ayant expulsée une partie de l'huile. Après 02 mois, l'émulsion est toujours présente et stable. L'observation au microscope optique permet de constater que la taille des gouttes constituant l'émulsion a très peu évolué au cours du temps. Quelques gouttes, de taille plus importante, ont probablement subi quelques événements de coalescence, mais un grand nombre de gouttes présente une taille similaire à celle observée juste après la formation de l'émulsion.

Les émulsions décrites ici sont donc très stables : après leur transfert dans le flacon de stockage, les échantillons évoluent peu sur des durées comprises entre plusieurs semaines et plusieurs mois, au niveau macroscopique et microscopique.

IV.12. Conclusion

Dans ce premier chapitre, un procédé d'émulsion a été mis au point pour la dispersion de la polyaniline dans une phase aqueuse. Le procédé implique la formation d'une dispersée de polymère de formes rondes avec broché de 100 nm de longueur. Le choix de l'émulsifiant qui a été destiné à stabiliser des émulsions est basé sur une étude de la balance hydrophile-lipophile (HLB) des séries des émulsifiants non ioniques, et on a préféré d'utiliser l'alcool stéarylique éthoxylé (1062 g/mol), étant donné qu'il possède un HLB élevé (15,26), très hydrophiles et possédant une forte solubilité dans l'eau.

La conductivité électrique est employée pour déterminer la concentration micellaire critique du système. La stabilité des dispersions, ou plus exactement sa persistance dans le temps a été étudiée. L'effet de quelques propriétés physico-chimiques (température et pH) montrent que l'émulsion est stable jusqu'à une température de 95°C et une large marge de pH comprise entre 2 et 10.

Le suivi en continu des différents mécanismes de rupture de l'émulsion (sédimentation et crémage, floculation, coalescence et mûrissement d'ostwald) pour une durée de quatre semaines permet de conclure que l'émulsion est stable. Le test de vieillissement montre que l'émulsion est toujours présente et stable pour une durée deux mois.

IV.13. Références bibliographiques

- [1] Jeffreys G. V., Davies G. A. Coalescence of liquid droplets and liquid dispersions. Dans *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, C. Hanson Ed., Pergamon Press Chap. 14, 1971, pp 495-584.
- [2] Chattopadhyay, D., Banerjee, S., Chakravorthy, D., Mandal, B. M. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose Stabilized Polyaniline Dispersions and Destabilized Nanoparticles Therefrom. *Langmuir*, 1998, 14 (7), pp 1544–1547.
- [3] Kinlen, P.J., Liu, J., Ding, Y., CR Graham, et EE Remsen. Procédé de polymérisation en émulsion pour la polyaniline biologique soluble et électriquement conducteur. *Macromolecules*, 1998, 31 (6), pp 1735-1744.
- [4] Banerjee, P., Digar, M.L., Bhattacharyya, S.N., Mandal, B.M., Novel polyaniline dispersions using poly(vinyl methyl ether) stabilizer, *European Polymer*, Volume 30, Issue 4, Pages 499-501, 1994.

- [5] Xiao, Q., Tan, X. K., Ji, L. L., & Xue, J. (2007). Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe₃O₄ composites via a novel Pickering emulsion route. *Synthetic Metals*, 157(18-20), 784-791.
- [6] He, Y. J., & Yu, X. Y. (2007). Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion. *Materials Letters*, 61(10), 2071-2074.
- [7] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A J., Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synth Met.*, Volume 48, Issue 1, Pages 91-97,1992.
- [8] Heeger, A J., Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form, *Synth. Met.*, Volume 57, Issue 1, Pages 3471-3482,1993.
- [9] Lee, H.J., Chin, B.D., Yang. S.M., and Park, O.O., Surfactant effect on the stability and electrorheological properties of polyaniline particle suspension, *J. Coll. Interf. Sci .*, 206 (1998) 424-438.
- [10] Boyd J., Parkinson C., Sherman P. Factors affecting emulsion stability and the HLB concept. *J. Colloid Interface Sci.* 1972, 41: 359-370.
- [11] Griffin, W. C.; Classification of Surface Active Agents by HLB. *J. Society Cosmetic Chemists* 1949, 1: 311-326.
- [12] Jim, W.; Goodwin. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*, Chapter 7 Emulsions and Microemulsions, Emulsions and Microemulsions, John Wiley & Sons Ltd, 2004, p 181.
- [13] Li,Y., *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*, Wiley-Interscience, 2008, p 734.
- [14] Fernandez .A.M., and Jebbanema, L., The effect of surfactant selection on emulsion polymer properties, University of Southern Mississippi School of Polymers and High Performance Materials, 2007.
- [15] Talwar, S., Scanu. L.F., and Khana, S.A., Hydrophobic interactions in associative polymer / non-ionic surfactant systems: effects of surfactant architecture and system parameters, *J. Rheol.*, 50 (6) (2006) 831-847.
- [16] Salager, J.L., (2000a) Formulation concept for the emulsion maker. en : *Pharmaceutical Emulsions and suspensions* , Nielloud F, Marti-Mestres G éd, Chapter 2, p. 18-72, Marcel Dekker, NewYork.

- [17] Schramm, L.L., *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press, First published 2000.
- [18] Patist, A., Bhagwat, S.S., Penfield, K.W., Aikens, P., et Shah. D.O., On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *Journal of surfactants and detergents*, Vol.3, No.1, 2000.
- [19] Talwar, S., Scanu, L.F., et Khana, S.A., Hydrophobic interactions in associative polymer /nonionic surfactant systems: Effects of surfactant architecture and system parameters. *J. Rheol.* 50 (6), 831-847, 2006.
- [20] Micelles, Y.M., *theoretical and applied aspects*, Plenum Press, New York, P:252, 1992.
- [21] Kissa, E., *Fluorinated surfactants and repellents*, Second Edition, (Surfactant Science), CRC Press, P: 615, 2001.
- [22] Holmberg, K., Bo Jönsson, Bengt Kronberg et Björn Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Ltd, P:42, 2003.
- [23] Nyquist, H.; Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors, *Phys. Rev.* 32, 110–113, 1928.
- [24] Johnson, J. B.; Thermal Agitation of Electricity in Conductors, *Phys. Rev.* 32, 97–109, 1928.
- [25] Carpena, P.; Aguiar, J.; Bernaola-Galvaín, P.; et Carnero Ruiz, C.; Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments, *Langmuir* 2002, 18, 6054-6058.
- [26] Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., J. Wiley and sons: New York, 2004.
- [27] Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., J. Wiley and sons: New York, 2004.
- [28] Davies, J. T., and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, London, 1963.
- [29] Chin, B.D., and Park, O.O., Dispersion Stability and Electrorheological Properties of Polyaniline Particle Suspensions Stabilized by Poly(vinyl methyl ether), *J. Coll. Interf. Sci.*, 234 (2001) 344-350.
- [30] Yang, S. M., Lee, H. L., The conductivity and morphology of the blend of polyaniline and water based polyurethane, *Synth. Met.* Volume 102, Issues 1–3, Pages 1226-1227, 1999.

Chapitre V :

*Évaluation expérimentale de la
polyaniline en dispersion dans la lutte
contre la corrosion en milieu aqueux*

V.1. Introduction

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des inhibiteurs de corrosion obtenus à partir des molécules organiques non toxiques, stables et qui constituent un moyen satisfaisant de protection contre la corrosion métallique. Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux à savoir les polymères conducteurs intrinsèques ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs.

Ce chapitre est concentré principalement sur l'étude expérimentale de la polyaniline en dispersion contre la corrosion, de présenter ses performances anti-corrosives lors de la protection de l'acier au carbone. L'étude des phénomènes de corrosion, et plus généralement les phénomènes électrochimiques se déroulant dans un milieu aqueux qui requiert l'utilisation de dispositifs expérimentaux adaptés.

Dans un premier temps, nous étudions la protection apportée par la polyaniline en dispersion par des mesures électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation). Afin d'extraire les paramètres électrochimiques, des enregistrements des courbes de polarisation sont réalisés dans un milieu NaCl à 3,5 % en présence de l'inhibiteur, à différentes concentrations. Ensuite, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimiques afin d'étudier le processus qui peut se produire à l'interface entre le métal et l'inhibiteur organique.

La deuxième partie de ce chapitre vise l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion utilisée. L'essai est réalisé dans un pilote test en milieu réel, (eau des circuits de refroidissement). À une concentration optimale obtenue par les deux techniques précédentes, transitoires et stationnaires, nous avons suivi l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps pour une période de 30 jours. L'influence des paramètres physico-chimiques liés aux conditions de service du système a été étudiée.

V.2. Études électrochimiques de l'inhibiteur de corrosion utilisé

V. 2.1. Protocole expérimental

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat/Galvanostat du type AUTOLAB PGSTAT20 (numéro de série AUT980546) d'Ecochemie B.V. Les résultats expérimentaux sont enregistrés grâce à deux logiciels de mesures spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques. Le premier est le GPES (General Purpose

Electrochemical System) destiné aux mesures voltampérométriques cycliques (CV), le second est le FRA (Frequency Response Analysis) utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique (SIE) piloté par ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. Les électrodes de la cellule électrochimique sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un amplificateur, comme l'illustre la figure V-1 ci-dessous.

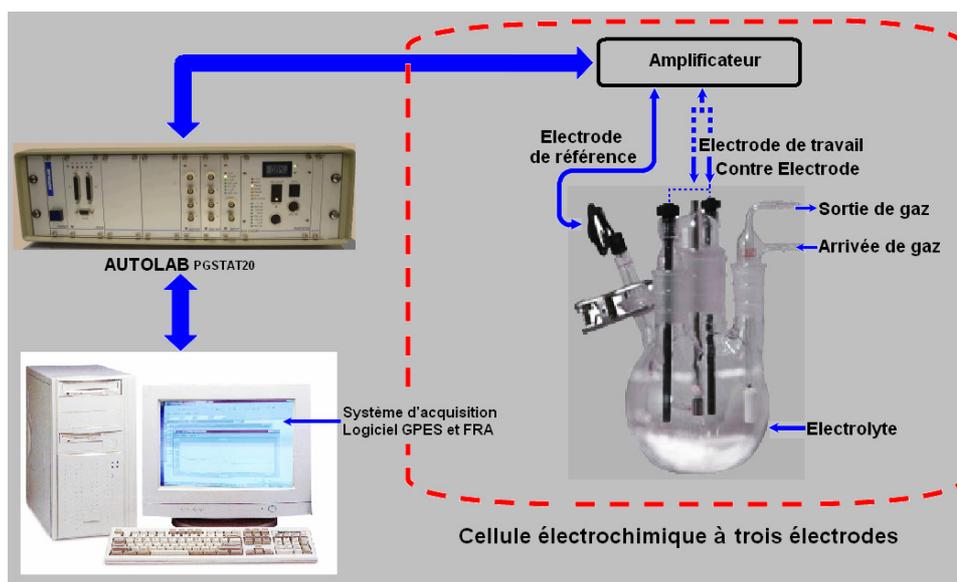


Figure V-1 : Dispositif expérimental de la chaîne électrochimique de mesure.

Le potentiostat PGSTAT20 est présenté sur la figure V-2, possède deux connexions principales : l'électrode de travail (WE), la contre-électrode (CE) avec l'électrode de référence (RE). Dans un montage à trois électrodes, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, alors que la tension est mesurée entre l'électrode de travail et la référence. Classiquement, il existe de nombreuses électrodes de référence en solution, par exemple l'électrode à hydrogène ou l'électrode au calomel. Celles-ci ont un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure ; la tension mesurée permet donc de déduire la valeur du potentiel de l'électrode de travail.

V. 2.1.1. Matériaux

L'acier retenu dans cette étude est de même nature que celui du circuit de refroidissement. C'est un acier au carbone dont la composition chimique (% poids) est la suivante : C = 0,08%, Mn = 0,52%, Si = 0,21%, P = 0,005%, S = 0,007% et du Fer.



Figure V-2 : Potentiostat/Galvanostat du type AUTOLAB PGSTAT20

V. 2.1.2. Cellule, montages et électrolyte

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes, une cellule électrochimique d'une capacité de 1000 ml qui est présentée sur la figure V-1, les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS électrode de référence). Des électrodes en graphite sont utilisées comme électrodes auxiliaires. L'électrode de travail, constituée d'un barreau d'acier au carbone est enrobée dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble peut alors recevoir la solution électrolytique de chlorure de sodium à 3,5%.

Les trois électrodes de la cellule électrochimique, retenus pour cette étude sont comme suit:

- 1. l'électrode de référence** : les tensions sont mesurées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (chlorure mercureux Hg_2Cl_2) comme représenté sur la figure ci-dessous.

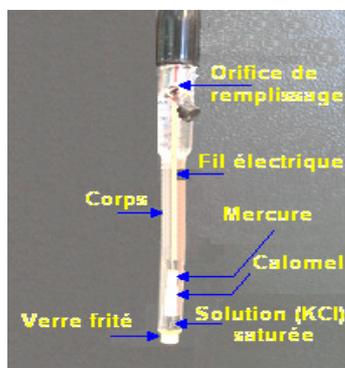


Figure V-3 : Schéma d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS)

L'électrode de référence la plus souvent utilisée en laboratoire est saturée en chlorure de potassium (ECS) est caractérisée par un potentiel très stable dans le temps. Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule par l'intermédiaire d'un fritté. Le niveau de la solution de remplissage de l'électrode serait périodiquement ajusté avec une solution de chlorure de potassium saturé (KCl à 3N). Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

- 2. l'électrode auxiliaire :** L'électrode de graphite est utilisée comme contre-électrode ou électrode auxiliaire.
- 3. Electrode de travail :** L'électrode de travail est constituée d'un barreau cylindrique de 1 cm^2 de section. L'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique de la surface de l'électrode de travail aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en gains décroissante (Grit 400, 600, 800, 1200 et 1800) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone, ensuite à l'eau distillée puis d'un séchage sous flux d'air.

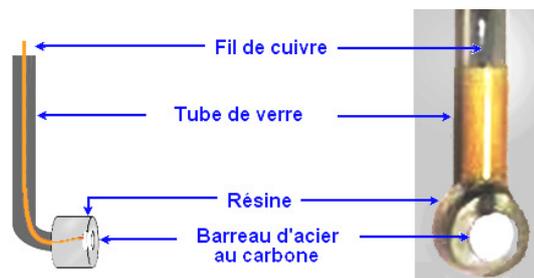


Figure V-4 : Montage d'une électrode de travail.

V.2.2. Tests potentiodynamiques

V.2.2.1. Tracé des courbes de polarisation

A. Conditions opératoires

- Temps d'attente avant de polariser l'échantillon : 30 minutes.
- Domaine de balayage : ± 10 mVolts par rapport au potentiel de corrosion.
- Vitesse de balayage : 0,166 mV/sec.
- Surface de l'électrode de travail : 1 cm^2 .
- Poids équivalent de l'acier au carbone : 28 g.
- Densité de l'acier au carbone : 7,87 g/cm^3 .
- Électrolyte : solution de NaCl 3,5 % à 25 °C.

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons mené une étude potentiodynamique sur les échantillons d'acier au carbone à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion.

Le tracé de courbes (figure V-5) de polarisation est obtenu en effectuant des balayages de potentiel autour du potentiel libre. Le balayage du potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont obtenus à partir de courbes présentées dans le tableau V-1.

V.2.2.2. Résultats et interprétations

La figure V-5 présente les courbes de polarisations obtenues à partir d'électrodes en acier nu en milieu corrosif aéré en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant (i_{corr}) sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur, caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -809,7 mV/ECS est atteint après 30 minutes d'immersion.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice. L'ajout d'inhibiteur en solution induit une diminution importante du courant partiel anodique. Par contre, l'étendue de la zone passive pour laquelle une densité de courant minimale est maintenue est d'autant plus grande que la concentration en inhibiteur est élevée.

Les courbes de polarisation montrent que l'inhibiteur de corrosion modifie le potentiel de corrosion de l'acier au carbone. L'inhibiteur provoque un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif, ce qui confirme leur nature d'inhibiteur de type mixte [5,45,47-49]. IL y a un déplacement du potentiel de corrosion du métal vers des valeurs nobles (déplacement anodique jusqu'à 79,9 mV/ECS pour la concentration de l'inhibiteur de 50 ppm). Santos et al. [45] ont montré que le recouvrement, de l'acier au carbone par un film de polyaniline tend à faire un déplacement anodique de potentiel de corrosion d'environ 200 mV.

Le pouvoir protecteur de l'inhibiteur peut être calculé à partir de la relation (II.5), partie [II.4.1.2.1]. Le pouvoir protecteur des films formés], nous en rappelons ici :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = 100 \times \left[\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}} \right] \quad (\text{V.1})$$

Où i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$ correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

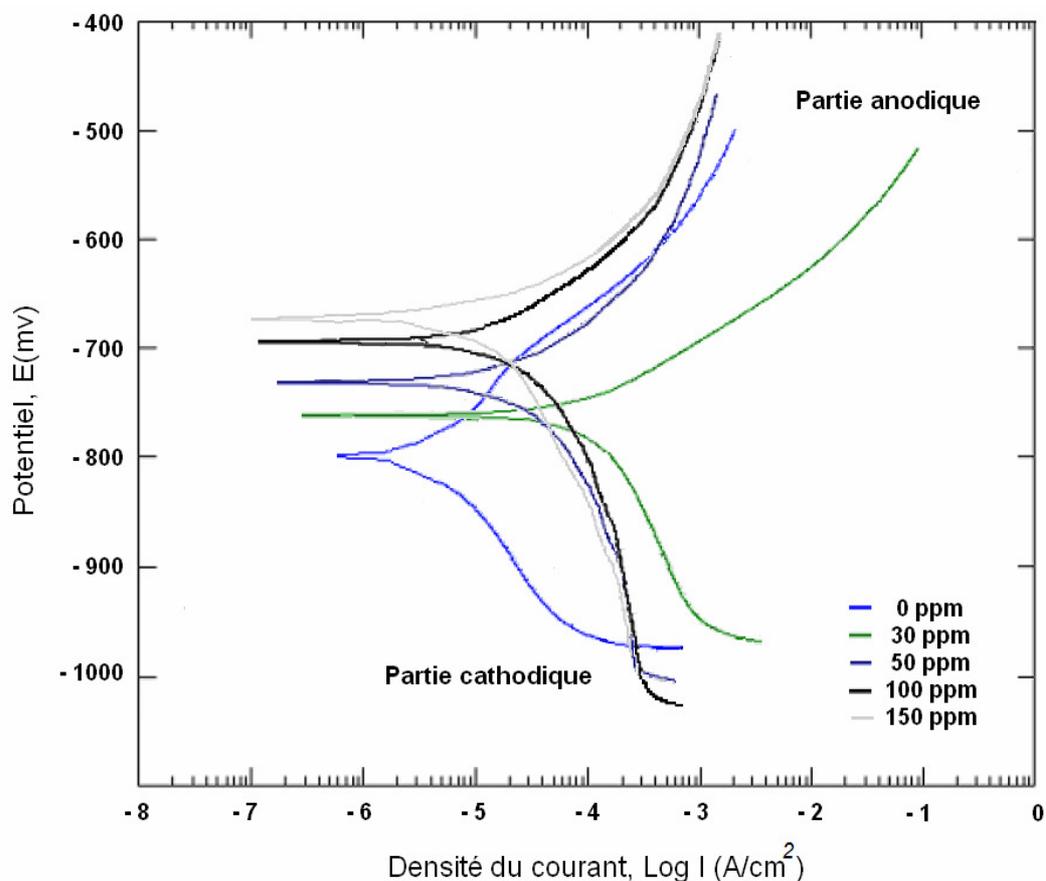


Figure V-5 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone à différentes concentrations d'inhibiteur en milieu NaCl 3.5 %.

Ces courants ont été déterminés soit par intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion pour (i_{corr}), soit par prolongement du plateau anodique au potentiel de corrosion pour ($i_{\text{corr inh}}$). La méthode des droites de Tafel permet de déterminer le courant de corrosion, la valeur de l'intensité du courant de corrosion (i_{corr}) peut

alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau V-1 ci-dessous.

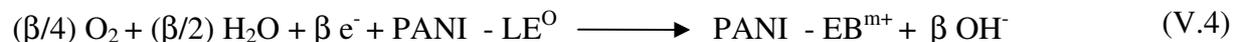
Tableau V-1 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation d'un acier au carbone.

Concentration d'inhibiteur (ppm)	Paramètres électrochimiques		Pouvoir protecteur (%)
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A} / \text{cm}^{-2}$)	
Blanc	-809,7	4,79	-
30	-762,5	1,06	77,94
50	-729,68	0,91	80,92
100	-702,5	0,83	82,71
150	-722,8	0,84	82,46

Le pouvoir protecteur augmente au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente également et atteint 82.71 % à une concentration en inhibiteur de 100 ppm. De nombreuses recherches ont observé que les polymères organiques conducteurs (POC), comme la PANi, décalent le potentiel de corrosion (E_{corr}) du métal à la région passive, formant une couche protectrice ou couche de passivation d'hydroxyde de fer (voir mécanisme (V.2) et réduisant au minimum le taux de la dissolution du fer (Eq. V.2) [1,2].

La réduction de l'oxygène à l'hydroxyde (Eq. V.3) qui se déplace de la surface du métal à l'interface du polymère/électrolyte et probablement due à la réoxydation du polymère conducteur (Eq. V.4). La polyaniline est contribué donc à la formation, croissance et la stabilisation de cette couche d'hydroxyde [3-7].

Selon les réactions ci-dessous, le polymère conducteur catalyse la croissance de la couche d'oxyde et protège la surface métallique contre la corrosion. Oliveira et al. [44] ont observé le même phénomène dans le cas de l'inhibition des alliages d'aluminium par des films de polyaniline dopée. En effet le polymère sert de médiateur entre la couche passive (courant / anodique) et la réduction de l'oxygène du film de polymère [47 ,48].



Ces résultats intéressants concernant d'une part, les propriétés intelligentes, et inhibitrices de la corrosion de la polyaniline en dispersion, de plus les mécanismes d'action interfaciale de l'inhibiteur qui ont été détaillés précédemment dans la partie (II.4.1.2.2), et qui agissaient par la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites de corrosion.

V.2.3. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique

V.2.3.1. Tracé des diagrammes d'impédance

A. Conditions opératoires

- Domaine de fréquence : 100KHz à 0,1 Hz.
- Amplitude : 10 mVolts.
- Potentiel imposé : potentiel d'abandon de l'électrode (E_{corr}).
- Surface de l'électrode de travail : 1 cm².
- Électrolyte : solution de NaCl 3,5% maintenue à une température de 25°C.

Les mesures d'impédance sont effectuées dans des conditions de circuit ouvert en milieu salin, NaCl à 3,5%, avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS) muni d'un capillaire de luggin permettant de minimiser la chute ohmique. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 15 heures d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur.

V.2.3.2. Résultats et interprétations

Les différents paramètres obtenus avec un tel modèle sont les suivants : R_s représente la résistance de la solution, R_f et C_f la résistance et la capacité du film ; R_{tc} dénote la résistance de transfert de charge, C_{dc} la capacité de la double couche et W l'impédance de diffusion de Warburg.

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [8]. Elle permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires. Elle permet aussi de séparer les différents mécanismes qui interviennent lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en fonction des différents paramètres imposés au système. L'oxydation du fer peut aussi être vue à partir des données d'impédance présentées dans la figure V-6, dans laquelle les diagrammes de Nyquist sont illustrés.

Le diagramme spectroscopique d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist figure V-6, montre une boucle capacitive située dans le domaine de basses fréquences correspond, à l'impédance de diffusion de l'oxygène, qui est toujours l'espèce électroactive, et qui rend compte des phénomènes de corrosion à l'interface métal/électrolyte.

Dans le cas de basses concentrations d'inhibiteur entre 30 ppm et 50 ppm, on constate deux parties distinctes:

- Une partie linéaire faisant environ 45° avec l'horizontale en basses fréquences ;
- Une partie semi-circulaire obtenue aux hautes fréquences de 10 Hz à 10 kHz.

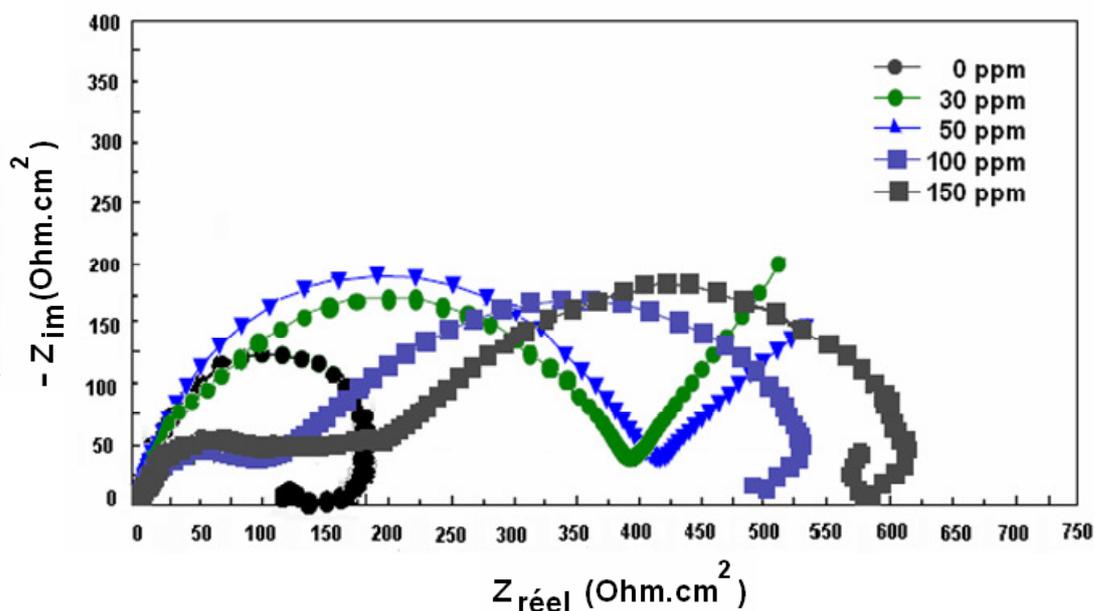


Figure V-6 : Diagrammes d'impédances d'une électrode en acier au carbone dans une solution de NaCl 3% en présence de la polyaniline en dispersion.

La présence de cette zone semi-circulaire en hautes fréquences est attribuée aux propriétés bloquantes de l'électrode rugueuse qui rend extrêmement lent le processus faradique d'échange d'ions à l'interface polymère/électrolyte [9]. C'est la cinétique de formation du film qui va bloquer le processus non instantané de la corrosion. Quant à celle de basses fréquences, elle est attribuée au transfert de charge à l'interface. Par contre la partie linéaire observée aux basses fréquences, de pente voisine de 1, elle est due à l'impédance de Warburg [10]. Le processus électrochimique est contrôlé uniquement par la diffusion. Il y a une prédominance des phénomènes de diffusion sur les phénomènes d'adsorption. La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse.

Les tailles des boucles capacitives pour les faibles concentrations de polyaniline en dispersion, augmentent légèrement avec la croissance de la concentration en inhibiteur. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface homogène [11].

L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles.

Pour des concentrations élevées en inhibiteur de corrosion de 100 ppm à 150 ppm, il y a des phénomènes d'adsorption qui sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle à basses fréquences. Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par les capacités [27].

Le tableau V-2 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

D'après Sathiyarayanan [43] le taux de recouvrement (θ) de la surface du métal pour l'espèce (i), peut-être déterminé par la relation ci-dessous :

$$\theta = 1 - \frac{C_{dc}}{C_{dc i}} \quad (V.5)$$

Où C_{dc} et $C_{dc i}$ sont respectivement la capacité de la double couche en l'absence et en présence d'inhibiteur.

L'efficacité de l'inhibition est estimée par la relation suivante [43] :

$$IE \% = 100 \times \left(1 - \frac{R_{tc}}{R_{tc i}} \right) \quad (V.6)$$

L'impédance électrochimique comprend une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliqués dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge (R_{tc}), en série avec des résistances du film.

Tableau V-2 : Influence de la concentration d'inhibiteur sur les paramètres électrochimiques obtenus par la technique de spectroscopie d'impédance d'une électrode d'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% en présence de la polyaniline en dispersion.

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_f ($\mu F.cm^{-2}$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Taux de recouvrement (θ)	IE (%)
0	6,215	554	5540	707,96	105	NA	NA
30	4,63	155	391	309,73	402,87	0,563	73,94
50	4,86	160	408	362,83	427,42	0,488	75,43
100	5,09	180	134	123,89	545,79	0,825	80,76
150	5,31	161	200	106,19	638,45	0,850	83,55

NA : Non applicable

L'analyse des diagrammes nous a permis de proposer un circuit électrique équivalent (CEE), comme il est représenté sur les deux figures V-7 et V-8. Le circuit équivalent est composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments du circuit, en série ou en parallèle et les éléments de Warburg liés aux phénomènes de diffusion, selon le mécanisme réactionnel sont :

- R_s : représente la résistance de la solution ;
- R_f et C_f : la résistance et la capacité du film inhibiteur ;
- R_{tc} : la résistance de transfert de charge ;
- C_{dc} : la capacité de la double couche ;
- W : l'impédance de diffusion de Warburg.

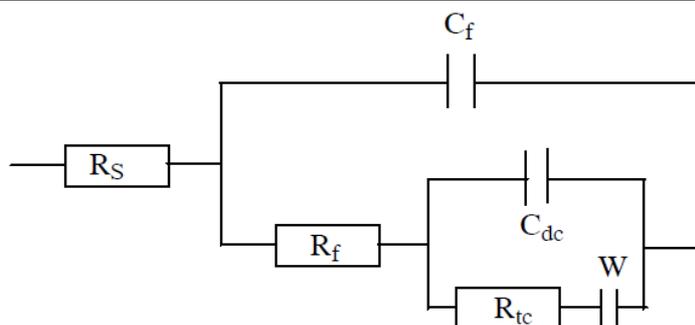


Figure V-7 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film de polyaniline en dispersion.

La simulation de nos mesures pour ce circuit nous a permis d'accéder à toutes ses composantes. Les coefficients de corrélations sont satisfaisants.

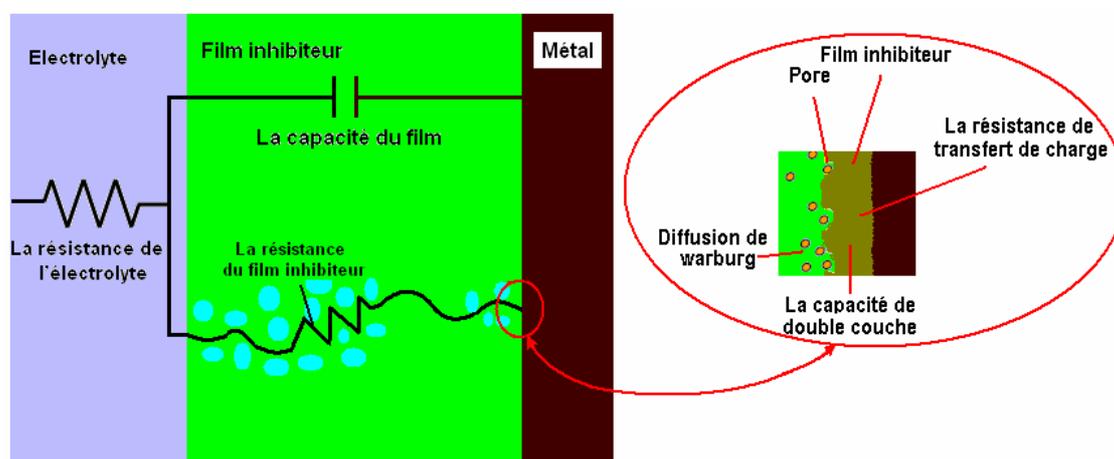


Figure V-8 : Relation entre le circuit équivalent avec les propriétés de corrosion et le mécanisme d'action de l'inhibiteur.

V. 3. Évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion dans un pilote test

V. 3.1. Procédure expérimentale

V. 3.1.1. Description du montage expérimental

Le montage expérimental des circuits pilotes a été déjà abordé en détail dans la partie (II.2), (II.4.2.1.2) et (II.4.2.1.3). L'évolution de la vitesse de corrosion, l'analyse de l'eau de circuit, l'eau d'appoint ainsi que la contribution de plusieurs autres facteurs ont été effectués au niveau de l'installation pilote présenté sur la figure V-9. En effet, le pilote test est spécifiquement développé, pour notre étude [12]. L'électrolyte constitue l'eau de refroidissement, dont la composition physico-chimique moyenne est illustrée en détail sur le tableau V-3.

Des tests à l'échelle pilote ont été réalisés dans des conditions contrôlées afin de mettre en évidence l'efficacité de la polyaniline en dispersion sur la vitesse de corrosion. La concentration de l'inhibiteur a été fixée à 100 ppm. Les différents essais ont permis de tester l'efficacité de l'inhibiteur dans une eau entartrante et corrosive. Des coupons de fer de dimensions ($13 \times 102 \times 2 \text{ mm}^3$) ont été immergés dans l'eau de retour vers les bacs après refroidissement des équipements. La vitesse de corrosion est mesurée par une méthode électrochimique, il existe des appareils (Corrater RCS 9000 HS) permettant d'obtenir une réponse en vitesse de corrosion.

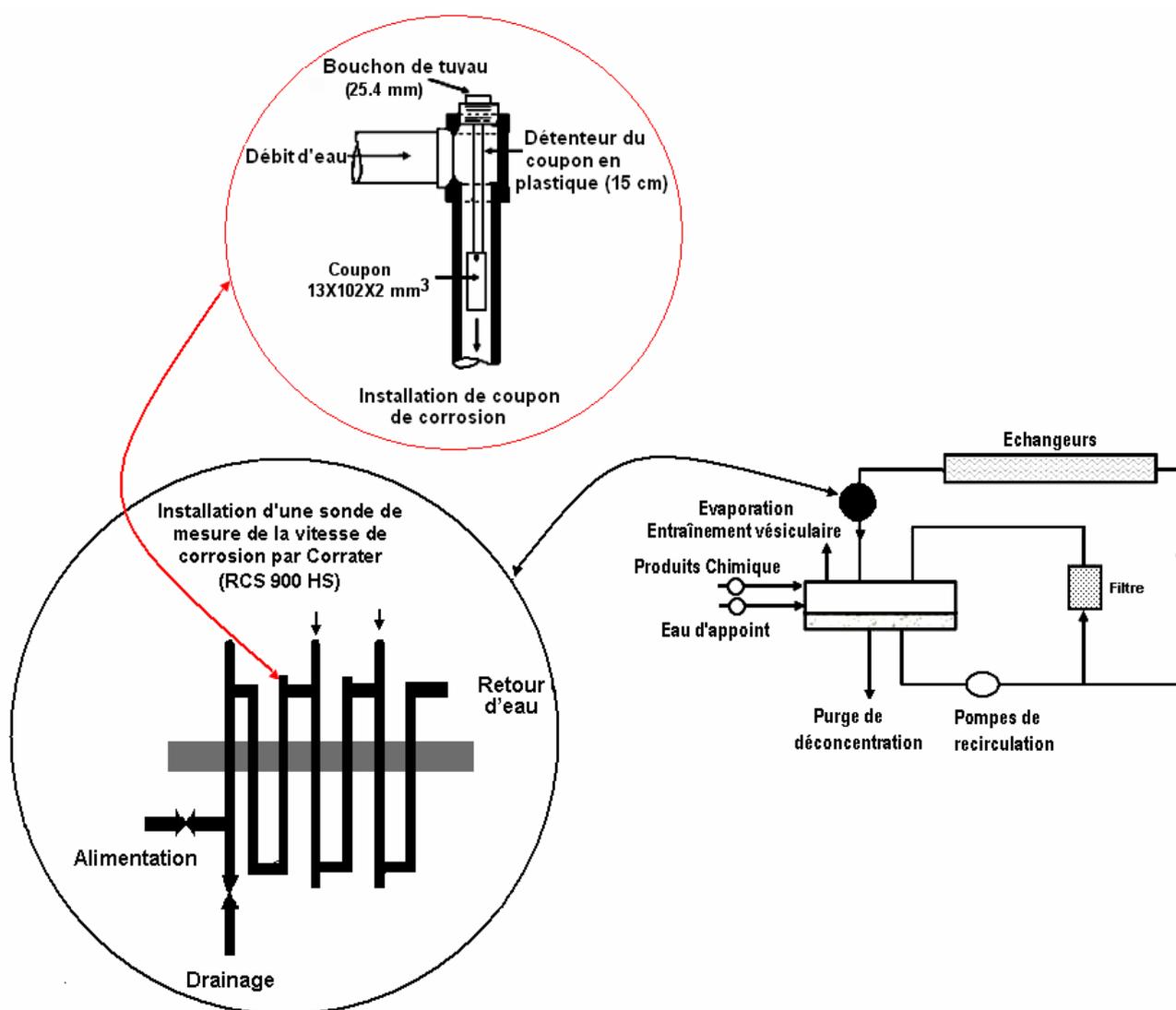


Figure V-9 : Représentation schématique du pilote test.

Cette méthode est détaillée précédemment dans les parties (II.4.1.2.1) et (II.4.2.1.2). Le principe de cette méthode est la mesure du courant de corrosion par la méthode électrique « la résistance de polarisation linéaire » qui a été décrit en détail par de nombreux chercheurs [13 - 15].

V. 3.2. Résultats expérimentaux et discussion

V. 3.2.1. Détermination du caractère dominant de l'eau

Dans un premier temps, nous avons procédé à un suivi analytique pendant un mois de la qualité de l'eau de refroidissement et celle de l'eau d'appoint utilisée dans le circuit pilote semi-ouvert, afin de déterminer le caractère dominant de l'eau de refroidissement. Les caractéristiques physico-chimiques moyennes des eaux sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-3 : La composition physico-chimique de l'eau de refroidissement et l'eau d'appoint avec le rapport de concentration (moyenne mensuelle).

Paramètres	Appoint	Circuits	R _C
Température, °C	26	41	NA
pH	7,7	8,7	NA
Conductivité, µS/cm	475	1171,3	2,47
Titre alcalimétrique, mg/L de CaCO ₃	0	30,5	NA
Titre alcalimétrique complet, mg/L de CaCO ₃	124,79	287,5	2,3
Calcium, mg/L de CaCO ₃	139,46	363,50	2,61
Magnesium, mg/L de CaCO ₃	83,54	208,80	2,50
Sodium, mg/L	18,00	183,89	NA
Chlorure, mg/L	48,79	185,80	3,81
Sulfate, mg/L	65,77	210,00	3,19
Fer total, mg/L	ND	0,15	NA
TDS, mg/L	304,00	749,6	2,47
Silice, mg/L de SiO ₂	1,88	4,5	2,39

ND: Non détectable.

NA: Non applicable.

R_C: Rapport de concentration.

La qualité de l'eau mentionnée dans le tableau V-3 ci-dessus montre les tendances des eaux vers l'entartrage et la corrosion. L'eau d'appoint aussi n'est pas stable dans le temps, elle a parfois un caractère corrosif et dans un autre temps, un caractère incrustant. L'eau du circuit de refroidissement a une forte tendance à l'entartrage [40 - 42].

Ces résultats ont ailleurs été confirmés par une étude complémentaire, comme le suivi de quelques indices révélés utiles pour l'indication potentielle de dépôt et de la corrosion. Le tableau V-4 rassemble les résultats des simples indices avec le niveau de la saturation de l'eau. Larson-Skold fournit une indication sur la corrosion de l'acier au carbone. La valeur moyenne de Larson-Skold est de 1,62, qui représente une indication sur la tendance vers des taux élevés de corrosion du type local.

Tableau V-4 : Indicateurs potentiels de dépôt et de la corrosion (moyenne mensuelle).

Indices simples	Valeur dans le circuit	Dépôt potentiel	Concentration (mg /L)
Ryznar	4,68	Calcite (CaCO_3)	53,50
Puckorius (Practical)	5,22	Aragonite (CaCO_3)	45,16
Larson-Skold	1,62	Magnesite (MgCO_3)	17,93
Stiff Davis	1,82	Anhydrite (CaSO_4)	0,0436
Oddo-Tomson	2,02	Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,0607
C.C.P.P	79,6	Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	0,0340

L'effet de la qualité des eaux sur la corrosion sans et avec la présence de l'inhibiteur sera discuté de manière plus détaillée ci-dessous.

V. 3.2.2. Contrôles de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion

Le contrôle de l'efficacité de l'inhibiteur est une simple mesure hebdomadaire de la vitesse de corrosion par sonde « Corrater » en présence et en absence d'inhibiteur de corrosion. Les résultats ont été rapportés sur la figure V-10. La deuxième méthode consiste à contrôler la corrosion, par la mise en place d'éprouvettes de corrosion. Ces éprouvettes en acier au carbone ont été posées dans des portes éprouvettes, ceci permettant de vérifier périodiquement

son état [16- 18]. Les résultats de la deuxième méthode seront détaillés plus loin dans la partie (V.3.2.4).

La figure V-10 représente l'effet de la polyaniline en dispersion sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone. On remarque que la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement sans inhibiteur est très élevée que celle contenant 100 ppm d'inhibiteur de corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est calculée à partir de l'équation ci-dessous en utilisant une vitesse moyenne de corrosion :

$$IE (\%) = 100 \times \left[\frac{(V_{\text{corr}} - V_{\text{corr inhib}})}{V_{\text{corr}}} \right] = 81,6 \% \quad (\text{V.7})$$

Avec V_{corr} et $V_{\text{corr inhib}}$ sont les vitesses moyennes de corrosion sans et avec la présence de l'inhibiteur respectivement. D'après ce résultat, nous pouvons déduire qu'il y a une bonne efficacité de protection contre la corrosion avec une concentration en inhibiteur de 100 ppm, ce qui confirme les résultats des mesures obtenues précédemment avec les courbes de polarisation et celles obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique.

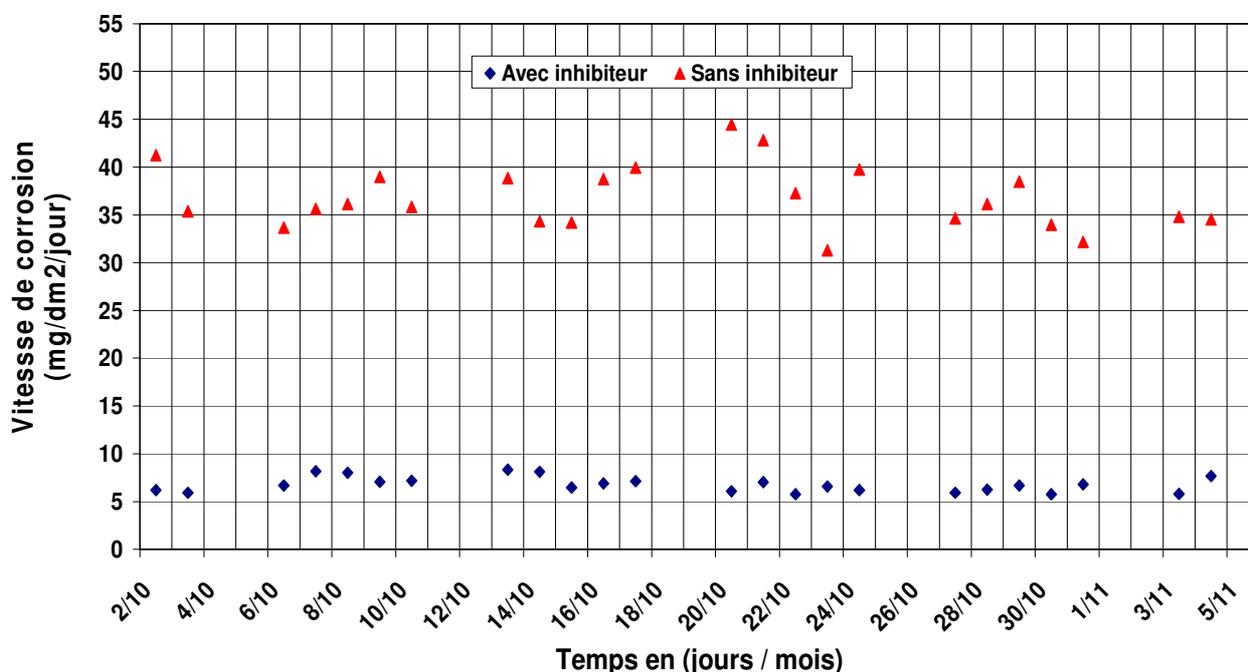


Figure V-10 : Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'un acier au carbone.

Dans la suite de notre étude, nous allons détailler l'influence directe des différents paramètres sur la corrosion.

La corrosion est influencée par plusieurs facteurs chimiques, physiques et biologiques [20]. Parmi les facteurs chimiques, on retrouve l'oxygène dissous, les chlorures et les sulfates, l'alcalinité (bicarbonate, carbonate), la dureté (Ca, Mg), et le pH [19]. Les facteurs physiques sont les suivants: vitesses élevées (mise en suspension de particules), conditions de stagnation (relargage des métaux), température (des températures élevées favorisent la corrosion). Enfin les bactéries du fer et les bactéries réductrices des sulfates constituent les principaux facteurs biologiques et corrosion bactérienne [20,21].

V. 3.2.3. L'influence des différents paramètres sur le phénomène de corrosion

V. 3.2.3.1. Effet de l'alcalinité complète de l'eau

L'influence de l'alcalinité complète et de la dureté n'est pas négligeable. Une eau de dureté élevée permet la formation d'une couche protectrice à base de carbonate de calcium et sera ainsi moins corrosive qu'une eau de faible dureté. Une eau de faible alcalinité limite la formation d'une couche de carbonate de calcium ce qui rend la surface de la conduite moins résistante aux variations de pH [21].

L'étude de l'influence de TAC sur la vitesse de corrosion est difficile de la séparer des différents facteurs qui ont une contribution possible sur le potentiel de corrosion. Cependant, nous allons essayer d'identifier la plage requise.

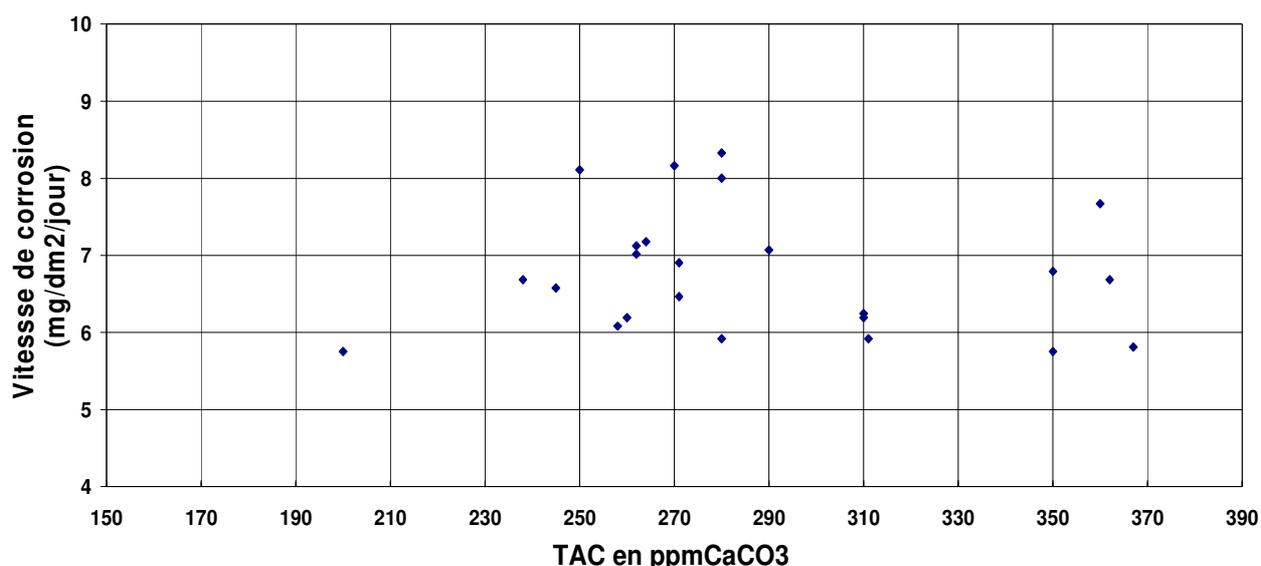


Figure V-11 : Influence de l'alcalinité complète (TAC) sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du TAC est représentée sur la figure V-11. On constate d'après les résultats expérimentaux, l'augmentation du TAC entre 200 et 367 ppm de CaCO_3 , fait varier la vitesse de corrosion de 5,75 à 8,32 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$. Pour une valeur de TAC de 367 ppm de CaCO_3 , on observe que l'eau devient incrustante ce qui favorise la formation des différents dépôts comme (Calcite, Aragonite et Magnesite).

La plage du titre alcalimétrique complet (TAC) situé entre 238 et 311 ppm de CaCO_3 , est la où la vitesse de corrosion est la plus élevée 8,32 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$. On peut dire que dans cette phase la corrosion favorise la dissolution active du fer avec croissance des dépôts mixtes non protecteurs.

V. 3.2.3.2. Effet des sels d'acides forts

Les sels des électrolytes forts (SAF) correspondent à la somme des concentrations en anions d'acides forts tels que les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les nitrates (NO_3^-). Ils accélèrent la corrosion car ils augmentent la conductivité de l'eau du circuit, ce qui favorise la mobilité des ions du fer et les échanges à l'interface eau / métal. Les sulfates seuls sont peu corrosifs et deviennent beaucoup plus lorsqu'ils sont associés à des chlorures [22].

La figure V-12, montre l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la salinité en anions forts (SAF). On constate que la vitesse de corrosion augmente légèrement de 5,75 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$ à 8,32 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$ dans une plage où la salinité en anions forts est comprise entre 7,27 et 11,66 meq/L.

La dépendance particulière de la vitesse de corrosion en fonction de la salinité en anion fort a été étudiée et publiée par Berne et al. [46] et Franquin [39]. On peut obtenir une vitesse de corrosion de 30 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$ avec une salinité en anion fort SAF inférieure à 15 meq/L, cette valeur de la vitesse de corrosion est très élevée comparativement aux résultats expérimentaux obtenus par notre étude dont la valeur de la vitesse de corrosion la plus élevée est de 8,32 $\text{mg/dm}^2/\text{jour}$ pour une concentration en SAF égale à 10,12 meq/L.

Il est généralement admis que les anions de sulfates ont une influence en milieu neutre sur la vitesse de dissolution du film hydroxyde, lorsque le métal est à l'état prépassif [23].

Les ions chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration

locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [25].

Gouda et al. [24] ont proposé une loi empirique pour relier la diminution du potentiel de corrosion en présence de la concentration en ions sulfates ou chlorures :

$$E_{\text{corr}} = a - b \log|A^-| \quad (\text{V.8})$$

Avec a : constante, b : 33 mV et $|A^-|$ la concentration en anions.

La diminution du potentiel de corrosion avec l'augmentation de la concentration en anions est attribuée à la compétition entre la formation du film d'oxyde et sa destruction par les anions.

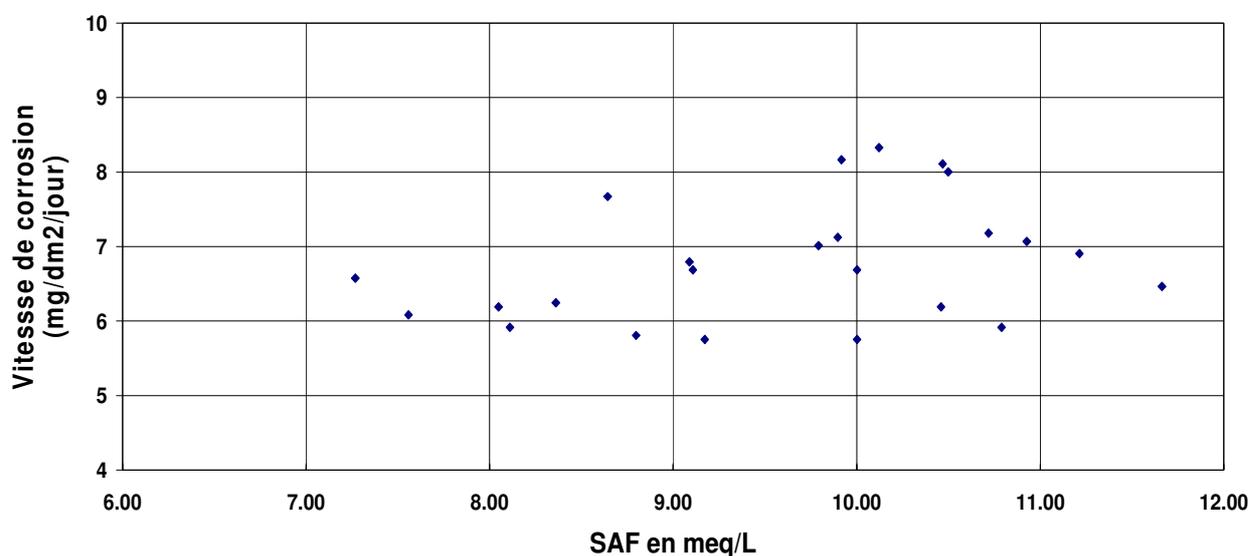


Figure V-12 : Influence de la salinité en anion fort (SAF) sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone.

V. 3.2.3.3. Effet de la température

Intrinsèquement, l'élévation de la température accélère les phénomènes de corrosion, notamment en facilitant la diffusion de l'oxygène du fait de l'abaissement de la viscosité de l'eau, et en augmentant la conductivité électrique due aux sels dissous selon Michael [41] et Frank [15]. La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente [22,26].

Dans la pratique des circuits, l'effet de la température est beaucoup plus complexe. La figure V-13, ci-dessous, montre que l'augmentation de la température de 30°C à 44°C influence la vitesse de corrosion. Elle augmente de 5,7 à 8,32 mg/dm²/jour. La vitesse de corrosion est de

8,16 mg/dm²/jour pour une température maximale de 44°C. Ceci est une bonne indication car elle permet de mettre en évidence l'efficacité inhibitrice de la polyaniline dispersée.

La littérature montre que dans un système de refroidissement, une vitesse de corrosion acceptable doit être moins de 50 mg/dm²/jour selon Frank [15], ce qui confirme encore la performance de notre inhibiteur en milieu aqueux (eau de refroidissement).

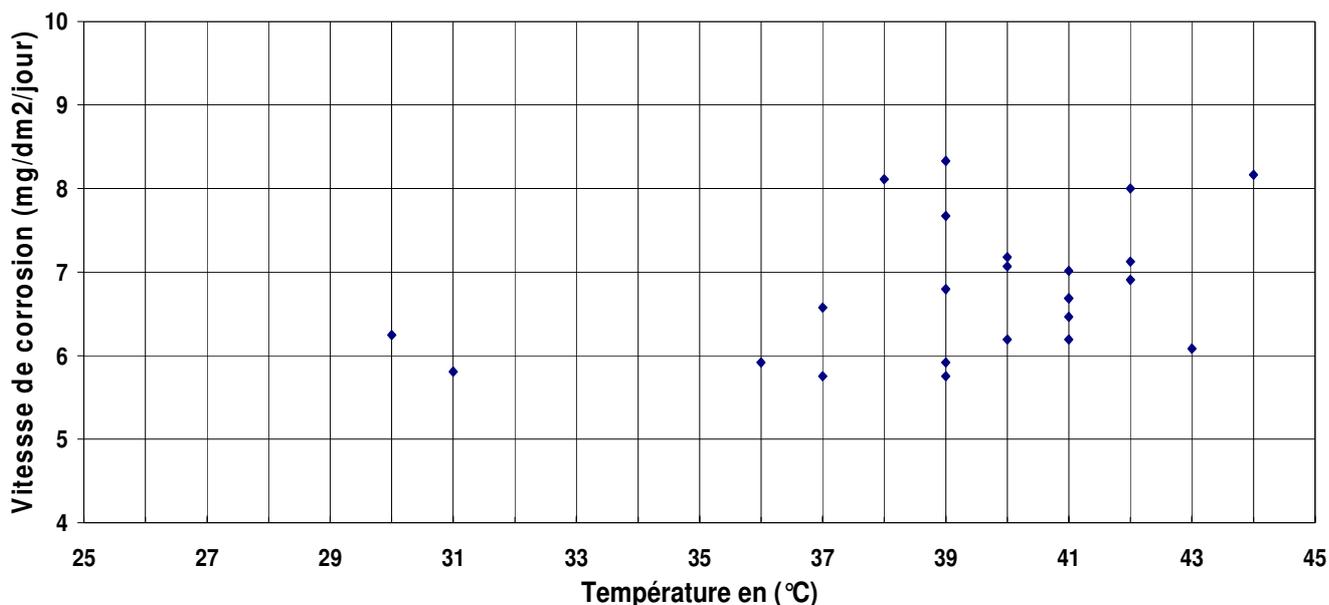


Figure V-13 : Influence de la température sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de refroidissement contenant de l'oxygène dissous.

V. 3.2.3.4. Effet de pH

La figure V-14 présente la variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pH de l'eau de refroidissement. Une augmentation du pH rend l'eau moins corrosive car elle réduit la quantité de dioxyde de carbone, la disponibilité des protons dans les réactions d'oxydoréduction, favorise la précipitation du carbonate de calcium (CaCO₃).

Les valeurs élevées de la vitesse de corrosion (8,32, 8,16 et 8,11 mg/dm²/jour) ont été attribuées à des phénomènes de dépassivation du métal.

Le film protecteur formé à pH variant entre 8,4 et 8,8 est considéré formé d'une couche de sidérite prédominante (FeCO₃) et d'hydroxyde de fer Fe(OH)₃, Hoar et al. [28] ont montré l'influence du pH sur la réaction de dissolution du fer et ont trouvé que la cinétique de cette

réaction était de première d'ordre par rapport à la concentration en ions hydroxydes [28]. Les nombreuses études réalisées par la suite ont conduit leurs auteurs à proposer un mécanisme soit du type catalytique soit de type non catalytique [29, 30].

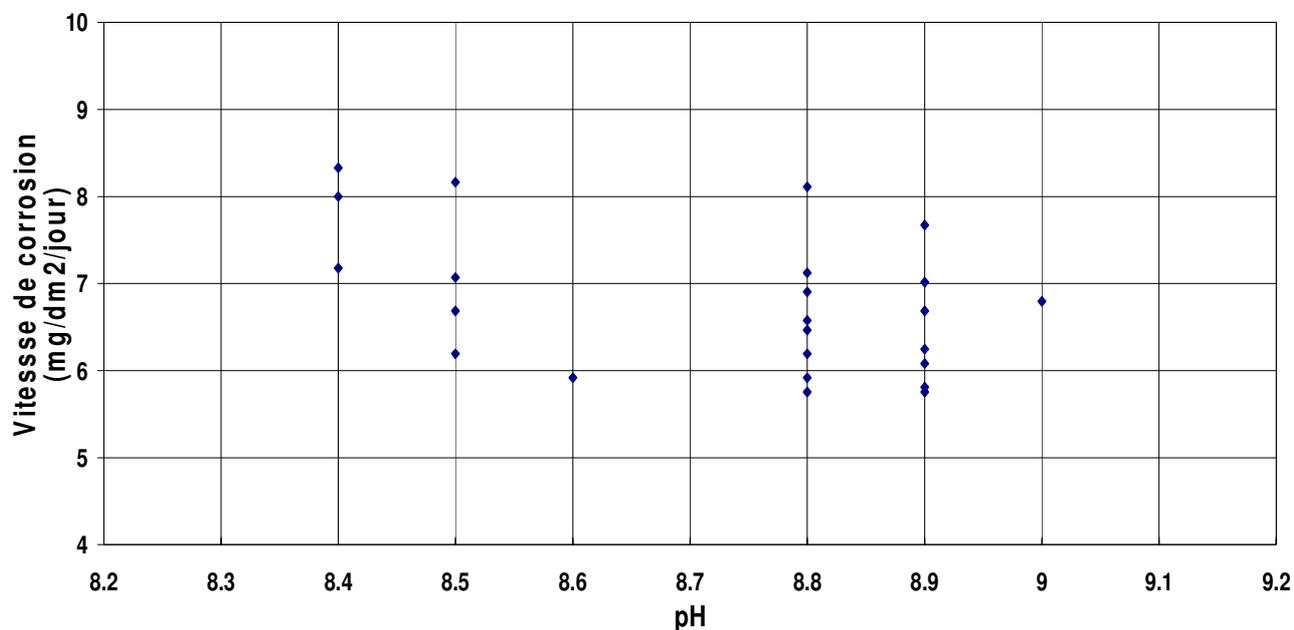


Figure V-14 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pH de l'eau de refroidissement.

V. 3.2.3.5. Effet de l'oxygène dissous

Les résultats d'analyse obtenus pour l'oxygène dissous dans l'eau de refroidissement dans les conditions expérimentales du pilote sont comprises entre 4,10 et 6,46 mgO₂/l (voir figure V-15). En effet d'après la figure V-15 on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissous. Ce dernier est considéré comme un facteur important dans la détermination du taux de corrosion [31]. Les réactions cathodiques qui se déroulent lors de la corrosion des métaux peuvent être productrices d'ions hydroxydes OH⁻ aux surfaces cathodiques par réduction de l'oxygène et de l'eau (voir réaction V.3). En fait c'est la vitesse de diffusion de l'oxygène à la surface du métal qui va contrôler la vitesse de corrosion [22, 26,32-34].

La polyaniline en dispersion dans cette situation joue un rôle, celui de l'inhibiteur cathodique, bloque la corrosion en agissant sur la cathode et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

On notera que dans le processus de corrosion de type électrochimique, la dissolution du fer a lieu aux sites anodiques. Plusieurs phénomènes interviennent, à savoir celui lié à l'existence d'une pile par différence d'aération (pile d'Évans). Les micro-organismes peuvent aussi contribuer dans le processus électrochimique de base et participer à différents types de biocorrosion, les bactéries anaérobies sulfurogènes jouent un rôle largement reconnu dans le processus de la corrosion bactérienne, pendant leur cycle métabolique, utilisant l'oxygène des anions (SO_4^{-2}) et provoquent l'apparition d' H_2S et soufre qui corrode le métal par acidité ou abiotique [35-37].

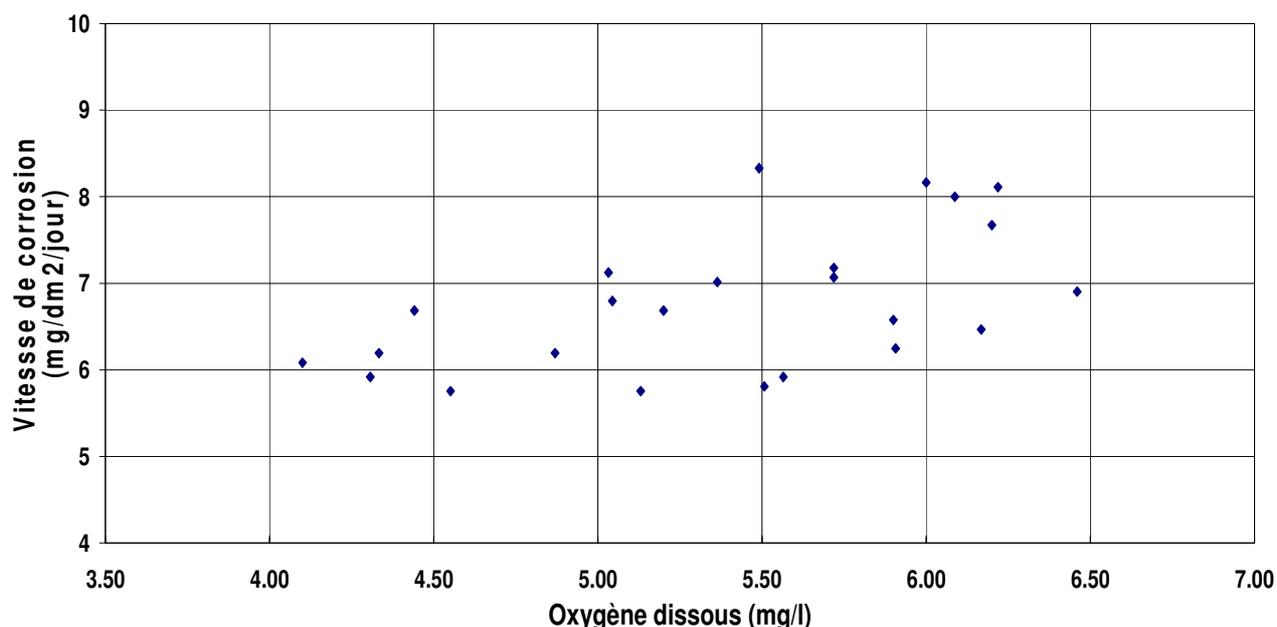


Figure V-15 : Influence de la concentration en oxygène dissous dans l'eau de refroidissement sur la corrosion de l'acier au carbone à la température moyenne de 35°C.

V. 3.2.3.6. Effet de l'inhibiteur sur le fer total dans le circuit

Dans beaucoup de cas, le niveau de corrosion est estimé en mesurant la concentration des ions ferreux, qui sont déterminés à partir du dosage du fer total (fer dissout et en suspension dans l'eau de refroidissement) [38].

La figure V-16 montre la variation de la concentration en fer total (mg Fe/L) en fonction du temps. Elle nous permet d'estimer l'efficacité de l'inhibiteur (la polyaniline dispersée). On remarque d'après la figure V-16 que la concentration en fer total dans l'eau de refroidissement diminue en fonction du temps et cela après l'ajout d'inhibiteur. C'est l'ajout de la concentration de 100 ppm en inhibiteur qui nous a permis d'obtenir la concentration en

fer total la plus faible qui correspond à 0,1 mg Fe/L. cette concentration reste valable après un mois d'inhibiteur de l'utilisation de la polyaniline en dispersion.

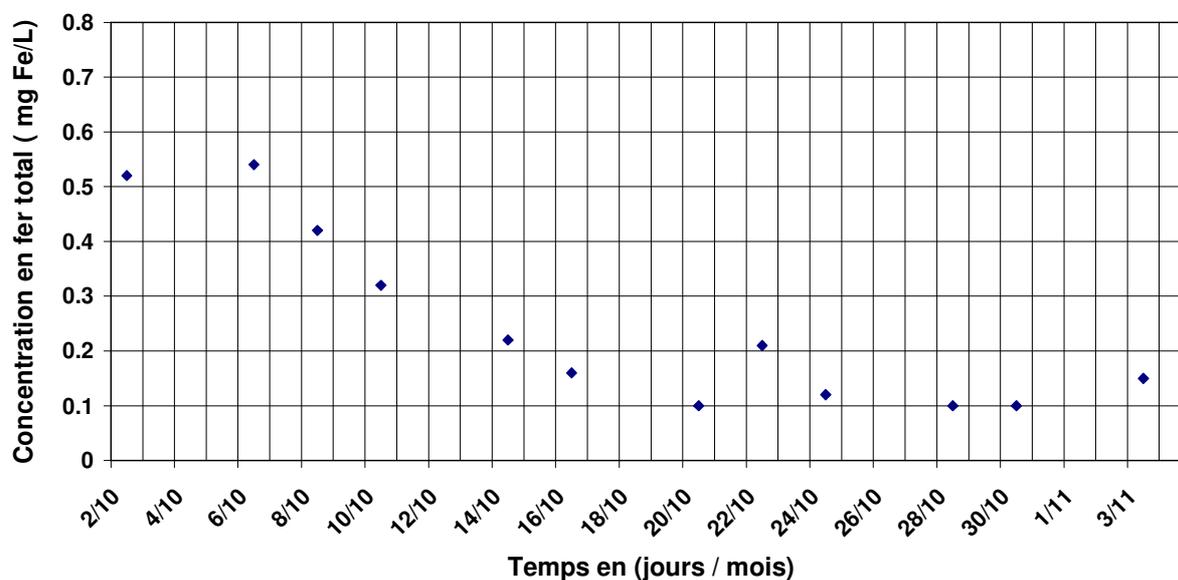


Figure V-16 : Concentration en fer total en fonction du temps.

V. 3.2.4. Mesure expérimentale de la perte de masse du circuit de refroidissement

La figure V-17 illustre la variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone, calculée à partir de la perte de masse métallique des coupons de fer en utilisant l'équation (II.7) qui relie le processus de la perte de masse à la vitesse de corrosion.

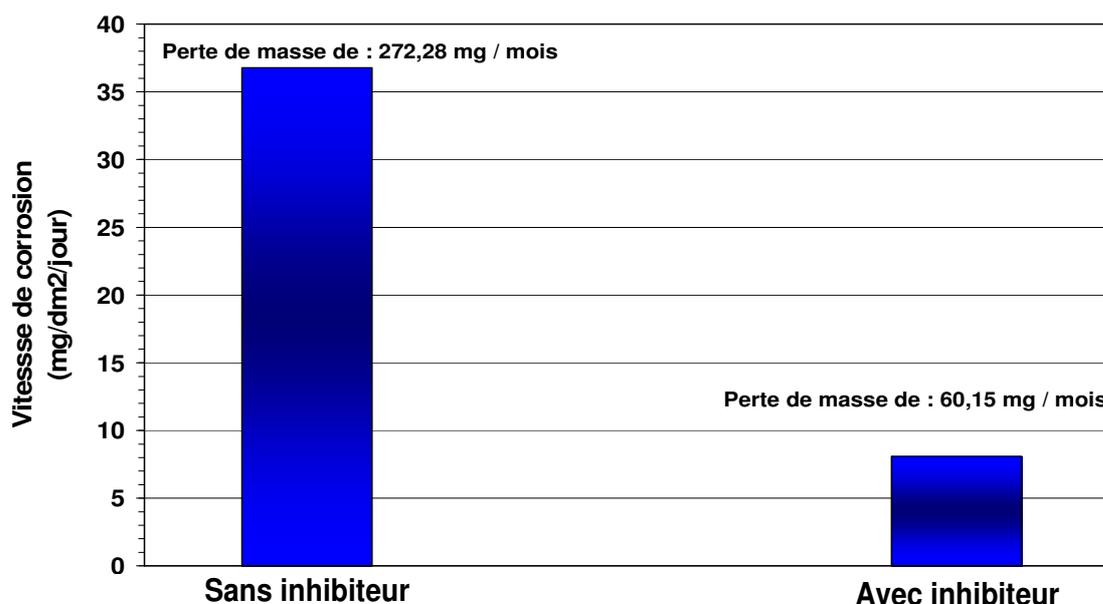


Figure V-17 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone, immergé dans l'eau de refroidissement sans et avec la présence de l'inhibiteur de corrosion pour une durée de 01 mois.

A partir du circuit de refroidissement on a réalisé un bilan massique du fer total dans l'eau de circuit avec et sans inhibiteur et cela pendant une période d'un mois de fonctionnement.

Les résultats obtenus indiquent que la vitesse de corrosion a été réduite à des valeurs négligeables dans de l'eau de circuit de refroidissement contenant l'inhibiteur (la polyaniline dispersée à 100 ppm).

L'efficacité de la polyaniline en dispersion contre la corrosion de l'acier en carbone est calculée comme suit:

$$IE (\%) = 100 \times \frac{(m - m_{\text{inhib}})}{m} = 78 \% \quad (\text{V.9})$$

Avec m et m_{inhib} sont les valeurs de la perte de masse de l'acier après son immersion dans l'eau de refroidissement sans et avec la présence de l'inhibiteur, respectivement. L'inhibiteur a montré une performance de protection de l'acier au carbone contre la corrosion qui de l'ordre de 78 % après 01 mois d'utilisation.

V. 4. Conclusion

À partir des résultats obtenus par les deux techniques électrochimiques dans un milieu salin (NaCl 3,5 %) et par évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion au niveau du pilote test en milieu aqueux naturel, il a été possible de dégager, d'une part, l'influence de la concentration de la polyaniline en dispersion et d'autre part l'influence des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de refroidissement sur la performance de l'inhibiteur.

Les courbes de polarisation montrent que l'inhibiteur de corrosion est de type mixte, il modifie le potentiel de corrosion de l'acier au carbone (déplacement anodique d'environ 79,7 mV/ECS pour la concentration de l'inhibiteur de 50 ppm) et protège le métal par effet de passivation. Le pouvoir protecteur du film formé par l'inhibiteur augmente avec la croissance de la concentration en inhibiteur. La concentration optimale obtenue est de 100 ppm donnant une protection de 82,71 %. La spectroscopie d'impédance électrochimique nous donne des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global avec les mécanismes réactionnels mis en jeu. À une concentration de 100 ppm, l'efficacité de l'inhibiteur est de 80,76%, cette protection est obtenue à partir d'un mécanisme d'adsorption

à la surface du métal bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants de corrosion.

Une évaluation pilote de l'inhibiteur de la corrosion donnera un bon résultat en conditions réelles. Les effets de divers facteurs tels que l'alcalinité, les sels d'acides forts, température, pH, l'oxygène dissous et le fer total ont été largement étudiés. La polyaniline en dispersion est efficace pour bloquer la dissolution métallique en milieu aqueux à une concentration de 100 ppm. Elle utilise des propriétés intelligentes d'inhibition de la corrosion et capable de bloquer l'infiltration de l'électrolyte et donc, permet d'assurer une protection de 82%. Enfin, une mesure de la perte de masse montre un acceptable résultat de la dissolution de l'acier au carbone.

V. 5. Références bibliographiques

- [1] Kinlen, P.J., Silverman, D.C. & Jeffrey, C.R. (1997). Corrosion Protection using Polyaniline Coatings Formulations. *Synthetic Metals*, Vol. 85, No.1-3, , ISSN 0379- 6779, 1997.
- [2] Spinks, G. M., Dominis, A.J., Wallace, G. G. & Tallman, D. E. Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No. 2, (n.d.), pp. 85-100, ISSN 1432-8488, 2002.
- [3] Kraljic, M.; Mandic, Z.; Duic, L. J.; Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings, *Corros. Sci.*, 45, 181, 2003.
- [4] de Souza, S.; Pereira da Silva, J.E.; Córdoba de Torresi, S.I.; Temperini, M.L.A.; Torresi, R.M.; Polyaniline Based Acrylic Blends for Iron Corrosion Protection, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, B27, 2001.
- [5] Lu, W-K., Elsenbaumer, R. L., Wessling, B., Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 71, Issues 1–3, pp. 2163-2166 ,1995.
- [6] Wessling, B., Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes, *Adv. Mater.*, 6, pp. 226-228, 1994.
- [7] Viswanathan, T., Corrosion prevention of cold rolled steel using water dispersible lignosulfonic acid doped polyaniline, United States Patent 6972098, 2001.

- [8] LOVEDAY, D., PETERSON, D., RODGERS, B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. JCT Coatings Tech. pp-46-52, 2004.
<http://www.gamry.com/Home Page/JCT%20Article%201.pdf>.
- [9] Niu, L., Li, Q., Wei, F., Chen, X., Wang, H., Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum-modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation, J. Electroanalytical Chem, Volume 544, 13 , Pages 121-128, 2003.
- [10] Croissant, M. J., Napporn, T., Léger, J. M., Lamy, C. , Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes, Electrochimica Acta, Volume 43, Issues 16–17, Pages 2447-2457, 1998.
- [11] Shreepathi, S., Hoang, H.V., and Holze, R., Corrosion Protection Performance and Spectroscopic Investigations of Soluble Conducting Polyaniline-Dodecylbenzenesulfonate Synthesized via Inverse Emulsion Procedure, Journal of The Electrochemical Society. - 154 (2) C67 - C73, 2007.
- [12] Schweinsberg, M., Mayer, B., and Hater, W., Evaluation of Corrosion Inhibitors for Cooling Water by Physico-Chemical Methods, the european corrosion congress, Germany, 1999.
- [13] Taseva V., Novakova A. et Moscow M., Corrosion processes and control in recirculating colling water systems in refinery and petrochemical industry. Eurocorr '99, 30 August-2 September, The European Corrosion Congres, Eurogress Aachen, Germany, 1999.
- [14] Talbot, R.E. Downward, B.L. and Fowler, P.R. A New, Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Cooling Water Systems. Eurocorr '99, 30 August-2 September, The European Corrosion Congres, Eurogress Aachen, Germany ,1999.
- [15] FRANK N.K,. The NALCO Water Handbook, Second Edition, Chapter 20 Corrosion Control, pp. 20.15, 20.21-26, 1988.
- [16] Taseva, V. , Dobrevsky, A., Nenov, V., Dimitrova, N., Bonev, B., Grudeva, V., et Novakova, A., Corrosion processes and control in recirculating colling water systems in refinery and petrochemical industry, the european corrosion congress, Germany, 1999.

- [17] Revie, R.W., et Uhlig, H.H., Corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering, 4 th edition, John Wiley & Sons, Inc., publication, 2008.
- [18] Jaubert, L. , Thèse de Doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques lectrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.
- [19] Lamoureux, J. J. , La corrosion des conduites d'aqueduc. Journée d'études sur la corrosion dans les conduites d'aqueduc. Association québécoise des techniques de l'eau, 1981.
- [20] Cordonnier, J. , Protection des réseaux de distribution par les inhibiteurs de corrosion. Choix et optimisation. Techniques et sciences municipales /eau 92, pp.75-82, 1997.
- [21] Ripp, K. M. , (1991). Causes and cures of distribution system corrosion. Opflorv 17 (5)
- [22] Grise, B. J.; Saldanha, E. I., Effects of Oxygen, Temperature and Salinity On Carbon Steel Corrosion in Aqueous Solutions; Model Predictions versus Laboratory Results, CORROSION, New Orleans LA, NACE International, 2008.
- [23] Laveissiere, B .; Thèse de Doctorat, Contribution à l'étude de la corrosion du fer en milieu chlorure, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 1987.
- [24] Boumersbach, P.; Dumont, C.; Millet, J.P.; "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
- [25] Gouda, V.K., Khedr, M.G.A., Shams El Din, A.M., Role of anions in the corrosion and corrosion-inhibition of zinc in aqueous solutions, Corrosion Science, Volume 7, Issue 4, Pages 221-230, 1967.
- [26] Mabuchi, K., Horn, Y., Takahashi, H., and Nagayama, M., Effect of Temperature and Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in High-Temperature Water, CORROSION, Vol. 47, No. 7, pp. 500-508, NACE International,1991
- [27] GABRIELLI, C. , Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.
- [28] Hoar, T.P., Hurlen, T., Proceedings of the VIII Meeting CITCE, Madrid, 1956, Butterworths, London, p.445, 55, 1959.

- [29] Marcus, J. Oudar, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1995.
- [30] Kane, R.D., Srinivasan, S., "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996, [http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)
- [31] LORBEER, P., J.LORENZ, W., The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen, *Electrochemica Acta*, Vol 25, pp 375-381, 1980.
- [32] Song, F.M., Kirk, D.W., Graydon, J.W., and Cormack, D.E., CO₂ Corrosion of Bare Steel under an Aqueous Boundary Layer with Oxygen, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(11), B479-B486, 2002.
- [33] Song, F.M., Kirk, D. W., Graydon, J. W., Cormack, D.E., *Corrosion* 60, 845 (2004). CO₂ Corrosion of Bare Steel under an Aqueous Boundary Layer with Oxygen and Cathodic Protection, *Corrosion* 60(9), pp. 845-851,2004.
- [34] MAKOTO, K., and SHIGETOSHI,K., Effects of Dissolved Oxygen and Flow Velocity on Corrosion of Copper and Carbon Steel in Flowing Water, *Journal of Japan Research Institute for Advanced Copper-Base Materials and Technologies*, Vol 41, pp. 167-170(2002)
- [35] Marchal, R. , Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 54, No. 5, pp. 649-659, 1999.
- [36] Chantreau, J. , (1980) Corrosion bactérienne. *Technique et documentation*, 151-170.
- [37] Gounot, A.M. , Gaboriau-Soubriet, C. , et Quiioc, B. , Biocorrosion dans les eaux douces. *Matériaux et techniques*, 49-54, (1990)
- [38] JEPSON, W.P., KANG, C., Modeling CO₂ Corrosion in hilly terrain pipelines. CC Technologies, *Corrosion 2004*, Paper n° 04352, Nace International, Houston, TX, 2004.
- [39] Franquin, J., "Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière", *Publications de l'institut français du pétrole* 1972.
- [40] Geiger G. E., Improve corrosion and deposition control in alkaline cooling water systems *Hydrocarbon processing*, pp. 93-98, 1996.
- [41] Michael R.S., Internal corrosion and deposition control. In : Raymond D L., *Water Quality and Treatment, handbook of community water supplies* , American Water Works Association, Fifth Edition, McGraw-Hill, pp.17.31-33, 1999.

- [42] Ryznar J.W., A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water. *Journal of American Water Works Association*, pp. 472-483, 1944.
- [43] Sathiyarayanan, S., Balakishnan, K., Dhawan, S.K., and Trivedi, D.C., Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly (o-methoxy – aniline), *Electrochim. Acta.*, 39 (6) pp.831-837,1994.
- [44] Oliveira, M.A.S., Moraes, J.J. & Faez, R. (2009). Impedance studies of poly(methylmethacrylate-co-acrylic acid) doped polyaniline films on aluminium alloy. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 65, No. 3, pp. 348–356, 2009.
- [45] Santos, J. R.; Jr, L. H. C. Mattoso et Motheo, A. J.; Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Nos 34, pp. 309-313. 1998
- [46] Berné, F. ; et Cordonnier, J. ; *Traitement des eaux*, Publications de l'institut français du pétrole Editions technique, Paris 1991.
- [47] Zhong, L., Zhu, H. , Hu, J., Xiao, S., Gan, F., A passivation mechanism of doped polyaniline on 410 stainless steel in deaerated H₂SO₄ solution,*Electrochimica Acta* 51 (2006) 5494–5501.
- [48] Dominis, A.J., Geoffrey .M., Spinks and Gordon .G., Wallace, Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel, *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 43–49.
- [49] Fenelon, A.M., and Breslin, C.B., Polyaniline-coated iron: studies on the dissolution and electrochemical activity as a function of pH, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 264– 270.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a pour objectif de disperser la polyaniline par un émulsifiant non ionique, afin de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion, destiné à protéger les circuits de refroidissement en acier au carbone en milieu aqueux.

Dans un premier temps, la polyaniline a été synthétisée par voie chimique, ensuite on a procédé à sa caractérisation par différentes techniques spectrales (UV –visible, infrarouge et RMN). La morphologie de la polyaniline a été visualisée par microscope électronique en transmission qui montre que la taille des particules est de l'ordre de 100 nm. En plus, la chromatographie sur gel perméable a été utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne de la polyaniline qui est de l'ordre de ($7 \cdot 10^4$ g/mol) avec un rendement de réaction d'environ 92% et un indice de polymolécularité égale à ($I_p=1,79$). La stabilité thermique est étudiée par analyse thermogravimétrique réalisée sous atmosphère d'azote qui montre que la polyaniline est stable jusqu'à la température de 400°C.

IL est généralement admis qu'indépendamment de la méthode de synthèse employée la polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants aqueux usuels mais, elle est légèrement soluble dans les solvants organiques comme la pyridine, le DMF et soluble dans le NMP, le DMSO et le THF. La polyaniline est légèrement soluble dans des solutions acides très concentrées. Le dopage de la polyaniline permet de faire apparaître des charges électriques sur les chaînes ce qui permet de résoudre la solubilité de la polyaniline et de ce fait son utilisation dans différents milieux.

Notre intérêt dans cette thèse s'est porté particulièrement à la dispersion de la polyaniline grâce à l'utilisation d'émulsifiant non ionique spécifique qui offre une nouvelle possibilité pour dissoudre complètement la polyaniline en phase aqueuse. Une étude des conditions expérimentales a été réalisée afin d'obtenir la vitesse d'agitation optimale de 1500 rpm pour avoir une bonne dispersion de la polyaniline ayant une conductivité maximale de 22,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à la température de 22°C en présence d'alcool stéarylique éthoxylé de masse moléculaire égale à (1062 g/mol) à l'aide d'une balance hydrophile-lipophile (HLB) de l'ordre de 15,26.

La conductivité électrique est employée afin d'obtenir la concentration micellaire critique du système. L'effet de quelques paramètres physico-chimiques tels que

(température et pH) montre que l'émulsion est stable jusqu'à une température de 95°C et un intervalle de pH compris entre 2 et 10. Le test de vieillissement montre que l'émulsion reste toujours stable pour une durée de deux mois.

L'étude du pouvoir protecteur a été réalisée en premier lieu par deux différentes techniques électrochimiques en milieu salin (NaCl 3,5 %), ensuite en présence d'un inhibiteur. Ce dernier test a été réalisé dans un circuit de refroidissement pilote alimenté en eau naturelle. Les courbes de polarisation montrent que l'inhibiteur modifie le potentiel de corrosion de l'acier au carbone (déplacement anodique d'environ 79,7 mV/ECS) et ainsi protège le métal par passivation. La polyaniline en dispersion agit par un mécanisme d'adsorption sur le métal entraînant une protection mixte. La présence de l'inhibiteur diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Le pouvoir protecteur du film formé par l'inhibiteur augmente avec la croissance de la concentration d'inhibiteur. La concentration optimale de 100 ppm permet de maintenir une protection avec une efficacité de 82,71 %. La spectroscopie d'impédance électrochimique nous renseigne sur les étapes élémentaires à savoir le processus électrochimique global ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Une évaluation dans un pilote test de l'inhibiteur de la corrosion a donné des résultats satisfaisants dans les conditions réelles. L'ensemble des résultats obtenus montre que l'influence de l'inhibiteur de corrosion dans l'eau du circuit de refroidissement réelle en présence de différents facteurs tels que l'alcalinité, les sels d'acide forts, température, pH, l'oxygène dissous et le fer total a été largement étudiée.

En perspective, nous allons étudier le mélange de la polyaniline en dispersion avec le polyacrylique à faible poids moléculaire. Ce dernier est connu dans certaines études académiques comme inhibiteur d'entartrage afin de maintenir les sels en solution. L'objectif de cette étude est d'élargir l'effet du mélange de polymères comme un inhibiteur de corrosion et de précipitation des sels minéraux. D'autres tests complémentaires ont été réalisés sur ce mélange de polymères pour mettre en évidence son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion à l'acier au carbone et inhibiteur d'entartrage.