



HAL
open science

Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux

The Anh Phan

► **To cite this version:**

The Anh Phan. Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux. Polymères. Université de Toulon, 2014. Français. NNT : 2014TOUL0021 . tel-01423901

HAL Id: tel-01423901

<https://theses.hal.science/tel-01423901>

Submitted on 1 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE

**Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin
(E.A.4323)**

THÈSE

présentée par :

The Anh PHAN

soutenue le : **12 Décembre 2014**
pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

**Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires :
application à la protection des métaux**

THÈSE dirigée par :

M. PERRIN François-Xavier	Professeur, Université du Sud Toulon-Var
M. NGUYEN Dinh Lam	Professeur, Université de Danang

JURY :

Mme. Gisèle BOITEUX <i>Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon I</i>	Rapporteur
Mme. Stéphanie REYNAUD <i>Chargée de Recherche CNRS / HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	Rapporteur
Mme. Marie-Pierre GIGANDET <i>Maître de Conférences, Université de Franche-Comté, Besançon</i>	Examineur
M. Dinh Lam NGUYEN <i>Professeur, Laboratoire Pétrochimie, Ecole Polytechnique, Université de Danang</i>	Co-directeur de Thèse
M. François-Xavier PERRIN <i>Professeur, Laboratoire MAPIEM, EA4323, Université du Sud Toulon-Var</i>	Directeur de Thèse

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de quatre années de doctorat qui se sont déroulées au sein du laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), à l'Université du Sud Toulon-Var en collaboration avec la Faculté de Chimie de l'Ecole Polytechnique, Université de Da-Nang (Viet-Nam) avec l'aide financière de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF).

J'adresse tout d'abord mes plus respectueux remerciements à Monsieur le Professeur André MARGAILLAN pour m'avoir accueillie au laboratoire MAPIEM. Sa gentillesse, ses encouragements, et son attention m'ont toujours été précieux.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur le Professeur François-Xavier PERRIN, pour m'avoir encadré tout au long de mes travaux de thèse. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, aidé au cours de ces années. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire et son aide précieuse pour la préparation administrative de la soutenance.

Je voudrais tout particulièrement remercier sincèrement Monsieur le Professeur NGUYEN Dinh Lam pour m'avoir aidé à trouver la bourse d'AUF et accepté d'être mon co-directeur de thèse. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils, ses aides et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

Je suis très honoré à adresser mes salutations respectueuses à Mme. Gisèle BOITEUX, Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon I et à Mme. Stéphanie REYNAUD, Chargée de Recherche CNRS / HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour, qui ont accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie vivement Mme. Marie-Pierre GIGANDET, Maître de Conférences, Université de Franche-Comté, Besançon, pour le grand honneur qu'elle me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie chaleureusement Madame Sylvie VILLAIN pour ses conseils ainsi que pour les mesures à Diffraction de rayon X. Je souhaite également remercier Monsieur Philippe FERRANDIS pour les mesures en conductivité et Monsieur Christophe LE POUPON pour les analyses en spectrométrie d'absorption atomique.

Je souhaite adresser un grand merci à tous les membres du laboratoire MAPIEM avec qui il m'a été très agréable de travailler, de discuter et de partager les moments de détente. Je voudrais remercier tout particulièrement Mesdames Brigitte GEDOUX et Brigitte TANGUY pour leur gentillesse et leur dévouement tout au long de ces années. J'ajouterai mes remerciements particuliers aux filles déjà quittées du labo MAPIEM : Sandra, Lydia, Claire,

Charlène, Nadia, Zomalala et Mercedes pour leur gentillesse et leur disponibilité durant ces années. Un grand merci à mes amis : Hy, Hang, Linh, Binh, Hoang, Hoi, Giang, Son, Trung, Viet ... qui m'ont aidé beaucoup de trouver des articles très précieuses et dans la vie quotidienne et m'ont donné des moments amicaux et très agréables pendant tout le temps où j'ai été séparé de ma famille.

Je remercie aussi les membres du SIM notamment Julie, Céline et Amélie pour ses aides dévouées des manips en Brouillard Salin et Jean-Michel pour ses conseils sur les analyses thermiques et la RMN.

J'adresse enfin mes sincères remerciements à tous mes collègues de la Faculté Chimie de l'Ecole Polytechnique, Université de Da-Nang de m'avoir stimulé et créé des conditions favorables tout au long de ma thèse.

En préambule de ce manuscrit, j'aimerais remercier mes parents, mes beaux-parents et mes deux enfants qui m'ont toujours soutenue et qui ont ainsi largement contribué à la réussite de ce travail et en particulier, ma femme pour sa patience et son encouragement permanent.

La Garde, Novembre 2014

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

➤ Composés chimiques

APS	Peroxodisulfate d'ammonium
CDCl ₃	Chlorofome deutéré
DcPA	Acide décylphosphonique
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
PANI	Polyaniline
PVB	Polyvinyle de butyral
PVC	Poly(chlorure de vinyle)

➤ Techniques de caractérisation

ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Thermogravimétrie
ATR	Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflexion)
BS	Brouillard salin
DDL	Diffusion Dynamique de la Lumière
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)
EDS	Analyse Dispersive en Énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMN-13C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
RMN-1H	Résonance magnétique nucléaire du proton
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique

➤ Autres abréviations

PANI-DcPA	Polyaniline dopée par l'acide décylphosphonique
PANI-EB	Forme base de la polyaniline
PANI-MD	Polyaniline préparée en milieu micellaire direct
PANI-MI	Polyaniline préparée en milieu micellaire inverse
PANI-ES	Forme sel de la polyaniline
PANI-HCl	Polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique
Peinture MD	Peinture pigmentée par la PANI-MD

Peinture MI	Peinture pigmentée par la PANI-MI
Peinture PVB	Peinture sans pigment

➤ **Symboles**

C	Capacité
C_{dc}	Capacité de la double couche au contact du métal
$C_o(d/s)$	Correction supplémentaire
C_p	Capacité de la peinture
d	Diamètre
d_{hkl}	Distance entre deux plans réticulaires de la famille des plans d'indices de Miller
e	Épaisseur
f	Fréquence
G	Facteur de correction
I	Courant
L	Inductance
Q	Élément à Phase Constante (CPE)
R	Résistance
R_p	Résistance des pores du revêtement
R_{sol}	Résistance de la solution
R_{tc}	Résistance de transfert de charge à l'interface métal/électrolyte
s	Écartement moyen des contacts
T_g	Température de transition vitreuse
V	Tension
W	Impédance de Warburg
X	Rapport molaire d'APS/Aniline
Y	Rapport molaire de DcPA/Aniline
Z	Module d'impédance
ϵ	Constante diélectrique
ϕ	Déphasage
λ	Longuer d'onde
μ	Viscosité dynamique
ν	Viscosité cinématique
σ	Conductivité
τ	Temps de la période d'induction
ω	Pulsation

SOMMAIRE

CONTEXTE SCIENTIFIQUE	1
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1.1. Généralités sur les polymères conducteurs	6
1.1.1. Structure électronique à l'état non dopé	7
1.1.2. Dopage des polymères π -conjugués	10
1.1.3. Problématique de mise en forme des polymères conducteurs.....	14
1.2. Polyaniline.....	18
1.2.1. Introduction	18
1.2.2. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique	19
1.2.3. Mécanisme de polymérisation	22
1.2.4. Facteurs influençant la conductivité électrique de la polyaniline.....	24
1.2.5. Applications de la polyaniline	25
1.2.6. Mode d'action de la polyaniline vis-à-vis de la corrosion des métaux	29
1.3. Références	32
CHAPITRE 2: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	47
2.1. Produits chimiques	49
2.2. Synthèse et caractérisation de l'acide décylophosphonique	49
2.2.1. Synthèse du décylophosphonate de diéthyle	51
2.2.2. Synthèse de l'acide décylophosphonique	52
2.2.3. Caractérisation de l'acide décylophosphonique	53
2.2.3.1. Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	53
2.2.3.2. Propriétés thermiques	54
2.2.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	56
2.3. Synthèse et caractérisation de la polyaniline.....	58
2.3.1. Synthèse de polyaniline émeraude sel de référence (PANI-HCl).....	58
2.3.2. Synthèse de polyaniline émeraude base de référence (PANI-EB).....	59

2.3.3. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire direct (MD).....	59
2.3.4. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire inverse (MI).....	60
2.3.5. Techniques de caractérisation de la PANI.....	60
2.3.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	60
2.3.5.2. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL).....	62
2.3.5.3. Analyse thermogravimétrique.....	62
2.3.5.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	63
2.3.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
2.3.5.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
2.3.5.7. Conductivité par la méthode quatre pointes.....	63
2.3.5.8. Viscosité.....	65
2.3.5.9. Solubilité.....	67
2.4. Evaluation des performances anticorrosives de la PANI.....	67
2.4.1. Formation des peintures.....	67
2.4.1.1. Préparation du substrat.....	67
2.4.2. Propriétés de protection des revêtements.....	74
2.4.2.1. Vieillissement en enceinte brouillard salin.....	74
2.4.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	76
2.4.2.3. Détermination de la concentration de fer par spectrométrie d'absorption atomique.....	79
2.5. Références.....	80
CHAPITRE 3: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DISPERSIONS COLLOÏDALES DE POLYANILINE PRÉPARÉES EN MILIEU MICELLAIRE EAU-ACIDE DÉCYLPHOSPHONIQUE.....	83
3.1. Introduction.....	84
3.2. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction.....	85
3.3. Caractérisation de la suspension colloïdale.....	92
3.4. Caractérisation de la polyaniline précipitée.....	97

3.4.1. Rendement de la réaction et conductivité électrique	97
3.4.2. Viscosité intrinsèque.....	98
3.4.3. Spectres IRTF	99
3.4.4. Analyse élémentaire	103
3.4.5. Stabilité thermique.....	104
3.4.6. Morphologie	105
3.5. Conclusion.....	108
3.6. Références	109
CHAPITRE 4: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DISPERSIONS DE POLYANILINE EN MILIEU MICELLAIRE INVERSE	113
4.1. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction	114
4.2. Caractérisation de la polyaniline précipitée	124
4.2.1. Morphologie	124
4.2.2. Rendement de la réaction et conductivité électrique	126
4.2.3. Viscosité intrinsèque.....	128
4.2.4. Spectres IRTF	129
4.2.5. Analyse élémentaire	132
4.2.6. Stabilité thermique.....	134
4.2.7. Diffraction des rayons X.....	136
4.2.8. Solubilité.....	137
4.3. Conclusion.....	138
4.4. Références	139
CHAPITRE 5: ÉVALUER L'EFFICACITÉ ANTICORROSIVE DES POYANILINES PRÉPARÉES DANS LES MILIEUS MICELLAIRE	143
5.1. Introduction	144
5.2. Influence du taux de pigment polyaniline	145
5.2.1. Tenue au brouillard salin	145
5.2.2. Etude électrochimique	151

5.2.2.1. Effet barrière	151
5.2.2.2. Évolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence ($ Z _{0.02\text{Hz}}$)	154
5.2.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	156
5.3. Influence du taux de dopage DcPA	158
5.3.1. Tenue au brouillard salin	158
5.3.2. Etude électrochimique	160
5.3.2.1. Effet barrière : suivi de la capacité	160
5.3.2.2. Evolution des spectres d'impédance.....	162
5.3.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	164
5.3.2.4. Observations visuelles	166
5.4. Influence de la nature de l'ion dopant	168
5.4.1. Tenue au brouillard salin	168
5.4.2. Etude électrochimique	169
5.4.2.1. Effet barrière	169
5.4.2.2. Analyse des diagrammes de SIE.....	170
5.4.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	182
5.4.2.4. Observations visuelles	182
5.5. Mécanisme de protection anticorrosion de la PANI dopée DcPA	184
5.6. Conclusion.....	187
5.7. Références	188
5.8. Annexe	191
CONCLUSION GÉNÉRALE	195

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 - Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée	7
Tableau 1.2 - Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.....	10
Tableau 1.3 - Applications principales de la polyaniline et propriétés spécifiques associées .	28

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 - Bandes d'absorption IR des fonctions chimiques de l'acide décylophosphonique.	57
Tableau 2.2 - Caractéristiques du PVB	68
Tableau 2.3 - Bandes d'absorption IR du PVB	69
Tableau 2.4 - Composition des formulations pour les revêtements PVB-PANI.....	70

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 - Composition des différents milieux réactionnels testés.....	84
Tableau 3.2 - Rapport molaire DcPA/Aniline et APS/Aniline, Rendement, Période d'induction, Viscosité intrinsèque et Conductivité de la PANI dopée DcPA	97
Tableau 3.3 - Composition élémentaire des PANIs (% at.)	103
Tableau 3.4 - Solubilité (mg/mL) de la PANI dopée HCl et des PANIs dopées DcPA dans des solvants organiques communs.....	107

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 - Composition des différents milieux réactionnels testés.....	114
Tableau 4.2 - Rapport molaire DcPA/Aniline et APS/Aniline, Rendement, Période d'induction, Viscosité intrinsèque, Conductivité	127
Tableau 4.3 - Composition élémentaire des PANIs a	132
Tableau 4.4 - Paramètres de stabilité thermique de la PANI dopée DcPA : Températures correspondant à 10% de perte, T10 et température correspondant à 50% de perte, T50 déterminées à partir des thermogrammes ATG.....	135

Tableau 4.5- Solubilité (mg/mL) de la PANI dopée HCl et des PANIs dopées DcPA dans des solvants organiques communs..... 137

CHAPITRE 5

Tableau 5.1- Degré d'enrouillement en fonction du temps d'exposition au BS..... 145

Tableau 5.2- Paramètres de rugosité Rz et Ra des différents films PVB-PANI..... 148

Tableau 5.3- Aire délaminée autour de la zone scarifiée après 360 heures d'essai BS..... 149

Tableau 5.4- Degré d'enrouillement en fonction du temps d'exposition au BS..... 168

Tableau 5.5- Bandes d'absorption IRTF des produits de corrosion de la zone scarifiée..... 185

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1- Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués	8
Figure 1.2 - Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants	9
Figure 1.3 - Dopage du trans-polyacétylène : création de solitons	12
Figure 1.4- Porteur de charge polaron dans le polythiophène.....	13
Figure 1.5 - Création de 2 polarons (a) et de bipolaron (b) sur la chaîne de polythiophène. ...	14
Figure 1.6- Stratégies de mise en œuvre de revêtements à base de PCI	17
Figure 1.7- Structure de la polyaniline.....	18
Figure 1.8- Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline	19
Figure 1.9- L'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu acide donne la forme émeraldine de la PANI. La pernigraniline protonée est un intermédiaire, l'acide sulfurique et le sulfate d'ammonium sont les sous-produits.	21
Figure 1.10- Premières étapes lors de l'oxydation de l'aniline et des cations anilinium par l'APS dans l'eau	24

CHAPITRE 2

Figure 2.1 - Schéma de synthèse de l'acide décylphosphonique	49
Figure 2.2 - Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov entre le triéthyle phosphite et le bromure d'alkyle	50
Figure 2.3 - Mécanisme d'hydrolyse du décylphosphonate de diéthyle.	51
Figure 2.4 - RMN ¹ H de l'acide décylphosphonique (dans CDCl ₃).	53
Figure 2.5 - RMN ¹³ C de l'acide décylphosphonique (dans CDCl ₃)	54
Figure 2.6 - Détermination de la température de transition vitreuse T _g	55
Figure 2.7 - Thermogramme DSC de l'acide décylphosphonique.....	55
Figure 2.8- Thermogrammes ATG de l'acide décylphosphonique.	56
Figure 2.9 - Spectre IRTF de l'acide décylphosphonique (Transmission).....	57
Figure 2.10 - Oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxodisulfate d'ammonium. ...	58
Figure 2.11- Conversion de la polyaniline émeraldine sel en polyaniline émeraldine base. ...	59

Figure 2.12 - Film de PANI-HCl (vert) et conversion en PANI-EB (bleu)	61
Figure 2.13 - Schéma du montage d'une cellule quatre pointes	64
Figure 2.14 - Montage utilisé pour les mesures de conductivité continue par la méthode des quatre pointes.	64
Figure 2.15 - Nomogramme de viscosité en fonction de la température pour les liquides. Les coordonnées de l'acide sulfurique 98% (x, y) = (7, 24,8) sont issues de la réf.....	66
Figure 2.16 - Structure chimique du polyvinyle de butyral.	67
Figure 2.17 - Spectre infra rouge en mode ATR de la matrice de polyvinyle de butyral.	68
Figure 2.18 - Revêtements à base de PANI : (a) Composite PVB-PANI, (b) Couche primaire de PANI revêtue d'une finition PVB	69
Figure 2.19 - Extraction des sous-produits de l'émulsion par dialyse	72
Figure 2.20 - Spectre IRTF de l'émulsion : (a) avant dialyse, (b) après la 1ère dialyse, (c) après la 2e dialyse, (d) après la 3e dialyse, (e) DcPA, (f) ED-1,25-5.	73
Figure 2.21 - Spectre IRTF du liquide de contre dialyse après : (a) 1ère dialyse, (b) 2e dialyse, (c) 3e dialyse ; et spectres références : (d) DcPA + (NH ₄) ₂ SO ₄ , (e) DcPA.	73
Figure 2.22 - Photographie des revêtements à base de PANI : (a) monocouche PVB-PANI, (b) bicouche PANI-PVB	74
Figure 2.23 - Circuits Electriques Equivalents (CEE) d'un revêtement appliqué sur un substrat métallique : a) durées d'immersion courtes ; b) revêtement avec activité électrochimique à l'interface	77
Figure 2.24 - Diagramme de NYQUIST pour acier revêtu d'un film de peinture	77
Figure 2.25 - Schéma du dispositif expérimental de la SIE	79

CHAPITRE 3

Figure 3.1 - Image en microscopie optique des vésicules de DcPA dans l'eau.	85
Figure 3.2 - Spectres UV-vis enregistrés au cours de la polymérisation (a) et changement de la couleur du mélange réactionnel (b) des dispersions de polyaniline.....	88
Figure 3.3 - Déplacement de position de la bande de polaron vers 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation.....	89
Figure 3.4 - Changements d'absorbance de la bande de polaron autour 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation	90
Figure 3.5 - Viscosité du milieu micellaire DcPA initial en fonction du rapport molaire DcPA/Aniline.....	91

Figure 3.6- Potentiel zêta et absorbance à 430 nm de la dispersion ES-1.25-2.5 en fonction du pH (a) et couleur de la dispersion à différents pH (b).....	93
Figure 3.7- Images MEB des dispersions de PANI obtenues avec un rapport molaire DcPA/aniline de 1.5 (a) et de 5 (b).....	96
Figure 3.8- Spectres IRTF des produits obtenus après 24 h de réaction (a) sur toute la gamme de nombre d'onde et (b) entre 500 et 1700 cm ⁻¹ , avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline	101
Figure 3.9- Spectres IRTF de la PANI EB dans la région 500 - 1700 cm ⁻¹ , avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.....	102
Figure 3.10- Thermogrammes ATG du DcPA, de la PANI dopée HCl et de la PANI préparée à partir de différentes concentrations de DcPA.....	104
Figure 3.11- Diagrammes de diffraction des rayons-X du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude sel préparée à partir de différentes concentrations en DcPA.	106
Figure 3.12- Diagrammes de diffraction des rayons-X aux faibles angles du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude préparée à partir de différentes concentrations en DcPA	107

CHAPITRE 4

Figure 4.1- Image en microscopie optique des micelles inverse formées dans le système DcPA/eau/n-heptane : chloroforme.....	115
Figure 4.2- Système micelle inverse DPA –n-heptane:chloroform (2:1 v:v) –water après 24h de repos à température ambiante non perturbée (a) sans APS, (b) avec APS.....	116
Figure 4.3- Spectres UV-vis enregistrés au cours de la polymérisation en milieu micellaire inverse (a) et changement de couleur du mélange réactionnel (b).....	120
Figure 4.4 - Position de la bande polaron vers 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation.....	121
Figure 4.5- Changements d'absorbance de la bande polaron à 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation.....	122
Figure 4.6- Evolution de la taille des particules déterminée par DDL pour ES-0.5-1 en fonction du temps de réaction	123
Figure 4.7- Images MEB de la polyaniline obtenue en milieu micellaire inverse à partir d'un rapport molaire DcPA/aniline égal à 1 (a), 1.5 (b) et 2 (c)	126
Figure 4.8- Spectres IRTF du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude sel apres 24 h de réaction sur toute la gamme de nombre d'ondes avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.	130

Figure 4.9- Spectres IRTF de la la PANI ES et de la PANI EB dans la région 500 - 1700 cm ⁻¹ , avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.	131
Figure 4.10- Thermogrammes ATG du DcPA, de la PANI dopée HCl et de la PANI préparée à partir de différentes concentrations de DcPA.....	134
Figure 4.11- Diagrammes de diffraction des rayons-X du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraaldine sel préparée à partir de différentes concentrations en DcPA et oxydant. .	136

CHAPITRE 5

Figure 5.1- Photos après 360 heures d'exposition au BS des éprouvettes en acier revêtues de PVB (a) sans PANI, (b) avec PANI ED et (c) avec PANI EI.	147
Figure 5.2- Photos des zones scarifiées après 360 heures d'exposition au BS et après décapage du liant PVB pour les films PVB (a) sans PANI, (b) avec PANI ED et (c) avec PANI EI.....	150
Figure 5.3- Évolution de la capacité en fonction du temps d'immersion d'un film PVB, valeurs de capacité déterminées (•) à fréquence fixe (=10 kHz), ou (#) par ajustement des données SIE à un circuit électrique équivalent (CEE) RC parallèle.	151
Figure 5.4- Evolution de la capacité au cours de l'immersion dans une solution à 3.5% en NaCl pour les films PVB incorporant les pigments (a) ED-1.25-1.5 et (b) EI-0.5-0.5.....	152
Figure 5.5- Évolution de la prise en eau en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 3.5% pour les films PVB incorporant les pigments (a) ED-1.25-1.5 et (b) EI-0.5-0.5.	153
Figure 5.6- Evolution des modules $ Z _{0.02\text{Hz}}$ à basse fréquence en fonction de la durée d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% pour des substrats en acier recouvert par des films PVB à base de (a) pigments ED et (b) pigments EI.....	156
Figure 5.7- Concentration en fer soluble après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% des films PVB à base de (a) pigments ED et (b) pigments EI.	157
Figure 5.8- Photos des substrats en acier revêtus d'un film de PVB (a) contenant 2% de PANI ED ou déposé sur une couche mince de PANI ED et (b) d'un film PVB contenant 2% de PANI EI.....	159
Figure 5.9- Degré d'enrouillement sur une surface sans défaut des systèmes PVB PANI monocouches et bicouches après 360 heures d'exposition au BS. Les grades de rouille 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 et 1, correspondent à des pourcentages de surface rouillée de 0 ;0.03; 0.1; 0.3; 1; 3; 10 ; 16; 33 et 50 %.	160

Figure 5.10- Évolution de la prise en eau en fonction du temps d’immersion pour les films à base de (a) PANI ED, et (b) PANI EI.	161
Figure 5.11- Diagrammes de Bode des échantillons à base de PANI ED après 1 heure (a) et 10 jours (b) d’immersion dans la solution NaCl 3.5%.	162
Figure 5.12- Diagrammes de Bode des échantillons à base de PANI EI après: 1 heure (a) et 10 jours (b) d’immersion dans la solution NaCl 3,5%.	163
Figure 5.13- Evolution des modules $ Z _{0.02\text{Hz}}$ à basse fréquence en fonction de la durée d’immersion dans une solution de NaCl 3,5% pour des substrats en acier recouvert par des films à base de (a) PANI ED, (b) PANI EI.	164
Figure 5.14- Concentration en fer soluble après 10 jours d’immersion dans la solution NaCl 3,5% des films à base de (a) PANI ED et (b) PANI EI.	165
Figure 5.15- Observations visuelles des films à base de PANI ED après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d’immersion dans une solution NaCl 3,5%.	167
Figure 5.16- Observations visuelles des films PVB contenant 2% de PANI EI, après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d’immersion dans une solution NaCl 3,5%.	167
Figure 5.17- Photos des films PVB contenant 2% de polyaniline PANI-EB, PANI-HCl, EI-0.5-2 et ED-1.25-5 après 360 heures de test au BS.	169
Figure 5.18- Évolution de la prise en eau des films PVB pigmentés avec 2% de PANI-EB, PANI-HCl, EI-0.5-2 et ED-1.25-5 au cours de l’immersion dans une solution aqueuse NaCl 3.5%.	169
La figure 5.19- Diagrammes de Bode (a) et de Nyquist (b) sur acier revêtu d’un film PVB après différentes durées d’immersion dans une solution NaCl 3.5%.	171
Figure 5.20- Diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents dans les premiers instants d’immersion (a) et après des durées plus longues d’immersion (b)	172
La figure 5.21- Diagrammes de Bode pour les films PVB pigmentés avec 2% de (a) PANI-EB, (b) PANI-HCl, (c) EI-0,5-2, (d) ED-1,25-5 après différentes durées d’immersion dans une solution NaCl 3.5%.	173
Figure 5.22- Diagrammes de Bode pour les films PVB pigmentés avec 2% de (a) PANI-EB, (b) PANI-HCl, (c) EI-0,5-2, (d) ED-1,25-5 après différentes durées d’immersion dans une solution NaCl 3.5%. Les diagrammes d’impédance des films PVB pigmentés avec la polyaniline ont été modélisés avec le même circuit électrique équivalent que le film PVB non pigmenté.	175

Figure 5.23- Evolution de $ Z _{0.02\text{Hz}}$ en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% pour des substrats en acier recouverts par un film PVB non pigmenté (a) ou pigmenté avec 2% de PANI-EB (b), PANI-HCl (c), ED-1,25-5(d) et EI-0,5-2 (e).....	176
Figure 5.24- Résistance des pores, R_p (a) et capacité des revêtements, C_p (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3,5%.	178
Figure 5.25- évolution de l'exposant n de l'élément de phase constante CPEP	179
Figure 5.26- Résistance de transfert de charge (R_{tc}) (a) et capacité de double couche, C_{dc} (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3,5% pour les films PVB non pigmentés et pour les films PVB pigmentés avec 2% de PANI.....	180
Figure 5.27- évolution de l'exposant n de l'élément de phase constante CPEdc.....	181
Figure 5.28- Concentration en fer soluble après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% des films PVB sans et avec 2% de polyaniline.	182
Figure 5.29- Observations visuelles des films PVB avec et sans PANI après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d'immersion dans une solution NaCl 3.5%.	183
Figure 5.30- Spectre IRTF de la zone scarifiée après exposition au BS pendant 360 h	185
Figure 5.31- Potentiel de corrosion en fonction de temps dans la solution NaCl 3.5% pour l'acier revêtu.....	186
Figure 5.32- Analyses EDS effectuées dans la zone scarifiée du film PVB et du film PVB pigmenté avec ED-1.25-5 après un vieillissement de 360 H au BS.....	186

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Depuis plus de 100 ans, les chromates sont parmi les composés chimiques les plus fréquemment utilisés dans l'industrie du traitement des métaux. Cet emploi massif s'explique en particulier par leur excellente efficacité inhibitrice des phénomènes de corrosion.

Les chromates peuvent ainsi être utilisés :

- en tant que couches de conversion chimique (seuls ou en combinaison avec d'autres composés minéraux) qui peuvent jouer le rôle de primaire d'accrochage permettant d'améliorer l'adhérence globale d'un métal peint.

- en tant que pigments inhibiteurs et donc, dans ce cas, intégrés dans la formulation de couches primaires de peintures anticorrosion.

Au cours des années 80, le caractère hautement toxique et cancérigène des chromates a été reconnu et révélé dans de nombreux articles scientifiques.

Depuis cette même période, les exigences environnementales se font de plus en plus pressantes pour l'industrie des peintures, comme d'ailleurs pour l'ensemble des activités industrielles. Ainsi, tout naturellement, l'utilisation des chromates est condamnée à plus ou moins long terme. De nombreuses alternatives à l'utilisation des chromates (en tant que pigment ou en tant que couche de pré-traitement) ont été proposées au cours de ces 20 dernières années : couches de conversion à base de molybdates, de sels de terre rare, de permanganates, d'oxydes de zirconium, de silanes, de titanates, de thioglycolates... Même si certaines de ces alternatives apportent un degré de protection intéressant, jusqu'à présent, aucune de ces alternatives ne permettent d'atteindre les niveaux de performance des revêtements à base de chromates. Ces dernières années, de nombreux auteurs ont exploré la possibilité d'utiliser les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) en vue de protéger les métaux contre la corrosion. Parmi les PCI étudiés, la polyaniline a fait sans conteste l'objet du plus grand nombre d'études en raison du faible coût de son monomère, de sa synthèse facile, de sa bonne stabilité à l'air ambiant, de sa conductivité élevée et son processus de dopage/dédopage par des réactions acide/base. La question relative au mode d'action de la polyaniline pour protéger les métaux contre la corrosion reste ouverte. De nombreux mécanismes de protection ont été proposés : barrière physique, adsorption, protection anodique, déplacement de l'interface électroactive... Une des difficultés à l'utilisation de la polyaniline est la difficulté à mettre en œuvre des films de polyaniline ou à disperser la polyaniline dans des matrices polymère, notamment lorsque la polyaniline se trouve sous la forme émeraude sel. Ces difficultés de mise en œuvre sont liées aux fortes interactions

interchaînes et à la rigidité du squelette polymère. Parmi les méthodes utilisées permettant de faciliter la mise en oeuvre, la formation de suspensions colloïdales de polyaniline est l'une des voies les plus intéressantes et les plus étudiées. L'objectif visé étant la protection des métaux contre la corrosion, la méthode qui consiste à préparer une suspension colloïdale de polyaniline en présence d'un stabilisant stérique polymère a été écartée en raison du caractère hydrophile du stabilisant. Nous avons donc préféré opter pour la méthode de polymérisation en milieu micellaire direct ou inverse. Plusieurs travaux ont montré que les groupements phosphonés interagissent fortement avec de nombreux oxydes métalliques, en établissant des liaisons stables M-O-P [1], [2]. La formation spontanée de monocouche d'acide phosphonique à longues chaînes alkyle à la surface de métaux a été également rapportée [3]. Par ailleurs, la polyaniline peut jouer le rôle de réservoir à anions qui peuvent faire l'objet d'un relargage intelligent lorsque un défaut se forme à la surface du métal [4]. Des propriétés d'inhibition de la corrosion du dopant de la polyaniline peuvent donc être un atout et renforcer l'efficacité de la protection du métal.

Dans cette étude nous étudierons ainsi la polymérisation de l'aniline en milieu aqueux micellaire eau-acide décylphosphonique ainsi qu'en milieu micellaire inverse acide décylphosphonique/eau/n-heptane : chloroforme (2 :1 v/v). L'acide décylphosphonique jouera le rôle de tensioactif pour permettre une polymérisation de l'aniline en milieu micellaire. Il interviendra également comme dopant de la polyaniline, susceptible de contribuer à la protection contre la corrosion lorsque le métal revêtu est exposé à un environnement agressif par son relargage contrôlé, en interagissant avec le substrat métallique pour bloquer les sites actifs du métal. Enfin, le caractère hydrophobe apporté par la chaîne alkyle de l'acide décylphosphonique est susceptible d'améliorer la compatibilité de la polyaniline avec la matière organique et donc faciliter sa dispersion dans une matrice polymère.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres.

Le premier chapitre porte sur une présentation générale des polymères conducteurs électroniques puis, plus spécifiquement sur la polyaniline, objet de cette thèse. Nous présenterons successivement quelques aspects liés à sa synthèse et au mécanisme de polymérisation, les facteurs influençant la conductivité électrique et le mode d'action de la polyaniline vis-à-vis de la protection contre la corrosion des métaux.

Le deuxième chapitre détaille les différents protocoles de synthèse de l'acide décylphosphonique et de la polyaniline ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les produits obtenus.

Le troisième chapitre présente la méthode de synthèse de la PANI en milieu micellaire eau-acide décylphosphonique en utilisant le persulfate d'ammonium (APS) comme oxydant. La cinétique de polymérisation sera en particulier étudiée par spectrométrie UV-visible puis nous décrirons les caractéristiques de la polyaniline synthétisée.

Le quatrième chapitre sera dédié à la polymérisation de l'aniline en milieu micellaire inverse. Nous suivrons la même démarche que dans le chapitre 3, en présentant le milieu de polymérisation et son évolution puis en décrivant les caractéristiques de la polyaniline synthétisée.

Enfin le cinquième chapitre présente les résultats relatifs à l'étude de l'efficacité anticorrosion des PANIs, préparées en milieu micellaire direct et en milieu micellaire inverse. Un mécanisme de protection de la polyaniline sera proposé dans ce chapitre en se basant sur les résultats des analyses électrochimiques, ainsi que sur les analyses EDS et en spectrométrie infrarouge des surfaces après exposition à un environnement agressif chloruré.

- [1] J. P. Folkers, C. B. Gorman, P. E. Laibinis, S. Buchholz, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo, "Self-Assembled Monolayers of Long-Chain Hydroxamic Acids on the Native Oxide of Metals," *Langmuir*, vol. 11, no. 3, pp. 813–824, Mar. 1995.
- [2] S. Marcinko and A. Y. Fadeev, "Hydrolytic Stability of Organic Monolayers Supported on TiO₂ and ZrO₂," *Langmuir*, vol. 20, no. 6, pp. 2270–2273, Mar. 2004.
- [3] A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán, and L. Nyikos, "Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkyl-phosphonic acid layers," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 3, pp. 804–812, Jan. 2010.
- [4] J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, and R. M. Torresi, "Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 811–822, Mar. 2005.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

1.1. Généralités sur les polymères conducteurs	6
1.1.1. Structure électronique à l'état non dopé.....	7
1.1.2. Dopage des polymères π -conjugués	10
1.1.3. Problématique de mise en forme des polymères conducteurs.....	14
1.2. Polyaniline.....	18
1.2.1. Introduction	18
1.2.2. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique.....	19
1.2.3. Mécanisme de polymérisation.....	22
1.2.4. Facteurs influençant la conductivité électrique de la polyaniline	24
1.2.5. Applications de la polyaniline.....	25
1.2.6. Mode d'action de la polyaniline vis-à-vis de la corrosion des métaux	29
1.3. Références	32

1.1. Généralités sur les polymères conducteurs

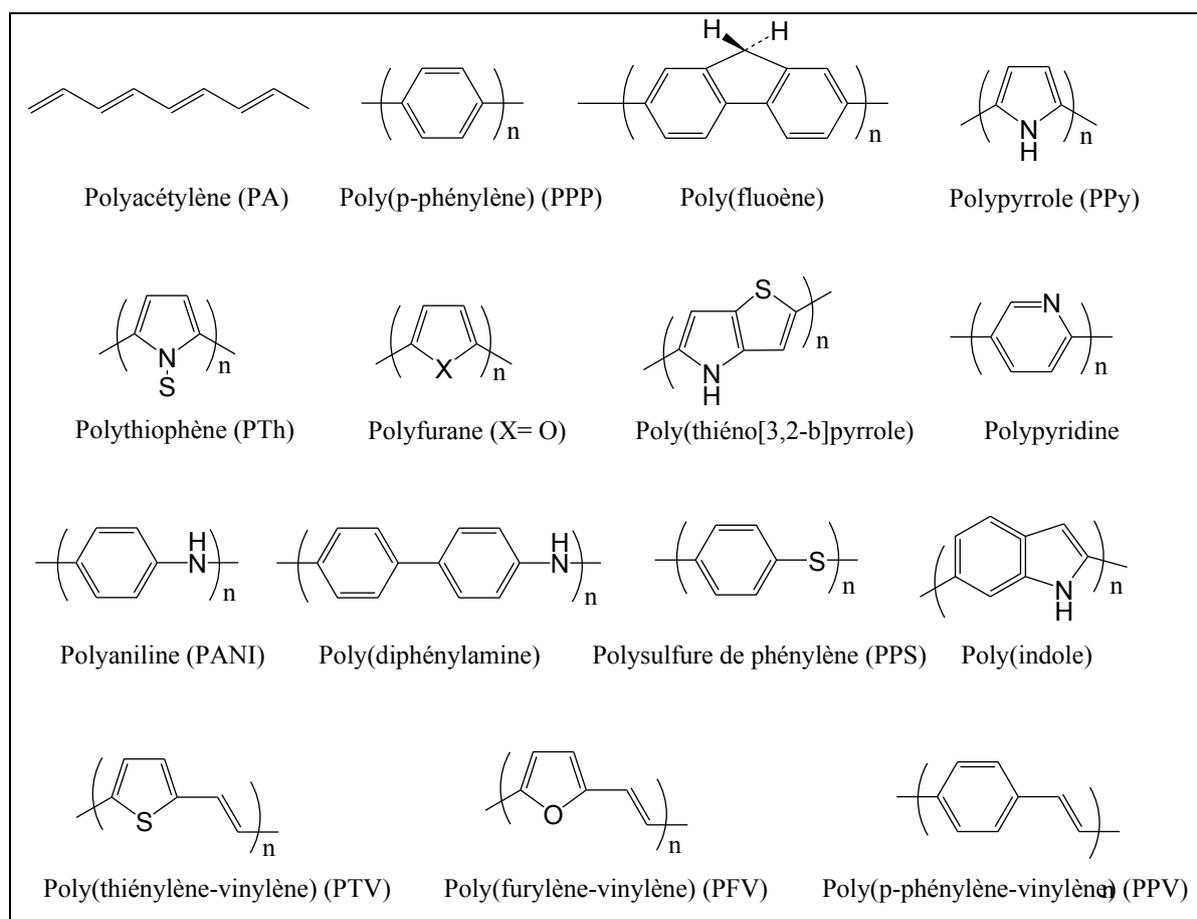
Le terme de polymère conducteur englobe à la fois des conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ions ou d'électrons [1].

Les polymères conducteurs ioniques sont généralement des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [2] et ne seront pas décrits davantage dans ce travail.

Les polymères conducteurs électroniques sont classés en 2 catégories : les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI).

Les polymères conducteurs extrinsèques sont constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone. La conduction du polymère chargé est assurée par la percolation des particules introduites. Des valeurs de conductivité, de l'ordre de 10 S/cm sont atteintes tout en préservant les propriétés mécaniques du polymère [1], [2], [3].

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... (tels que dans le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) qui participent à la délocalisation des électrons. Le Tableau 1.1 décrit la structure de PCI courants dans leur forme non dopée [4]. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

Tableau 1.1 - Structure de polymères conducteurs dans leur forme non dopée

1.1.1. Structure électronique à l'état non dopé

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [5]. Les orbitales liantes π forment une bande d'énergie appelée bande de valence, BV. Les niveaux de cette bande sont occupés par les électrons de valence. Le plus haut niveau occupé de cette bande est appelé HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital. Les orbitales antiliantes π^* forment une bande d'énergie appelée bande de conduction, BC. Le plus bas niveau de cette bande est nommé LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* . En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergie permises (Figure 1.1.). Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée couramment « gap » (Figure 1.2.). Le gap peut être décrit comme la

différence entre le potentiel d'ionisation, PI (énergie à fournir pour arracher un électron de l'HOMO) et l'affinité électronique, AE (énergie gagnée par la molécule en acceptant un électron sur la LUMO). Dans un isolant, le gap est si grand ($>5\text{eV}$) que les électrons ne peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, la valeur du gap est plus faible (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on fournit une énergie supérieure au gap (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc...), les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

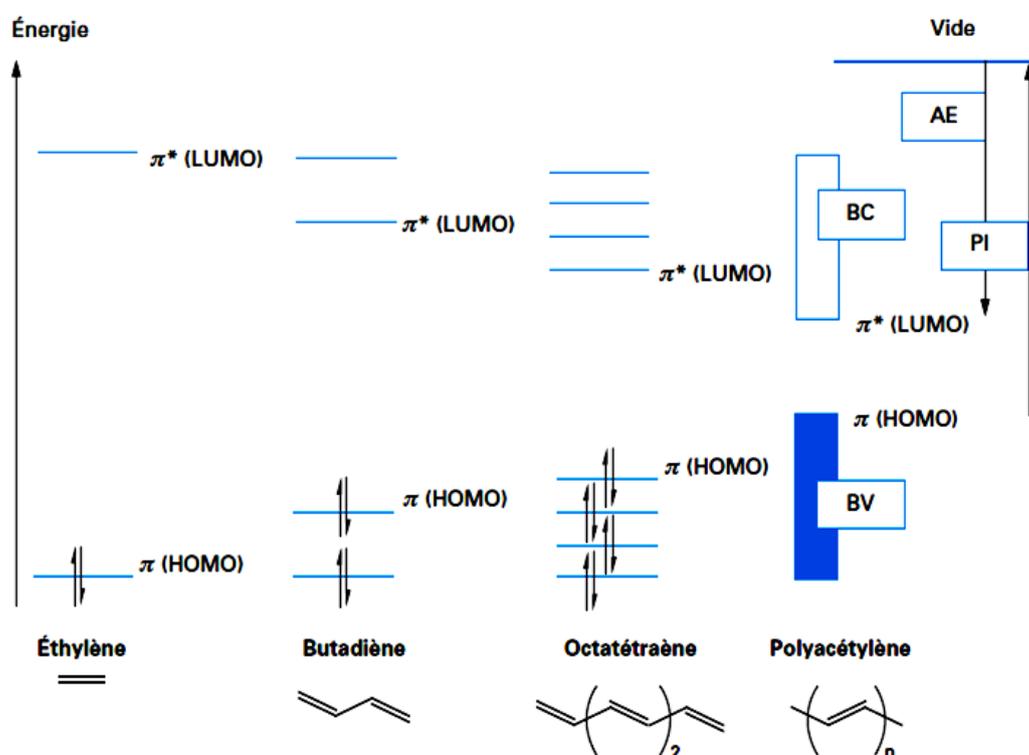


Figure 1.1- Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués [5].

A l'état neutre, la bande de valence des polymères π -conjugués est pleine et la bande de conduction est vide.

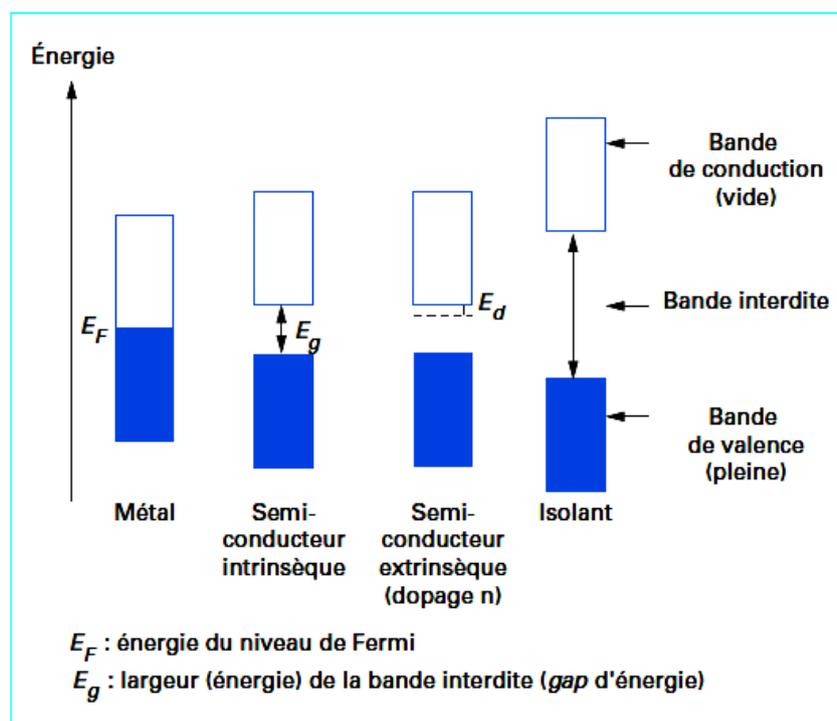


Figure 1.2 - Représentation dans le modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants [5].

Dans cette classification, la plupart des polymères conjugués non dopés se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs. Les gaps des polymères conjugués les plus étudiés sont indiqués sur le Tableau 1.2.

Les polymères conjugués peuvent être classés selon leur état fondamental en deux grandes catégories, à savoir l'état fondamental dégénéré et l'état fondamental non dégénéré.

- l'état fondamental dégénéré (cas du polyacétylène) : plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie.
- l'état fondamental non-dégénéré : il s'agit de deux configurations résonantes d'un polymère mais ayant deux énergies différentes. C'est le cas pour la forme aromatique et quinoïde du polythiophène.

Tableau 1.2 - Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Polymères conjugués	Gap, eV	Ref	Polymères conjugués	Gap, eV	Ref
Trans-polyacétylène	1.4–1.5	[6]	Poly(para-phénylène)	2.7	[7]
PANI-éméraldine base	1.4	[8][9]	Poly(p-phénylènevinylène)	2.5 – 2.7	[8]
PANI-vernigraniline	1.8 – 2.0	[8]	Polypyrrole	3.2	[10]
Polythiophène	2.0 – 2.1	[11]	PANI-leucoéméraldine base	3.8	[8][9]

1.1.2. Dopage des polymères π -conjugués

1.1.2.1. Méthodes de dopage

Le principe du dopage des semi-conducteurs inorganiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) d'électrons dans le matériau. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, on parle également de « dopage » par abus de langage. Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères relève de processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 50% (contre des parties par millions pour les semi-conducteurs inorganiques) [5].

Le dopage peut être effectué par voie chimique (réaction redox ou réactions acide-base), électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

Dans le cas du dopage photochimique, le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative, donnant ainsi naissance à une photoluminescence (cas du poly(p-phénylène vinylène), poly p-phényl phénol) ou non radiative (polyacétylène, polythiophène) [5], [12].

1.1.2.2. Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons

Dans le cas des polymères conjugués à structure dégénérée (cas du trans-polyacétylène), le défaut créé par l'injection de charges positives (oxydation) ou négatives (réduction) est appelé soliton. Le soliton est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie

et est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée (Figure 1.3). Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants. La plupart des polymères conjugués ont des structures non dégénérées à l'état fondamental.

Dans un système non dégénéré, la permutation des simples et doubles liaisons modifie l'énergie du système. Le défaut ainsi fabriqué (ion-radical) est d'extension finie. Il faut que la même phase d'alternance soit retrouvée de part et d'autre du défaut, sinon il serait trop coûteux en énergie de changer la structure de toute la chaîne. Toutefois cette déformation localisée coûte de l'énergie mécanique E_1 , qui est compensée par un gain en énergie électronique. L'ionisation provoque l'apparition de niveaux d'énergie localisés : un niveau de la bande HOMO passe dans la bande interdite, un niveau de la bande LUMO descend dans la bande interdite, conduisant à un gain en énergie ΔE . Si ΔE est supérieur à E_1 , le processus est favorable du point de vue énergétique. Il y a formation d'un polaron (ion radical pour les chimistes) (Figure 1.4.). Cette entité possède une charge et un spin $S = \frac{1}{2}$. L'injection d'une nouvelle charge conduit à la présence de deux charges sur la même chaîne : soit, il y a création d'un deuxième polaron de même signe, à côté du premier, soit on enlève (ou on rajoute) un électron supplémentaire au polaron existant. Il est plus favorable énergiquement qu'elles s'associent, la nouvelle charge profitant de la déformation déjà introduite. L'espèce formée s'appelle un bipolaron (Figure 1.5.) : il a une charge double et ne possède pas de spin car les deux spins initiaux s'apparient. Le bipolaron est d'extension finie (quelques unités de monomères).

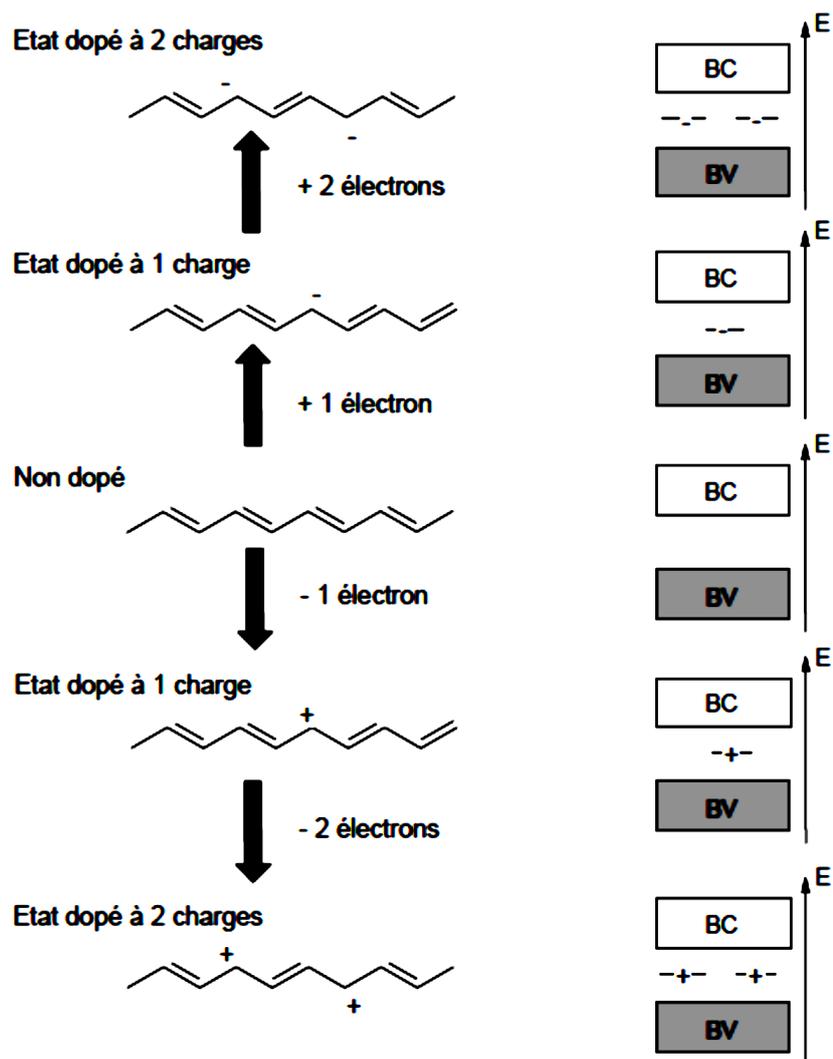


Figure 1.3 - Dopage du trans-polyacétylène : création de solitons

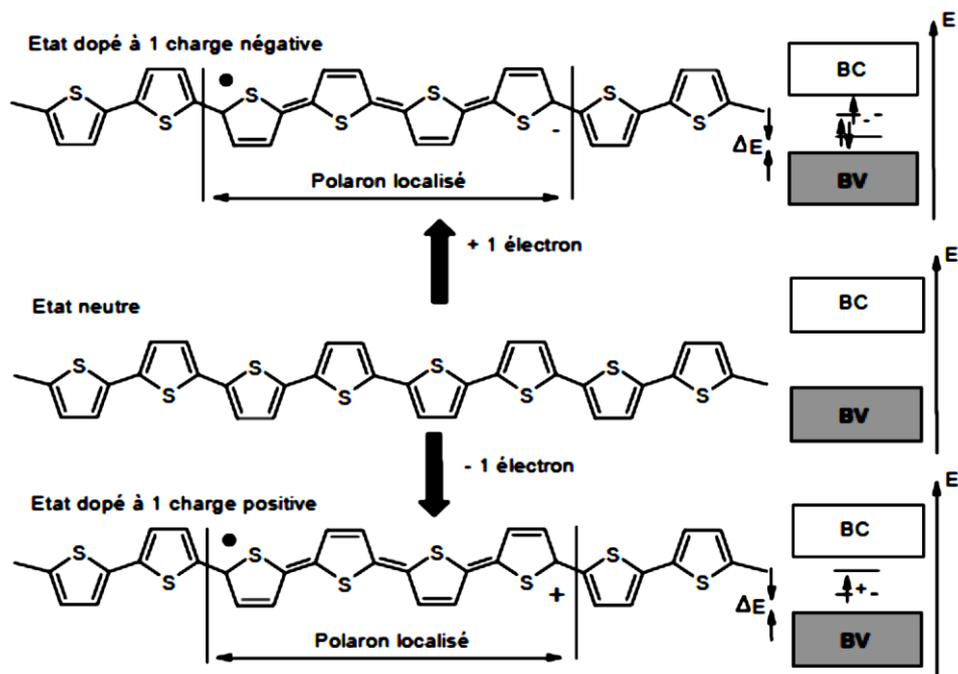
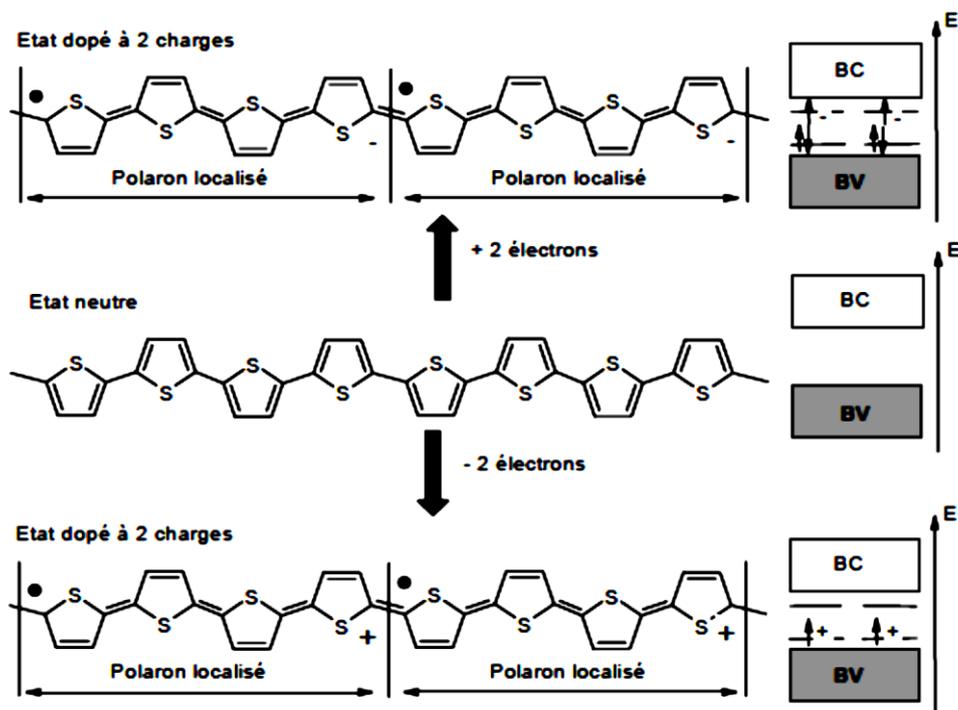


Figure 1.4- Porteur de charge polaron dans le polythiophène.

(a)



(b)

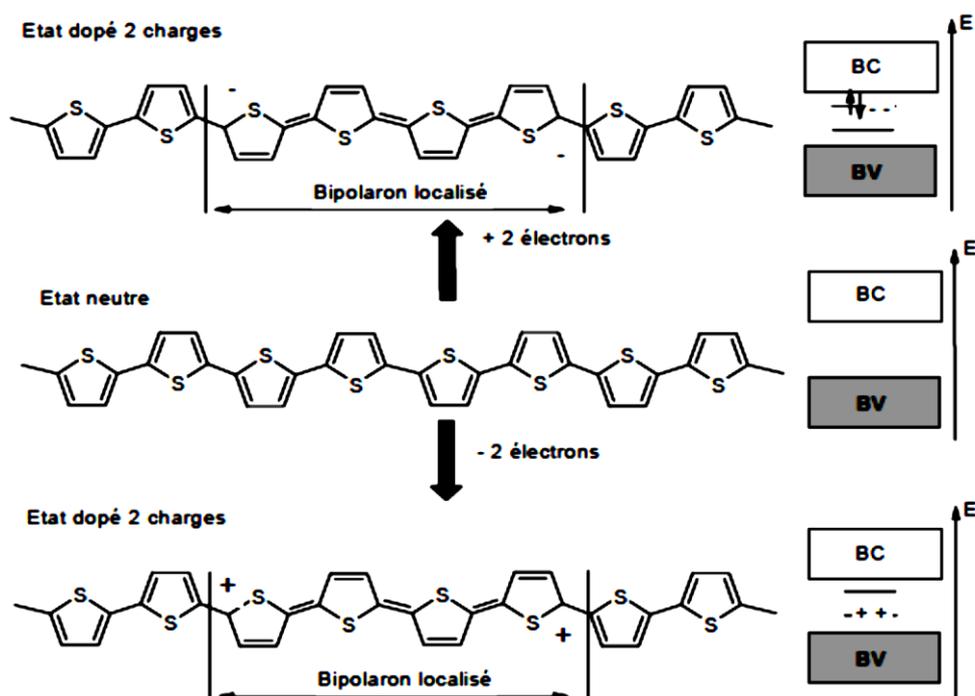


Figure 1.5 - Création de 2 polarons (a) et de bipolaron (b) sur la chaîne de polythiophène.

Les porteurs de charges peuvent être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques (UV-visible et proche IR) qui permettent de sonder les différents états d'énergie et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), afin de détecter les particules de spin non nul [13], [14], [15].

1.1.3. Problématique de mise en forme des polymères conducteurs

La rigidité et les fortes interactions interchaînes propres aux systèmes à doubles liaisons conjuguées impliquent que les polymères conducteurs intrinsèques sont généralement infusibles et insolubles. Par conséquent, la formation d'un film continu à la surface d'un substrat métallique par traitement thermique ou solubilisation d'un polymère conducteur préformé (généralement obtenu sous forme de poudre) est difficile.

Pour faciliter la mise en œuvre de films polymères conducteurs, différentes stratégies ont été envisagées (Figure 1.6) :

- l'utilisation de monomères substitués par des groupements R de nature variée : groupements alkyl ou alkylsulfonate par exemple pour améliorer respectivement la solubilité en solvant organique ou en phase aqueuse. Dans le cas du pyrrole, la substitution en position 3, bien que difficile à effectuer, est préférable à la substitution en position 1 (sur l'azote) : Dans ce dernier cas, on observe en effet une diminution importante de la conductivité du polymère (5 à 7 ordres de grandeur) [16].

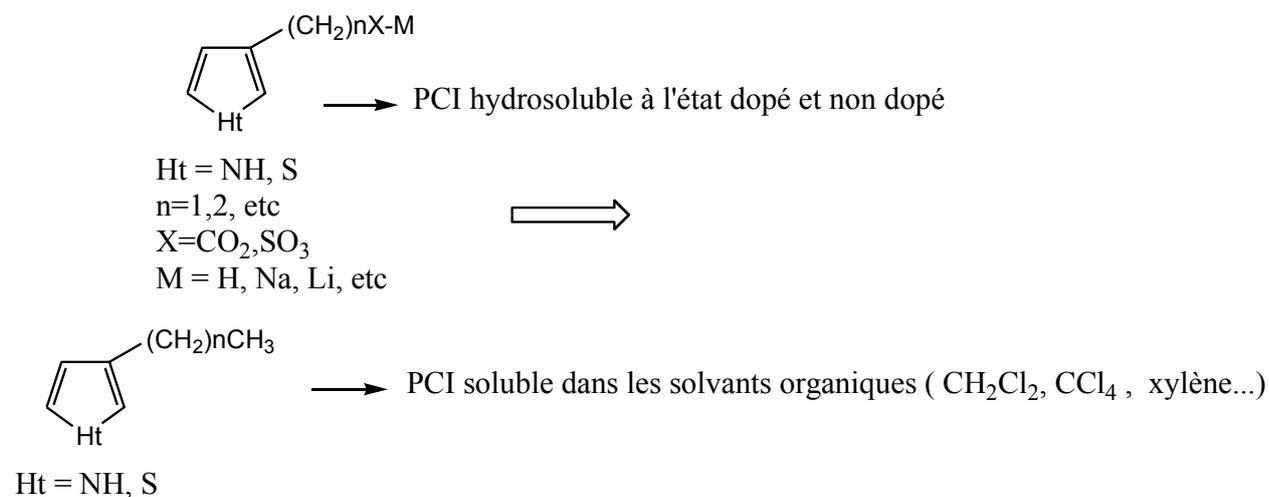
- l'utilisation d'anions tensioactifs comme dopant : oxydation chimique de l'aniline en présence d'acide dodecylbenzènesulfonique (ADBS), d'acide benzènesulfonique (BSA), l'acide sulfosalicylique (SSA), d'acide p-toluène sulfonique (TSA) ou d'acide camphrosulfonique (ACS) par exemple [17]–[20], [21].

- la formation de suspensions de particules colloïdales de polymères conducteurs par oxydation chimique ou électrochimique en phase aqueuse en présence d'un stabilisateur macromoléculaire apte le plus souvent à établir des liaisons hydrogène (POE, chitosan, copolymère alcool vinylique/acétate de vinyle, méthylcellulose...) avec le PCI [22].

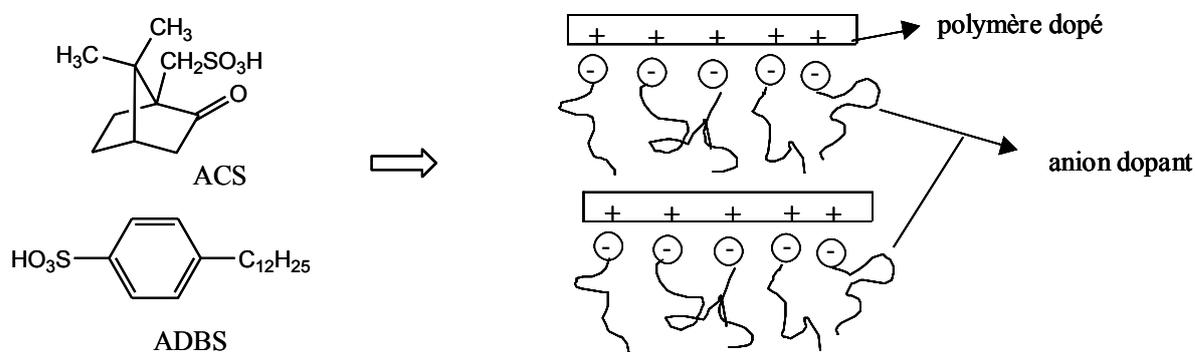
- la formation de particules colloïdales cœur-écorce stabilisées stériquement à partir de latex polymère (polystyrène, polyuréthane...) [23]. Dans ce cas, un chemin de conductivité peut s'établir entre les chaînes PCI au cours de la formation du film par évaporation, conduisant à un revêtement conducteur.

- l'imprégnation de particules de silice colloïdale par des PCI de type polypyrrole ou polyaniline conduit à des nanocomposites pouvant être intégrés dans des formulations de peinture anticorrosion.

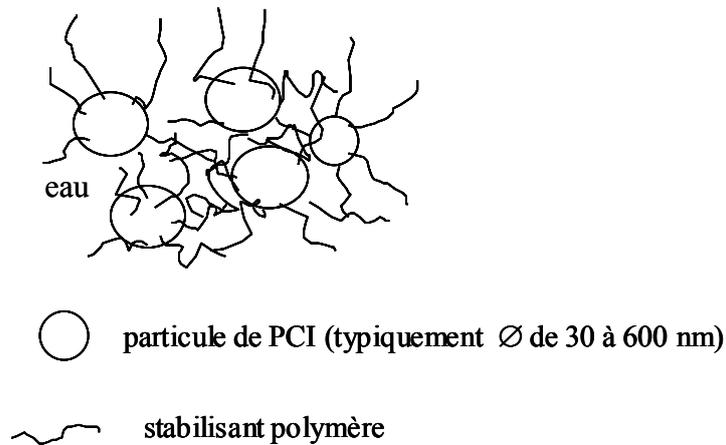
Polymère à groupements R latéraux



Dopage p avec anions de type surfactant

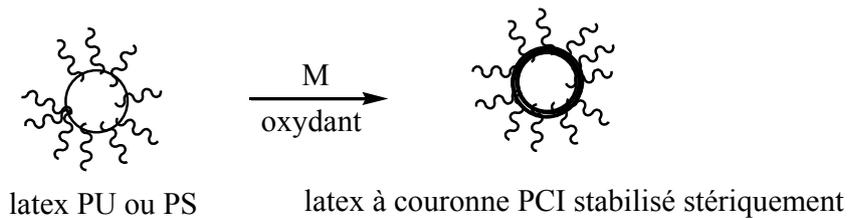


Suspension colloïdale de PCI



Suspensions hybrides

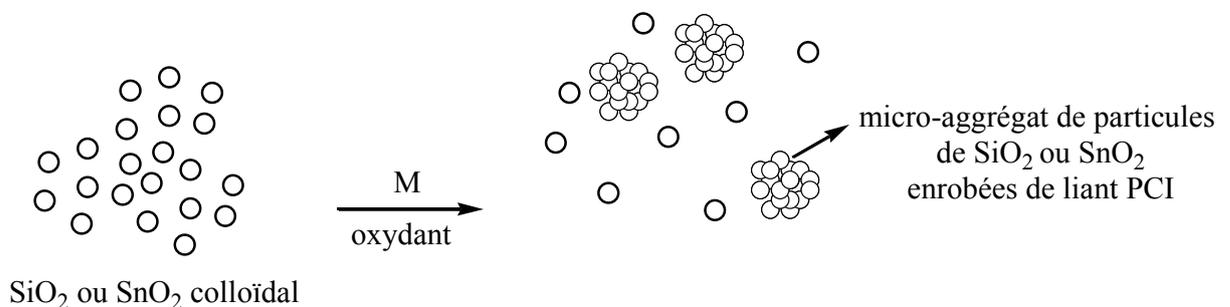
→ hybrides organique-organique coeur-écorce



~ stabilisant stérique (polyoxyde d'éthylène, polyalcool vinylique, etc)

M = monomère précurseur de PCI (pyrrole, aniline, etc)

→ hybrides organique-inorganique



M = monomère précurseur de PCI (pyrrole, aniline, etc)

Figure 1.6- Stratégies de mise en œuvre de revêtements à base de PCI

1.2. Polyaniline

1.2.1. Introduction

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) continue à susciter beaucoup d'intérêt en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (Figure 1.7) [24] :

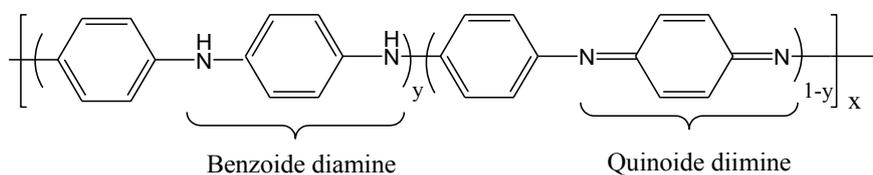


Figure 1.7 - Structure de la polyaniline

Les principales formes de la polyaniline à l'état neutre sont la leucoéméraldine base ($y=1$), l'éméraldine base ($y=0.5$) et la pernigraniline base ($y=0$). L'état d'oxydation de la polyaniline peut être déterminé par spectrométrie IRTF, spectrométrie Raman, ou spectrométrie UV-Visible [25].

Le schéma de conversion entre les différentes formes neutres et protonées de la polyaniline est résumé dans la Figure 1.8.

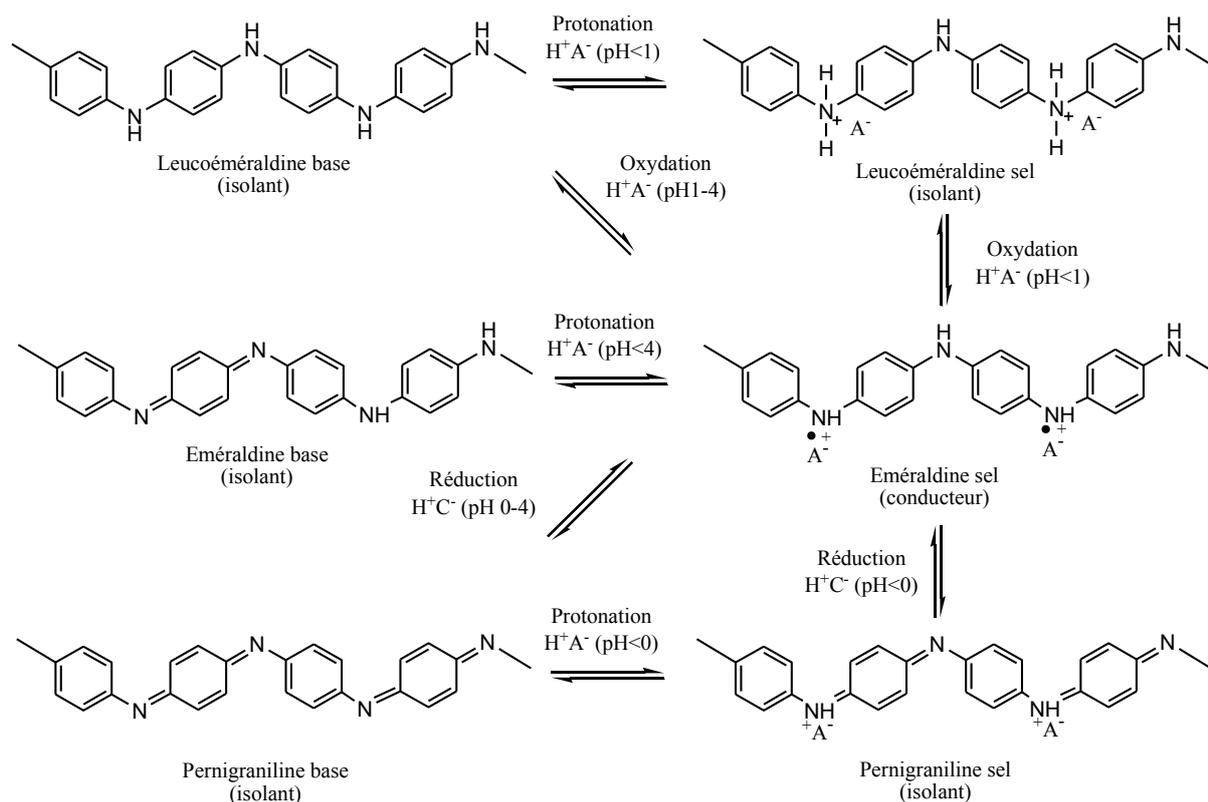


Figure 1.8- Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline [4].

Les formes totalement réduite (leucoéméraldine) et totalement oxydée (pernigraniline) sont instables dans l'air. En effet, la leucoéméraldine réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour donner l'éméraldine [26], [27] et la pernigraniline subit une dégradation hydrolytique qui induit une coupure de chaînes [28], [29]. Par contre, la forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. Pour ces raisons, l'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée.

1.2.2. Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique

La polyaniline peut être préparée par oxydation chimique ou électrochimique, par polymérisation enzymatique, par polymérisation photochimique ou encore par polymérisation plasma. Avant de détailler les principales voies de synthèse de la PANI par oxydation chimique, nous allons décrire brièvement des méthodes moins conventionnelles, à savoir la polymérisation enzymatique et la polymérisation photochimique. La polymérisation enzymatique présente l'avantage d'être réalisée dans des conditions plus douces que la polymérisation chimique. La peroxydase de raifort (HRP) et la peroxydase de soja (SBP) sont

les enzymes oxydoréductase susceptibles d'oxyder les amines aromatiques en présence de peroxyde d'hydrogène [30]–[33]. En polymérisation enzymatique, la vitesse d'oxydation dépend principalement de la quantité et de l'activité de l'enzyme [34]. La polymérisation enzymatique n'étant pas autocatalytique [35], elle permet d'éviter l'agrégation des particules qui a lieu au cours de la période d'auto-accélération lors de la préparation de colloïdes de PANI par voie chimique [17]. De plus, la polymérisation enzymatique ne générant aucun sous-produit, le milieu réactionnel n'est pas contaminé par des sels [36], [37].

Le dépôt de polyaniline par polymérisation photochimique de l'aniline a été effectué en utilisant le laser Nd: YAG pour irradier l'électrode d'or plongée dans une solution contenant le monomère. Ce processus est réalisé sous polarisation externe [38]. La morphologie du polymère conducteur dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation : la synthèse effectuée sous irradiation UV conduit à une morphologie globulaire, alors qu'une morphologie fibrillaire est observée lorsque la synthèse est effectuée sous irradiation dans le visible [39], [40].

1.2.2.1. Dispersions colloïdales de polyaniline en milieu aqueux

La polyaniline est généralement élaborée par polymérisation oxydative de l'aniline avec le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant (Figure 1.9). Les réactifs sont chacun dissous dans de l'acide chlorhydrique 1 M (ou dans un autre acide) et mis en contact de façon très progressive en raison du caractère très exothermique de la réaction. Le polymère produit précipite sous forme de particules micrométriques dispersées de façon instable dans la solution. Il est difficile de mettre en œuvre des films de PANI à partir de la poudre obtenue par cette méthode en raison de son caractère infusible et insoluble [16]. Parmi les méthodes précédemment citées, la formation de films de PANI à partir de suspensions colloïdales de PANI a été adoptée par de nombreux auteurs. Des suspensions colloïdales de PANI peuvent ainsi être préparées par polymérisation en dispersion de l'aniline en milieu aqueux ou hydroorganique en présence d'un stabilisant stérique tel que le poly(méthylvinyl éther) [41], le polyvinylalcool-co-acétate [42], les éthers de cellulose [17], [43] ou la poly(N-vinylpyrrolidone) [18], [19]. La forme des particules peut être sphérique, globulaire, granulaire, cylindrique ou dendritique [44], [45], [46]. En vue d'applications anticorrosion, cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter un post-traitement afin d'éliminer le stabilisant hydrophile. Une alternative consiste à préparer des suspensions colloïdales par polymérisation en émulsion de l'aniline [41], [47]–[49]. Dans cette méthode la polymérisation

de l'aniline est effectuée dans une émulsion constituée d'eau, un agent oxydant hydrosoluble (tel que l'APS) et un solvant organique apolaire ou peu polaire (xylène, chloroforme ou toluène) en présence d'un acide protonique fonctionnel (tel que l'acide dodécylbenzène sulfonique). Cet acide joue le rôle à la fois de tensioactif et de dopant de la PANI. Lorsque la réaction est effectuée à -10°C , la diffusion d'aniline des gouttelettes aux micelles est supprimée. Les gouttelettes d'aniline ont alors un rôle structurant qui conduit à la formation de microsphères creuses [50]. D'autres auteurs ont montré que le complexe insoluble anilinium-dodécylsulfate jouait le rôle d'agent structurant permettant d'obtenir la polyaniline sous forme de nanofibres et de nanotubes [20].

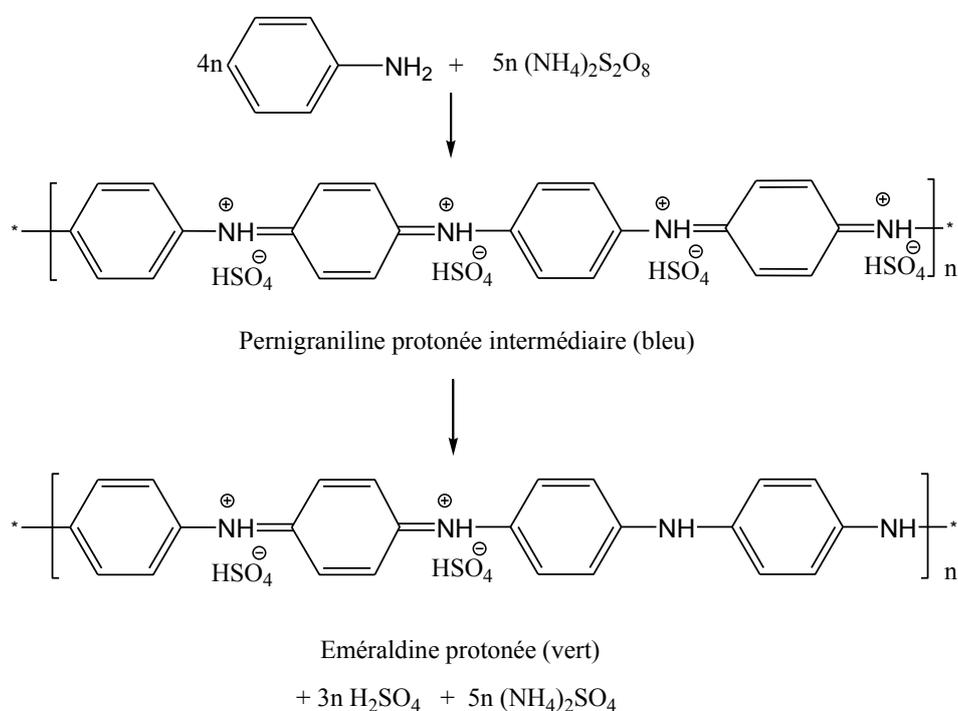


Figure 1.9 - L'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu acide donne la forme émeraaldine de la PANI. La pernigraniline protonée est un intermédiaire, l'acide sulfurique et le sulfate d'ammonium sont les sous-produits.

1.2.2.2. Polymérisation en émulsion inverse et en micelles inverse

La polymérisation en émulsion inverse de l'aniline consiste à émulsifier une solution aqueuse du monomère dans un solvant organique non polaire (chloroforme, isooctane, toluène, etc...). La polymérisation est alors amorcée par un amorceur soluble dans l'huile (le

plus souvent le peroxyde de benzoyle, BPO) [51]. L'intérêt principal de cette méthode est que la dispersion obtenue ne présente pas de sels contaminants, contrairement au cas d'une oxydation avec l'APS. Une alternative consiste à effectuer une polymérisation en micelles inverse [52]–[54]. Dans ce cas, une solution d'aniline dans un solvant organique non polaire (isooctane par exemple) est incorporé à une émulsion inverse stabilisée avec un tensioactif pouvant être également dopant de la polyaniline (tel que l'acide dodécylbenzène sulfonique) et comportant l'oxydant hydrosoluble (typiquement l'APS) dans le cœur des gouttelettes d'eau. La polymérisation procède alors par diffusion progressive des molécules d'aniline au sein des gouttelettes d'eau suivie par leur polymérisation. Des nanoparticules de PANI sous différentes formes (nanosphères et nanotubes, par exemple [55], [56]) ont été obtenues par ces procédés en émulsion inverse.

1.2.2.3. Polymérisation interfaciale

La polymérisation interfaciale consiste à effectuer la polymérisation de l'aniline à l'interface entre deux liquides immiscibles (eau-chloroforme ou eau-xylène par exemple), l'oxydant (en général l'APS) étant présent dans la phase aqueuse acide alors que le monomère est présent dans la phase organique [57]–[60], [61], [62]. Cette technique de polymérisation conduit le plus souvent à des nanofibres, même si d'autres morphologies ont été également observées (nanosphères ou nanotubes).

1.2.3. Mécanisme de polymérisation

Même si de nombreuses équipes se sont intéressées au mécanisme de polymérisation de l'aniline [4], [24], [63], [64], [65]–[69], [70], ces mécanismes restent encore à ce jour mal connus. L'acidité du milieu réactionnel augmente lors de la polymérisation de l'aniline car des protons sont produits au cours de la réaction. Même lorsque la réaction est effectuée en conditions alcalines ou faiblement acide, à savoir dans des conditions où l'aniline est essentiellement non protonée ($\text{pH} > \text{pK}_a$ de l'aniline = 4.6), la proportion de cation anilinium peut augmenter fortement au cours de la réaction. L'aniline s'oxyde plus facilement que le cation anilinium. Ainsi, l'oxydation du sulfate d'anilinium se produit lentement dans les premiers instants. L'oxydation de l'aniline est rapide et génère une exothermie importante dans les premiers instants lorsque la polymérisation démarre dans un milieu faiblement acide, neutre ou alcalin, puis, lorsque le pH atteint la valeur de 3.5, la réaction ralentit considérablement car l'aniline est alors essentiellement protonée. La réaction reste lente dans

l'intervalle de pH 2.5-3.5. Dans cet intervalle de pH, la croissance de la chaîne se produit par oxydation de $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$ par les chaînes d'oligoaniline pernigraniline non protonées. Vers un pH de 2-2.5, la réaction s'accélère en raison de la protonation de la pernigraniline. En effet, le pouvoir oxydant de la pernigraniline protonée est beaucoup plus fort que celui de la pernigraniline non protonée. L'équipe de Stejskal a récemment proposé un mécanisme d'oxydation du sulfate d'anilinium et de l'aniline par le persulfate d'ammonium (APS) en solution aqueuse [44], [69]–[71] (Figure 1.10). La polymérisation du sulfate d'anilinium et de l'aniline conduit à des trimères et tétramères liés en para par des liaisons N-C. Le cation nitrenium d'aniline est le principal électrophile formé lors de l'étape d'amorçage. Il faut souligner que le dimère formé est majoritairement la 4-aminodiphénylamine (4-ADPA). En milieu acide, la substitution électrophile du cation anilinium avec le cation nitrenium devrait se faire préférentiellement en position méta et conduire à la 3-aminodiphénylamine. Ainsi, malgré la faible proportion d'aniline en milieu acide, la réactivité nettement plus élevée de l'aniline comparée au cation anilinium, conduit au dimère majoritaire 4-ADPA. La 4-ADPA est rapidement oxydée par le peroxydisulfate pour donner la N-phényl-1,4-benzoquinonediimine (PBQI). Un autre chemin réactionnel pour l'oxydation de l'aniline conduit à la formation de phénazines substituées telle que la pseudomauvéine, par couplage ortho N-C. La formation de ces phénazines substituées est limitée en milieu acide ($pH < 2.5$). L'auto-assemblage de ces unités phénazine conduit à la formation de morphologies particulières pour la polyaniline telles que des nanofibres, nanotubes, ou nanosphères.

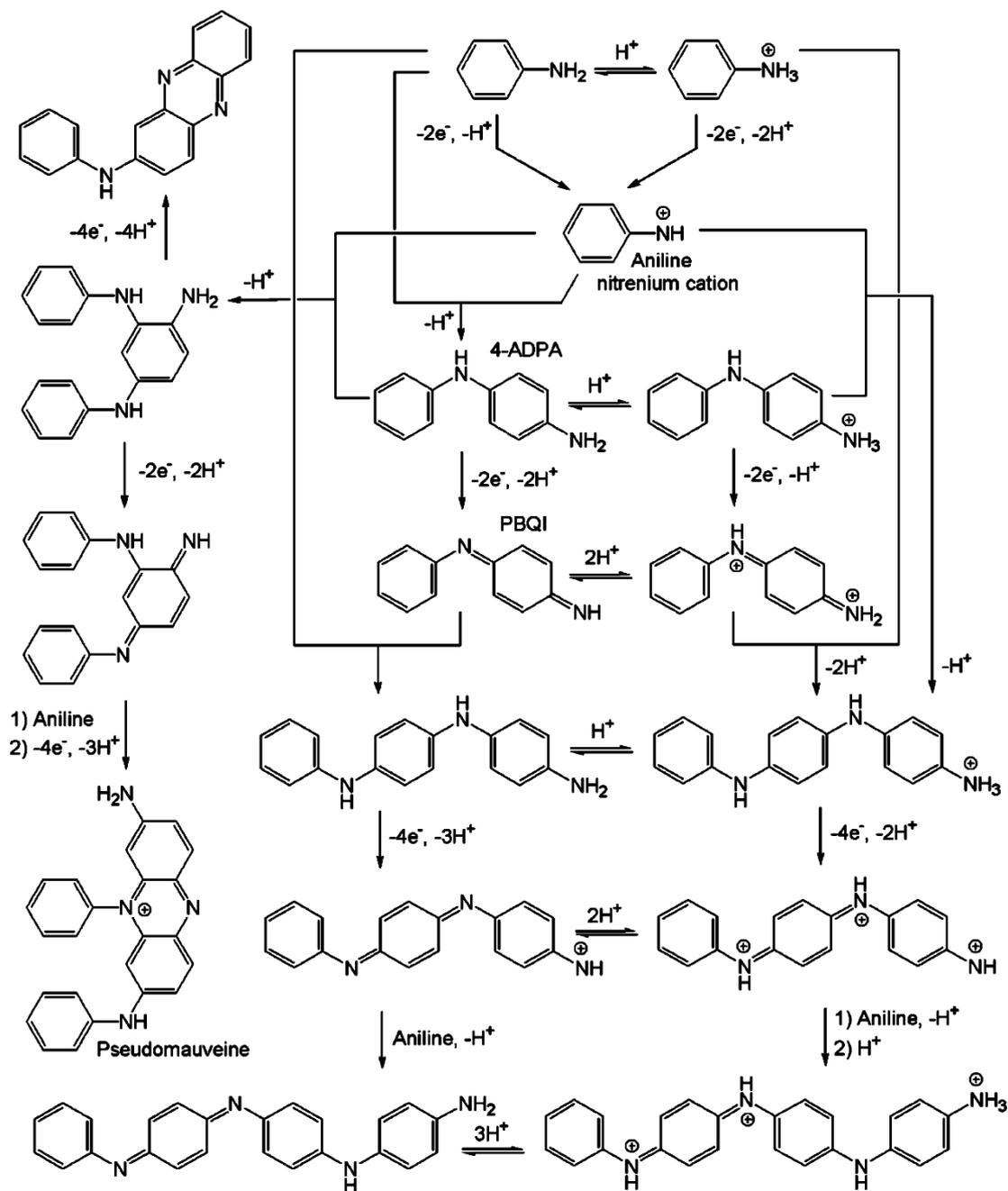


Figure 1.10- Premières étapes lors de l'oxydation de l'aniline et des cations anilinium par l'APS dans l'eau [69]

1.2.4. Facteurs influençant la conductivité électrique de la polyaniline

La conductivité globale (σ) de la PANI est la somme des conductivités intra-moléculaire (σ_{intra}), inter-moléculaire (σ_{inter}) et inter-domaine (σ_{domaine}) (Equation 1.1).

$$\sigma = \sigma_{\text{intra}} + \sigma_{\text{inter}} + \sigma_{\text{domaine}} \quad (\text{Equation 1.1})$$

Le transfert de charge intra-moléculaire dépend de la structure de bande bien définie propre au polymère. N'importe quel défaut dans la structure peut conduire à une diminution de la conductivité intra-moléculaire (σ_{intra}). La conductivité inter-domaine (σ_{domaine}) est associée aux clusters de chaînes de polymère organisées piégées dans une matrice isolante, au mouvement des porteurs de charge d'une région cristalline vers une autre région cristalline ou entre une région cristalline et une région amorphe.

Les quatre facteurs principaux qui influencent la conductivité de la PANI sont : (i) la masse moléculaire, (ii) le taux de cristallinité et la distance inter-chaîne, (iii) le niveau d'oxydation et l'arrangement moléculaire et (iv) le taux de dopage et le type de dopant [72], [73], [73]–[76].

Ainsi, une distorsion de la chaîne observée aux masses molaires élevées conduit à une diminution de la conductivité électrique.[73]–[78]. Il est généralement admis que la mobilité intra-moléculaire des espèces chargées le long de la chaîne, et dans une certaine mesure le saut inter-moléculaire des porteurs de charge augmente avec l'augmentation du taux de cristallinité. Ceci conduit à une augmentation de la conductivité. Par ailleurs, une diminution de la distance inter-chaîne augmente la possibilité de saut inter-chaîne des porteurs de charge et donc conduit à une augmentation de la conductivité [30], [31], [32], [34].

Un taux de dopage de 50% de la forme émeraude base conduit à une conductivité maximale car elle conduit à une structure de polaron idéale. Par contre, la formation de bipolaron à des taux de dopage plus élevés (>50%) engendre une diminution de la conductivité [74], [79]–[81].

1.2.5. Applications de la polyaniline

La polyaniline se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement. Son utilisation, seule ou en mélanges [82], [83] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de 10^{-12} à 10^3 S.cm⁻¹. Aussi, l'existence de trois degrés d'oxydation et d'un dopage facile à contrôler permet

d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications. La polyaniline possède des propriétés analogues aux semi-conducteurs inorganiques et peut donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les condensateurs, etc. La PANI est également entrée dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique.

Blindage électromagnétique/revêtement antistatique

La prolifération d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de protéger les appareils afin d'éviter les interférences électromagnétiques. Cette fonction est traditionnellement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant, avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants, les blindages sont peu flexibles et surtout ont une masse élevée. Les polymères conducteurs et plus particulièrement la PANI présentant une conductivité et un constant diélectrique élevé peuvent répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion. Dhavan et al. [84] ont obtenu une atténuation des interférences pouvant atteindre 58dB pour une fréquence de 101GHz en dispersant de la polyaniline dopée par l'acide p-toluène sulfonique (PTSA) et l'acide n-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) dans une matrice de poly(métacrylate de méthyle) (PMMA) ou de poly(styrène) (PS). A faible teneur en PANI, le matériau permet de dissiper les charges électrostatiques et peut donc être utilisé comme revêtement antistatique [85].

Influence du milieu sur les propriétés optiques

La PANI est transparente à l'état totalement réduit, bleu-vert à l'état semi-oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Elle peut donc être utilisée dans des dispositifs dont on souhaite changer la couleur ou la transparence par un stimulus électrique comme par exemple dans les vitres "intelligentes" qui se teintent pour faire baisser la luminosité selon la tension appliquée [86], [87]. Dans un tel dispositif, un électrolyte est pris en sandwich entre l'électrode électrochrome en PANI (ou un autre polymère conducteur électronique) et une contre-électrode de façon à équilibrer les charges. Le tout est ensuite encapsulé entre deux électrodes transparentes permettant d'appliquer la différence de potentiel. Comme en

électronique plastique, il est également désormais possible de réaliser des dispositifs électrochromes tout organique [88].

Sur le même principe, les optodes sont des dispositifs permettant de mesurer optiquement le pH. En effet, le taux de dopage de la PANI dépend du pH du milieu [89], [90], et ,d'autre part , la variation du taux de dopage modifie le spectre d'absorption UV-Vis-Proche IR : une variation de pH peut donc être caractérisée par des changements spectraux. Un des avantages de ce système vient du fait que les changements spectraux les plus significatifs induits par le dopage se produisent dans le proche infrarouge (PIR), une zone où peu de composés absorbent. Le suivi du pH du milieu consiste alors à mesurer la valeur de l'absorbance d'une ou de quelques longueurs d'ondes sélectionnées dans le PIR. Des variations optiques peuvent également être induites par des variations de température. Les propriétés thermochromes ont par exemple été observées sur les PANI plastodopées par Rannou *et al.* [91]. Les techniques d'impression utilisées permettent d'appliquer ce capteur sur une grande surface voire sur des emballages plastiques. On peut ainsi imaginer un emballage "intelligent" capable de déceler si les conditions thermiques de stockage sont bonnes ou si la chaîne du froid a été rompue.

Capteurs/Détecteurs chimiques: transduction en signal électrique ou optique

Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsque une interaction moléculaire se crée entre la PANI et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau [92]. Ainsi, la polyaniline peut être utilisée dans des indicateurs d'humidité car la conductivité électrique augmente avec le taux d'humidité [93], [94]. De même, l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme détecteur de gaz (NH₃, NO₂, H₂S, SO₂, CO₂, éthanol, amines) [24],[95], [96],[97]. Selon la nature de la PANI utilisée, il est également possible de détecter des ions métalliques et des molécules biologiques [98]. Parmi les détecteurs biologiques, on peut mentionner les détecteurs de sucres tels que le glucose ou des neurotransmetteurs comme la dopamine [99], [100].

Les applications principales de la polyaniline sont résumées dans le Tableau 1.3. L'aspect associé à la protection des métaux contre la corrosion sera décrit dans le prochain paragraphe.

Tableau 1.3- Applications principales de la polyaniline et propriétés spécifiques associées

Propriétés spécifiques	Applications	Ref
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs	[101]–[105]
	Textile antistatique	[106]
	Matériaux de décharge électrostatique	[107]–[109]
Viscosité augmente sous champ électrique	Matériau électro-rhéologique (ER)	[110]–[114]
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃	[115]–[120]
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils	[121], [122]
	Capteur chimique, humidité, pétrole	[92], [123], [124]
	Capteur pH, mercure, biocapteur	[89], [90], [125]–[127]
	Détecteur vitamine C, bactéries	[128], [129]
Changement de couleur en fonction du pH de milieu	Indicateur «Acide-Base »	[130]
Changement de morphologie dû aux processus de protonation-déprotonation et d'oxydo-réduction	Membranes de séparation des gaz	[131], [132]
	Membranes de séparation des solutions neutres	[133], [134]
Variation de l'état d'oxydation en chargeant et déchargeant à la fois de la diffusion d'ions.	Matériau échangeur d'ions	[135], [136]
Valeurs de capacité très élevées	Condensateur	[137], [138]
	Dispositifs de stockage d'énergie	[139], [140]
Absorptivité et réflectivité du rayonnement électromagnétique	Blindage contre les interférences électromagnétiques	[141]–[143]
Modulation possible de la	Dispositif de mémoire numérique	[144]

conductivité		
Variations de contrainte sous courant pulsé	Muscle artificiel	[145], [146]
Capacité à accumuler et transformer l'énergie (y compris les fréquences optiques) et par conséquent, pour mémoriser (effacer) des informations	Electrode pour batteries rechargeables	[147]–[150]
	Anode de pile à combustible microbienne (MFC)	[151]
	Écran électrochrome et fenêtre intelligente	[152]–[155]
Possibilité de modifier ses propriétés d'électro-donneur ou d'électro-accepteur en fonction de l'état d'oxydation	hétérojonctions p-n	[156], [157]
	Cellule solaire	[158], [159]
	Diode	[160], [161]
Émission de couleur sous sollicitation électrique	Diode électroluminescente polymère	[162], [163]

1.2.6. Mode d'action de la polyaniline vis-à-vis de la corrosion des métaux

Dès 1985, De Berry montra que la PANI émeraldine base déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [164]. Depuis, de nombreuses études sur la protection que confèrent les revêtements à base de polyaniline pour les métaux, principalement le fer et les aciers ont été publiés. Les recherches ne se sont pas limitées au cas de la polyaniline mais se sont étendues à d'autres PCI tels que le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTH) ainsi que leurs dérivés [165]–[167].

Les mécanismes par lesquels les revêtements PCI protègent les métaux contre la corrosion sont multiples et sont loin d'être élucidés.

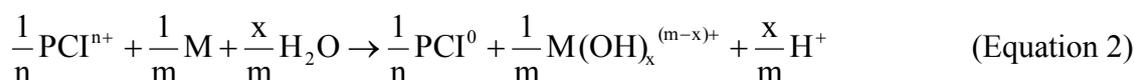
Parmi les différents modes d'action, on distingue :

- un effet barrière : cet effet d'écran vis-à-vis des agents extérieurs (eau, oxygène, ions...) peut contribuer significativement à la protection anticorrosion uniquement pour les

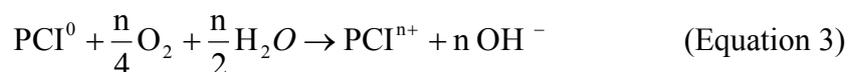
PCI non dopés. La conductivité ionique et électronique des PCI à l'état dopé confère à ces derniers un effet barrière limité. Par exemple, la forme émeraude base (EB) de la polyaniline constitue une barrière physique plus efficace que la forme sel d'émeraude (ES) conductrice [168].

- l'affinité métal/monomère et métal/PCI : les dérivés de l'aniline et du pyrrole s'adsorbent facilement sur les substrats métalliques tels que le fer. Ces composés et leur polymère sont d'ailleurs d'excellents inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide [169], [170]. Cette affinité facilite l'électropolymérisation en favorisant l'adsorption du monomère électroactif sur le métal et en limitant l'électrodissolution du métal. Elle contribue sans doute aussi à la bonne adhérence des films PCI.

- une protection anodique : les valeurs des potentiels redox des PCI sont supérieures aux potentiels redox du fer, de l'aluminium ou du zinc. Le PCI à l'état dopé peut donc exercer une protection anodique analogue à l'action des ions chromate (Equation 2). Ce mode d'action se caractérise notamment par un déplacement anodique du potentiel de corrosion dans la région de potentiels du métal passivé.



Le PCI dopé intervient dans ce mécanisme comme électrocatalyseur car il est régénéré par oxydation par l'oxygène atmosphérique ou dissous (Equation 3).



Des analyses XPS révèlent la réduction de PANI-EB en PANI-LB lorsque le substrat est conducteur (acier) [171]. Cette réaction est mise en évidence après seulement quelques jours d'exposition dans des conditions ambiantes. Le PANI-EB est régénéré après 8 minutes d'exposition du film à l'air et à 165°C. La forme non dopée EB de la polyaniline, bien que non conductrice, semble donc présenter une certaine aptitude au stockage et transfert de charges. A noter que la réactivité d'une forme donnée de PANI dépend étroitement des conditions d'application du PCI et de corrosion : par exemple, en milieu aqueux neutre NaCl, un revêtement de PANI-EB sur acier évolue en PANI-ES [172].

Les PCI instables à l'état non dopé (isolant) tels que la polyaniline ou le polypyrrole sont susceptibles d'agir plus efficacement selon ce mécanisme que les PCI à état non dopé stables (polythiophène).

L'ion dopant A^- expulsé lors de la réduction du PCI (Equation 2) peut s'associer avec les ions métalliques générés à la base des défauts du film pour former des complexes insolubles passivants. Dans le cas de la PANI-ES, la nature du contre ion affecte le degré de protection dans l'ordre décroissant de protection suivant : acide aminotris(méthylène phosphorique) > acide méthyle phosphorique > acide p-toluène sulfonique [173].

- le déplacement de l'interface électroactive : à l'état dopé, le polymère déplace l'interface électroactive de l'interface métal/solution à l'interface polymère/solution. La conductivité électronique du polymère dopé et le gradient de concentration d'oxygène au travers du film PCI favorisent le déplacement de la réaction de réduction de O_2 vers l'interface PCI/solution. Cela devrait en principe minimiser les risques de délamination cathodique associés à une alcalinisation à l'interface métal/polymère. Dans le cas de la PANI-ES, la réaction suivante peut également limiter les risques associés à la production de OH^- lors de la réduction de O_2 :



1.3. Références

- [1] J.-C. Dubois and P. Michel, —Polymères Conducteurs,” *Tech. Ing.*, vol. E1860, Jun. 1993.
- [2] S. Etienne and L. David, *Introduction à la physique des polymères - 2e éd.* Dunod, 2012.
- [3] N. Heymans, C. J. PLUMMER, and P. Decroly, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques.* PPUR presses polytechniques, 2001.
- [4] G. G. Wallace, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, CRC Press. 2002.
- [5] A. J. Attias, —Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques,” *Tech. Ing.*, vol. E1862, 2002.
- [6] J. L. Brédas and R. J. Silbey, —Conjugated polymers: the novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials,” 1991, p. 555.
- [7] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, —Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer,” *Synth. Met.*, vol. 51, no. 1–3, pp. 383–389, Sep. 1992.
- [8] P. Reiss and A. Pron, —Nanocrystals in Organic/Inorganic Materials,” *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 587–604, 2004.
- [9] P. Vignolo, R. Farchioni, and G. Grosso, —Tight-Binding Effective Hamiltonians for the Electronic States of Polyaniline Chains,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 223, no. 3, pp. 853–866, 2001.
- [10] T. A. Skotheim, *Handbook of conducting polymers*, vol. 2. M. Dekker, 1986.
- [11] M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, —Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene),” *Synth. Met.*, vol. 14, no. 4, pp. 279–288, May 1986.
- [12] A. J. Heeger, —Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 36, pp. 8475–8491, Sep. 2001.
- [13] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, and M. Salmon, —ESR study of electrochemical doping in the conducting polymer polypyrrole,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 1, pp. 118–121, Jul. 1985.
- [14] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, —Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doing,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 2, pp. 1023–1025, Jul. 1984.
- [15] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, and E. Genies, —Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole: Physical and electrochemical approaches,” *Synth. Met.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–78, Jun. 1986.

- [16] N. S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, and J. R. Reynolds, "Electroactive copolymers of pyrrole containing covalently bound dopant ions: poly{pyrrole-co-[3-(pyrrol-1-yl)propanesulphonate]}," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 8, pp. 621–622, Jan. 1987.
- [17] J. Stejskal, M. Spirkova, A. Riede, M. Helmstedt, P. Mokreva, and J. Prokes, "Polyaniline dispersions 8. The control of particle morphology," *Polymer*, vol. 40, no. 10, pp. 2487–2492, May 1999.
- [18] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, and J. Prokeš, "Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions," *Polymer*, vol. 47, no. 1, pp. 42–48, Jan. 2006.
- [19] Z. Kucekova, P. Humpolicek, V. Kasarkova, T. Perecko, M. Lehocký, I. Hauerlandová, P. Sáha, and J. Stejskal, "Colloidal polyaniline dispersions: Antibacterial activity, cytotoxicity and neutrophil oxidative burst," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 116, pp. 411–417, 2014.
- [20] Y.-G. Han, T. Kusunose, and T. Sekino, "Facile one-pot synthesis and characterization of novel nanostructured organic dispersible polyaniline," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, no. 10, pp. 1024–1029, May 2009.
- [21] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, and J. François, "Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion," *Synth. Met.*, vol. 150, no. 2, pp. 107–114, Apr. 2005.
- [22] P. Marcasuzaa, S. Reynaud, F. Ehrenfeld, A. Khoukh, and J. Desbrieres, "Chitosan-graft-Polyaniline-Based Hydrogels: Elaboration and Properties," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 6, pp. 1684–1691, Jun. 2010.
- [23] N. V. Blinova, S. Reynaud, F. Roby, M. Trchová, and J. Stejskal, "The polymerization of aniline in polystyrene latex particles," *Synth. Met.*, vol. 160, no. 15–16, pp. 1598–1602, Aug. 2010.
- [24] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Anal. Chim. Acta*, vol. 475, no. 1–2, pp. 1–15, Jan. 2003.
- [25] G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid, R. P. McCall, and A. J. Epstein, "The oxidation state of 'emeraldine' base," *Synth. Met.*, vol. 29, no. 1, pp. 157–162, Mar. 1989.
- [26] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Polyaniline: Doping, structure and derivatives," *Synth. Met.*, vol. 29, no. 1, pp. 141–150, Mar. 1989.

- [27] A. Wu, E. C. Venancio, and A. G. MacDiarmid, "Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes," *Synth. Met.*, vol. 157, no. 6–7, pp. 303–310, Apr. 2007.
- [28] J. Yano and S. Yamasaki, "Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly(o-phenylenediamine)," *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, p. 1157, Jun. 1999.
- [29] T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura, "Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 177, no. 1–2, pp. 293–297, Oct. 1984.
- [30] S. Kobayashi, H. Uyama, and S. Kimura, "Enzymatic Polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3793–3818, Dec. 2001.
- [31] R. Cruz-Silva, C. Ruiz-Flores, L. Arizmendi, J. Romero-García, E. Arias-Marin, I. Moggio, F. F. Castillon, and M. H. Farias, "Enzymatic synthesis of colloidal polyaniline particles," *Polymer*, vol. 47, no. 5, pp. 1563–1568, Feb. 2006.
- [32] E. Arias-Marín, J. Romero, A. Ledezma-Pérez, and S. Kniajansky, "Enzymatic mediated polymerization of functional aniline derivatives in nonaqueous media," *Polym. Bull.*, vol. 37, no. 5, pp. 581–587, Nov. 1996.
- [33] L. Mejias, M. H. Reihmann, S. Sepulveda-Boza, and H. Ritter, "New Polymers from Natural Phenols Using Horseradish or Soybean Peroxidase," *Macromol. Biosci.*, vol. 2, no. 1, pp. 24–32, 2002.
- [34] I. Y. Sakharov, A. C. Vorobiev, and J. J. C. Leon, "Synthesis of polyelectrolyte complexes of polyaniline and sulfonated polystyrene by palm tree peroxidase," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 33, no. 5, pp. 661–667, Oct. 2003.
- [35] R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J. L. Angulo-Sánchez, A. Ledezma-Pérez, E. Arias-Marín, I. Moggio, and E. Flores-Loyola, "Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 5, pp. 1129–1135, May 2005.
- [36] D. Chattopadhyay and B. M. Mandal, "Methyl Cellulose Stabilized Polyaniline Dispersions," *Langmuir*, vol. 12, no. 6, pp. 1585–1588, Jan. 1996.
- [37] M. Chakraborty, D. C. Mukherjee, and B. M. Mandal, "Dispersion Polymerization of Aniline in Different Media: A UV-Visible Spectroscopic and Kinetic Study," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2482–2488, Mar. 2000.
- [38] N. Kobayashi, K. Teshima, and R. Hirohashi, "Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 497–506, Jan. 1998.

- [39] R. A. de Barros, W. M. de Azevedo, and F. M. de Aguiar, "Photo-induced polymerization of polyaniline," *Mater. Charact.*, vol. 50, no. 2–3, pp. 131–134, Mar. 2003.
- [40] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, and A. K. Viswanath, "Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 214–219, Jul. 2005.
- [41] P. Banerjee, S. N. Bhattacharyya, and B. M. Mandal, "Poly(vinyl methyl ether) Stabilized Colloidal Polyaniline Dispersions," *Langmuir*, vol. 11, no. 7, pp. 2414–2418, Jul. 1995.
- [42] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, J. Stejskal, and P. Kratochvíl, "Preparation and characterization of aqueous polyaniline dispersions," *Eur. Polym. J.*, vol. 29, no. 10, pp. 1305–1309, Oct. 1993.
- [43] D. Chattopadhyay, S. Banerjee, D. Chakravorty, and B. M. Mandal, "Ethyl(hydroxyethyl)cellulose Stabilized Polyaniline Dispersions and Destabilized Nanoparticles Therefrom," *Langmuir*, vol. 14, no. 7, pp. 1544–1547, Mar. 1998.
- [44] J. Stejskal, I. Sapurina, and M. Trchová, "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation," *Prog. Polym. Sci.*, Jul. 2010.
- [45] J. Stejskal and I. Sapurina, "Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 5, pp. 815–826, 2005.
- [46] J. Stejskal, P. Kratochvíl, and N. Radhakrishnan, "Polyaniline dispersions 2. UV—Vis absorption spectra," *Synth. Met.*, vol. 61, no. 3, pp. 225–231, Dec. 1993.
- [47] P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, and E. E. Remsen, "Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline," *Macromolecules*, vol. 31, no. 6, pp. 1735–1744, Mar. 1998.
- [48] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline," *Synth. Met.*, vol. 55, no. 2–3, pp. 1034–1039, Mar. 1993.
- [49] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline," *Polymer*, vol. 35, no. 13, pp. 2902–2906, Jun. 1994.
- [50] Z. Wei and M. Wan, "Hollow Microspheres of Polyaniline Synthesized with an Aniline Emulsion Template," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 18, pp. 1314–1317, Sep. 2002.
- [51] P. S. Rao, S. Subrahmanya, and D. N. Sathyanarayana, "Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 128, no. 3, pp. 311–316, May 2002.

- [52] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, and Z. Lv, "Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 259, no. 1–3, pp. 179–187, May 2005.
- [53] J. Yang and B. Weng, "Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2249–2252, Nov. 2009.
- [54] Y.-G. Han, T. Kusunose, and T. Sekino, "One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 1–2, pp. 123–131, Jan. 2009.
- [55] E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, and K. Landfester, "Synthesis of Polyaniline Particles via Inverse and Direct Miniemulsion," *Macromolecules*, vol. 36, no. 11, pp. 3967–3973, Jun. 2003.
- [56] J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, and Q. Wu, "Micromorphology and conductive property of the pellets prepared by HCl-doped polyaniline nanofibers," *Synth. Met.*, vol. 145, no. 2–3, pp. 191–194, Sep. 2004.
- [57] J. Huang and R. B. Kaner, "A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 3, pp. 851–855, Jan. 2004.
- [58] X. Zhang, R. Chan-Yu-King, A. Jose, and S. K. Manohar, "Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization," *Synth. Met.*, vol. 145, no. 1, pp. 23–29, Aug. 2004.
- [59] D. Li and R. B. Kaner, "Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 968–975, Jan. 2006.
- [60] E. Detsri and S. T. Dubas, "Interfacial polymerization of polyaniline and its layer-by-layer assembly into polyelectrolytes multilayer thin-films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 1, pp. 558–565, 2013.
- [61] P. Dallas, D. Stamopoulos, N. Boukos, V. Tzitzios, D. Niarchos, and D. Petridis, "Characterization, magnetic and transport properties of polyaniline synthesized through interfacial polymerization," *Polymer*, vol. 48, no. 11, pp. 3162–3169, May 2007.
- [62] J. Chen, D. Chao, X. Lu, and W. Zhang, "Novel interfacial polymerization for radially oriented polyaniline nanofibers," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 6, pp. 1419–1423, Mar. 2007.
- [63] G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 387–396, Jan. 1988.

- [64] M. Takakubo, "Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline," *Synth. Met.*, vol. 33, no. 1, pp. 19–26, Nov. 1989.
- [65] F. Lux, "Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings," *Polymer*, vol. 35, no. 14, pp. 2915–2936, Jul. 1994.
- [66] Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, and W. W. Focke, "A study of the mechanism of aniline polymerization," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 2385–2396, Jun. 1989.
- [67] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, and K. Kossev, "On the mechanism of oxidative polymerization of aniline," *Polymer*, vol. 34, no. 11, pp. 2434–2437, 1993.
- [68] N. Gospodinova, P. Mokreva, and L. Terlemezyan, "Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added acids," *Polymer*, vol. 34, no. 11, pp. 2438–2439, 1993.
- [69] G. Ćirić-Marjanović, E. N. Konyushenko, M. Trchová, and J. Stejskal, "Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment," *Synth. Met.*, vol. 158, no. 5, pp. 200–211, Mar. 2008.
- [70] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 108, no. 2, pp. 318–333, 2008.
- [71] J. Ki, L. Starovoytova, M. Trchová, E. N. Konyushenko, and J. Stejskal, "NMR Investigation of Aniline Oligomers Produced in the Early Stages of Oxidative Polymerization of Aniline," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 19, pp. 6666–6673, May 2009.
- [72] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, and D. Khastgir, "Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 1, pp. 57–64, 2008.
- [73] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, "Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 16–17, pp. 1148–1154, Aug. 2006.
- [74] S. Bhadra, N. K. Singha, S. Chattopadhyay, and D. Khastgir, "Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters

- through regression analysis,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, no. 15, pp. 2046–2059, 2007.
- [75] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, “Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties,” *Polym. Int.*, vol. 56, no. 7, pp. 919–927, 2007.
- [76] S. Bhadra and D. Khastgir, “Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron beam irradiation (structure–property relationship),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 10, pp. 1824–1832, Oct. 2007.
- [77] A. G. MacDiarmid, “Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed?,” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 27–34, Jan. 1997.
- [78] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, “Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, no. 3, pp. 1900–1904, 2007.
- [79] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, “Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity,” *Synth. Met.*, vol. 156, no. 16–17, pp. 1148–1154, Aug. 2006.
- [80] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, and A. P. Monkman, “Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films,” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 777–778, Jan. 1997.
- [81] P. Kiattibutr, L. Tarachiwin, L. Ruangchuay, A. Sirivat, and J. Schwank, “Electrical conductivity responses of polyaniline films to SO₂–N₂ mixtures: effect of dopant type and doping level,” *React. Funct. Polym.*, vol. 53, no. 1, pp. 29–37, Oct. 2002.
- [82] B. Wessling, “Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline),” *Synth. Met.*, vol. 93, no. 2, pp. 143–154, Mar. 1998.
- [83] M. S. Cho, S. Y. Park, J. Y. Hwang, and H. J. Choi, “Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, no. 1–2, pp. 15–18, Jan. 2004.
- [84] S. K. Dhawan, N. Singh, and D. Rodrigues, “Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 105, Jan. 2003.
- [85] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, M.-A. Lecorre, and M. Tissier, “Conducting polyaniline: Removable SEM discharge layer,” *Microelectron. Eng.*, vol. 13, no. 1–4, pp. 515–518, Mar. 1991.

- [86] R. J. Mortimer, "Organic electrochromic materials," *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 18, pp. 2971–2981, May 1999.
- [87] E. Kim and Y. Kim, "Layer-by-Layer Assembled Electrochromic Film Based on an Alkylsulfonated Polyaniline," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 447, no. 1, p. 173/[491]–179/[497], May 2006.
- [88] A. a. Argun, A. Cirpan, and J. r. Reynolds, "The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 1338–1341, 2003.
- [89] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, and O. S. Wolfbeis, "Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines," *Anal. Chim. Acta*, vol. 357, no. 3, pp. 247–252, Dec. 1997.
- [90] E. Pringsheim, D. Zimin, and O. S. Wolfbeis, "Fluorescent Beads Coated with Polyaniline: A Novel Nanomaterial for Optical Sensing of pH," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 819–822, 2001.
- [91] P. Rannou, B. Dufour, J.-P. Travers, A. Pron, D. Djurado, H. Janeczek, and D. Sek, "Temperature-Induced Transitions in Doped Polyaniline: Correlation between Glass Transition, Thermochromism and Electrical Transport," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 41, pp. 10553–10559, Oct. 2002.
- [92] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner, "Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, pp. 314–315, Jan. 2003.
- [93] M. Nechtschein, C. Santier, J. P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, and M. Ripert, "Water effects in polyaniline: NMR and transport properties," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 311–316, Feb. 1987.
- [94] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, and H. Shiigi, "The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite film," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 12, pp. 2363–2366, Jan. 1997.
- [95] M. Joubert, M. Bouhadid, D. Bégué, P. Iratçabal, N. Redon, J. Desbrières, and S. Reynaud, "Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices," *Polymer*, vol. 51, no. 8, pp. 1716–1722, Apr. 2010.
- [96] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières, and S. Reynaud, "Effect of Humidity on Ammonia Gas Sensitivity of Intrinsically Conducting Composite Films," *Macromol. Symp.*, vol. 268, no. 1, pp. 9–13, Jul. 2008.

- [97] J. L. Wojkiewicz, V. N. Bliznyuk, S. Carquigny, N. Elkamchi, N. Redon, T. Lasri, A. A. Pud, and S. Reynaud, "Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 1394–1403, Dec. 2011.
- [98] Z. M. Tahir, E. C. Alocilja, and D. L. Grooms, "Polyaniline synthesis and its biosensor application," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, no. 8, pp. 1690–1695, Feb. 2005.
- [99] E. Shoji and M. S. Freund, "Potentiometric Saccharide Detection Based on the pKa Changes of Poly(aniline boronic acid)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 42, pp. 12486–12493, Oct. 2002.
- [100] Y. Ma, N. Li, C. Yang, and X. Yang, "One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/polyaniline composite and its application in glucose sensing," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, pp. 1–6, Nov. 2005.
- [101] S. Roth and W. Graupner, "Conductive polymers: Evaluation of industrial applications," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3623–3631, Apr. 1993.
- [102] T. Hino, S. Taniguchi, and N. Kuramoto, "Syntheses of conductive adhesives based on epoxy resin and polyanilines by using N-tert-butyl-5-methylisoxazolium perchlorate as a thermally latent curing reagent," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 718–726, 2006.
- [103] M. Hosoda, T. Hino, and N. Kuramoto, "Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methyl methacrylate)," *Polym. Int.*, vol. 56, no. 11, pp. 1448–1455, 2007.
- [104] R. A. de Barros, C. R. Martins, and W. M. de Azevedo, "Writing with conducting polymer," *Synth. Met.*, vol. 155, no. 1, pp. 35–38, Oct. 2005.
- [105] Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, "Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 11–13, pp. 779–783, Jun. 2006.
- [106] D. Bowman and B. R. Mattes, "Conductive Fibre Prepared From Ultra-High Molecular Weight Polyaniline for Smart Fabric and Interactive Textile Applications," *Synth. Met.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 29–32, Sep. 2005.
- [107] A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, and A. Miyake, "Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MB-capacity barium ferrite floppy disk's antistatic coating," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3696–3701, Apr. 1993.
- [108] K. F. Schoch Jr., W. A. Byers, and L. J. Buckley, "Deposition and characterization of conducting polymer thin films on insulating substrates," *Synth. Met.*, vol. 72, no. 1, pp. 13–23, Apr. 1995.

- [109] V. G. Kulkarni, J. C. Campbell, and W. R. Mathew, "Transparent conductive coatings," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3780–3785, Apr. 1993.
- [110] M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, and M. S. Jhon, "Synthesis and Electrorheological Characteristics of Polyaniline-Coated Poly(methyl methacrylate) Microsphere: Size Effect," *Langmuir*, vol. 19, no. 14, pp. 5875–5881, Jul. 2003.
- [111] I. S. Lee, M. S. Cho, and H. J. Choi, "Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology," *Polymer*, vol. 46, no. 4, pp. 1317–1321, Feb. 2005.
- [112] I. S. Lee, J. Y. Lee, J. H. Sung, and H. J. Choi, "Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension," *Synth. Met.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 173–176, Sep. 2005.
- [113] M. S. Cho, H. J. Choi, and W.-S. Ahn, "Enhanced Electrorheology of Conducting Polyaniline Confined in MCM-41 Channels," *Langmuir*, vol. 20, no. 1, pp. 202–207, Jan. 2004.
- [114] H. J. Choi, T. W. Kim, M. S. Cho, S. G. Kim, and M. S. Jhon, "Electrorheological characterization of polyaniline dispersions," *Eur. Polym. J.*, vol. 33, no. 5, pp. 699–703, May 1997.
- [115] H. Bai, Q. Chen, C. Li, C. Lu, and G. Shi, "Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing," *Polymer*, vol. 48, no. 14, pp. 4015–4020, Jun. 2007.
- [116] M. Irimia-Vladu and J. W. Fergus, "Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 21–24, pp. 1401–1407, Dec. 2006.
- [117] X. B. Yan, Z. J. Han, Y. Yang, and B. K. Tay, "NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 107–113, Apr. 2007.
- [118] V. Dixit, S. C. K. Misra, and B. S. Sharma, "Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 104, no. 1, pp. 90–93, Jan. 2005.
- [119] S. Jain, A. B. Samui, M. Patri, V. R. Hande, and S. V. Bhoraskar, "PEP/polyaniline based multilayered chlorine sensor," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 609–613, May 2005.

- [120] M. Ando, C. Swart, E. Pringsheim, V. M. Mirsky, and O. S. Wolfbeis, "Optical ozone-sensing properties of poly(2-chloroaniline), poly(N-methylaniline) and polyaniline films," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 528–534, Jul. 2005.
- [121] J.-S. Kim, S.-O. Sohn, and J.-S. Huh, "Fabrication and sensing behavior of PVF2 coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 409–413, Jul. 2005.
- [122] S. H. Hosseini and A. A. Entezami, "Preparation and characterization of polyaniline blends with polyvinyl acetate, polystyrene and polyvinyl chloride for toxic gas sensors," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 12, no. 8, pp. 482–493, 2001.
- [123] S. S. Joshi, C. D. Lokhande, and S.-H. Han, "A room temperature liquefied petroleum gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 240–245, Apr. 2007.
- [124] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, and K. Varahramyan, "Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 218–222, Mar. 2006.
- [125] C. Muthukumar, S. D. Kesarkar, and D. N. Srivastava, "Conductometric mercury [II] sensor based on polyaniline-cryptand-222 hybrid," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 602, no. 2, pp. 172–180, Apr. 2007.
- [126] A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, J. Jang, J. A. Romagnoli, T. Taguchi, and E. Maeder, "Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices," *Thin Solid Films*, vol. 363, no. 1–2, pp. 163–166, Mar. 2000.
- [127] K. Arora, G. Sumana, V. Saxena, R. K. Gupta, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, M. K. Pandey, S. Chand, and B. D. Malhotra, "Improved performance of polyaniline-uricase biosensor," *Anal. Chim. Acta*, vol. 594, no. 1, pp. 17–23, Jun. 2007.
- [128] J. Ren, F. He, L. Zhang, C. Su, and Z. Liu, "A new B-PAn-P system for the detection of bacteria population," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 125, no. 2, pp. 510–516, Aug. 2007.
- [129] Y. Andreu, S. de Marcos, J. R. Castillo, and J. Galbán, "Sensor film for Vitamin C determination based on absorption properties of polyaniline," *Talanta*, vol. 65, no. 4, pp. 1045–1051, Feb. 2005.
- [130] A. A. Syed and M. K. Dinesan, "Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator," *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, pp. 209–215, Jun. 1990.

- [131] M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, and R. B. Kaner, "Conjugated polymer films for gas separations," *Science*, vol. 252, no. 5011, pp. 1412–1415, Jun. 1991.
- [132] S. Kuwabata and C. R. Martin, "Investigation of the gas-transport properties of polyaniline," *J. Membr. Sci.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 1–12, May 1994.
- [133] D. L. Pile and A. C. Hillier, "Electrochemically modulated transport through a conducting polymer membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 119–131, Oct. 2002.
- [134] V. M. Schmidt, D. Tegtmeier, and J. Heitbaum, "Conducting polymers as membranes with variable permeabilities for neutral compounds: Polypyrrole and polyaniline in aqueous electrolytes," *Adv. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 428–431, 1992.
- [135] G. Bidan and B. Ehui, "One-step electrosynthesis and characterization of poly(aniline)-Nafion and poly(3-methylthiophene)-Nafion composite films," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 20, pp. 1568–1570, Jan. 1989.
- [136] K. Doblhofer and R. D. Armstrong, "Membrane-type coatings on electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 33, no. 4, pp. 453–460, Apr. 1988.
- [137] J. Lu, K.-S. Moon, B.-K. Kim, and C. P. Wong, "High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications," *Polymer*, vol. 48, no. 6, pp. 1510–1516, Mar. 2007.
- [138] V. Gupta and N. Miura, "Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1721–1726, Dec. 2006.
- [139] J.-H. Sung, S.-J. Kim, and K.-H. Lee, "Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications," *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 258–267, Feb. 2004.
- [140] C. Meng, C. Liu, and S. Fan, "Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties," *Electrochem. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 186–189, Jan. 2009.
- [141] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, "Dielectric properties and EMI shielding efficiency of polyaniline and ethylene 1-octene based semi-conducting composites," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 396–403, Mar. 2009.
- [142] A. J. Epstein, J. Joo, R. S. Kohlman, G. Du, A. G. MacDiarmid, E. J. Oh, Y. Min, J. Tsukamoto, H. Kaneko, and J. P. Pouget, "Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state of conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 65, no. 2–3, pp. 149–157, Aug. 1994.

- [143] J. Joo, E. J. Oh, G. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes," *Synth. Met.*, vol. 69, no. 1–3, pp. 251–254, Mar. 1995.
- [144] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, and Yang, "Polyaniline Nanofiber/Gold Nanoparticle Nonvolatile Memory," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1077–1080, Jun. 2005.
- [145] T. E. Herod and J. B. Schlenoff, "Doping-induced strain in polyaniline: stretchoelectrochemistry," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 951–955, Jul. 1993.
- [146] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, and A. G. MacDiarmid, "Artificial muscle: Electromechanical actuators using polyaniline films," *Synth. Met.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 2211–2212, Apr. 1995.
- [147] A. G. MacDiarmid, L. J. Yang, W. J. Huang, and B. J. Humphrey, "Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 393–398, Feb. 1987.
- [148] N. L. D. Somasiri and A. G. Macdiarmid, "Polyaniline: characterization as a cathode active material in rechargeable batteries in aqueous electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, no. 1, pp. 92–95, Jan. 1988.
- [149] K. Koga, S. Yamasaki, K. Narimatsu, and M. Takayanagi, "Electrically conductive composite of polyaniline—aramid and its application as a cathode material for secondary battery," *Polym. J.*, vol. 21, no. 9, pp. 733–738.
- [150] J. Desilvestro, W. Scheifele, and O. Haas, "In Situ Determination of Gravimetric and Volumetric Charge Densities of Battery Electrodes Polyaniline in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 10, pp. 2727–2736, Oct. 1992.
- [151] Y. Qiao, C. M. Li, S.-J. Bao, and Q.-L. Bao, "Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 79–84, Jun. 2007.
- [152] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, and S. Niizuma, "Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization," *Macromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 1793–1796, Aug. 1987.
- [153] M. A. Rodrigues, M.-A. De Paoli, and M. Mastragostino, "Electrochromic properties of chemically prepared polyaniline," *Electrochimica Acta*, vol. 36, no. 14, pp. 2143–2146, 1991.

- [154] B. P. Jelle, G. Hagen, S. M. Hesjevik, and R. Ødegård, "Transmission through an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 13, no. 3, pp. 239–241, Apr. 1992.
- [155] B. P. Jelle, G. Hagen, S. Sunde, and R. Ødegård, "Dynamic light modulation in an electrochromic window consisting of polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte," *Synth. Met.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 315–320, Mar. 1993.
- [156] Y. Renkuan, L. Yuxue, Y. Hong, W. Yongbin, Z. Xiangqin, X. Jian, and S. Xuechu, "Study of photoelectric characteristics of p-PAn/n-Si junction," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 4087–4092, Apr. 1993.
- [157] E. Dalas, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, G. Maroulis, and L. Kobotiatis, "Aqueous precipitation and electrical properties of In₂S₃: characterization of the In₂S₃/polyaniline and In₂S₃/polypyrrole heterojunctions," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 20, pp. 5456–5460, Jan. 1993.
- [158] P. Y. Stakhira, Y. I. Vertsimaha, O. I. Aksimentyeva, B. R. Cizh, and V. . Cherpak, "Hybrid solar cells based on dispersed InSe- polyaniline composites," *Phys. Chem. Solid State*, vol. 6, no. 1, pp. 96–98, 2005.
- [159] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, and W. Chen, "Polyaniline/TiO₂ solar cells," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 9–10, pp. 721–723, May 2006.
- [160] S. Xing, C. Zhao, L. Niu, Y. Wu, J. Wang, and Z. Wang, "Diode-like behavior based on polyaniline and Pt," *Solid-State Electron.*, vol. 50, no. 9–10, pp. 1629–1633, Sep. 2006.
- [161] C. Zhao, S. Xing, Y. Yu, W. Zhang, and C. Wang, "A novel all-plastic diode based upon pure polyaniline material," *Microelectron. J.*, vol. 38, no. 3, pp. 316–320, Mar. 2007.
- [162] S.-A. Chen, K.-R. Chuang, C.-I. Chao, and H.-T. Lee, "White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer," *Synth. Met.*, vol. 82, no. 3, pp. 207–210, Sep. 1996.
- [163] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, and A. L. Rogach, "A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 8, pp. 1787–1789, Jan. 1999.
- [164] D. W. DeBerry, "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 5, pp. 1022–1026, May 1985.

- [165] G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A. Z. Pich, and H.-J. Adler, "On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3216–3233, Dec. 2005.
- [166] T. Tüken, B. Yazici, and M. Erbil, "The use of polythiophene for mild steel protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 51, no. 3, pp. 205–212, Dec. 2004.
- [167] T. Tüken, B. Yazıcı, and M. Erbil, "Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 53, no. 1, pp. 38–45, May 2005.
- [168] T. Page McAndrew, Susan A. Miller, Andrew G. Gilicinski, and Lloyd M. Robeson, "Polyaniline in Corrosion-Resistant Coatings," vol. Vol. 689, pp. 396–408, Mar. 1998.
- [169] S. Sathiyarayanan, S. K. Dhawan, D. C. Trivedi, and K. Balakrishnan, "Soluble conducting poly ethoxy aniline as an inhibitor for iron in HCl," *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 1831–1841, Dec. 1992.
- [170] E. Stupnišek-Lisac and M. Metikos-Huković, "Technical note: Electrochemical study of substituted pyrroles for protection of iron during pickling," *Br. Corros. J.*, vol. 28, no. 1, pp. 74–76, Jan. 1993.
- [171] B. C. Beard and P. Spellane, "XPS Evidence of Redox Chemistry between Cold Rolled Steel and Polyaniline," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 1949–1953, Sep. 1997.
- [172] M.-C. Bernard, C. Deslouis, T. E. Moustafid, A. Hugot-LeGoff, S. Joiret, and B. Tribollet, "Combined impedance and raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1381–1382, Jun. 1999.
- [173] P. J. Kinlen, V. Menon, and Y. Ding, "A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 10, pp. 3690–3695, Oct. 1999.

SOMMAIRE

2.1. Produits chimiques	49
2.2. Synthèse et caractérisation de l'acide décylphosphonique	49
2.2.1. Synthèse du décylphosphonate de diéthyle	51
2.2.2. Synthèse de l'acide décylphosphonique.....	52
2.2.3. Caractérisation de l'acide décylphosphonique	53
2.2.3.1. Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	53
2.2.3.2. Propriétés thermiques.....	54
2.2.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	56
2.3. Synthèse et caractérisation de la polyaniline.....	58
2.3.1. Synthèse de polyaniline émeraldine sel de référence (PANI-HCl).....	58
2.3.2. Synthèse de polyaniline émeraldine base de référence (PANI-EB).....	59
2.3.3. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire direct (MD)	59
2.3.4. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire inverse (MI).....	60
2.3.5. Techniques de caractérisation de la PANI	60
2.3.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	60
2.3.5.2. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL).....	62
2.3.5.3. Analyse thermogravimétrique	62

2.3.5.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	63
2.3.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
2.3.5.6. Diffraction des rayons X (DRX)	63
2.3.5.7. Conductivité par la méthode quatre pointes	63
2.3.5.8. Viscosité	65
2.3.5.9. Solubilité	67
2.4. Evaluation des performances anticorrosives de la PANI	67
2.4.1. Formation des peintures	67
2.4.1.1. Préparation du substrat	67
2.4.2. Propriétés de protection des revêtements	74
2.4.2.1. Vieillissement en enceinte brouillard salin	74
2.4.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	76
2.4.2.3. Détermination de la concentration de fer par spectrométrie d'absorption atomique.....	79
2.5. Références	80

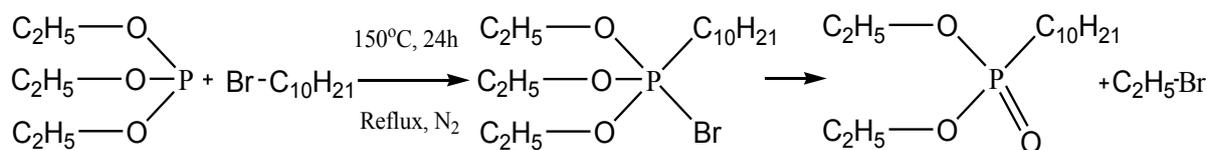
2.1. Produits chimiques

Le Triéthyl phosphate, $\text{P}(\text{OEt})_3$, (98%, Aldrich); le 1-bromodécane, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, (98%, Aldrich) et l'acide chlorhydrique, HCl , (37%, Fluka) sont utilisés pour synthétiser l'acide décylphosphonique dans ce travail. Le chloroforme ($\geq 99,5\%$ Aldrich) ; le sulfate de magnésium anhydre, ($\geq 99,5\%$, Aldrich) et le chlorure de sodium ($\geq 99\%$, Aldrich) sont utilisés pour traiter et purifier l'acide décylphosphonique. L'aniline, (99,5%, Aldrich), le peroxydisulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ($> 98\%$, Aldrich) et le n-heptane ($\geq 99\%$, Acros) sont utilisés lors de la synthèse de la polyaniline. L'acétone et le méthanol ($\geq 99,5\%$, Aldrich) sont utilisés pour précipiter et laver les particules de PANI après la réaction. L'acide sulfurique, H_2SO_4 , (95-98%, Fluka) et la N-méthylpyrrolidone, NMP ($\geq 99,5\%$ BASF) sont utilisés pour caractériser la polyaniline. Le polyvinyle de butyral, PVB, ($M_n = 70000$ à 100000 g/mol, Aldrich) est utilisé comme matrice des systèmes anticorrosion. De l'eau ultra pure (résistivité = $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) a été systématiquement utilisée.

2.2. Synthèse et caractérisation de l'acide décylphosphonique

L'acide décylphosphonique est synthétisé en deux étapes [1]–[4]. La première étape correspond à la réaction de Michaelis-Arbusov entre le triéthyl phosphite et le 1-bromodécane, avec un ratio volumique de 3 : 1. La deuxième étape correspond à l'hydrolyse de l'ester obtenu en milieu HCl concentré (Figure 2.1).

Étape 1 :



Étape 2 :

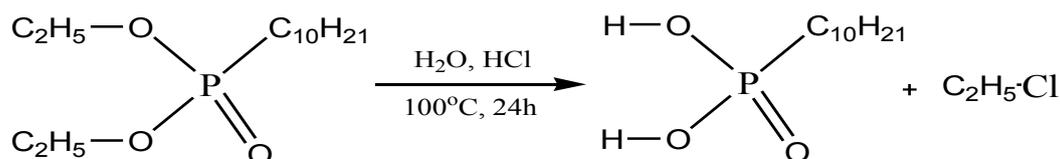


Figure 2.1 - Schéma de synthèse de l'acide décylphosphonique

Le mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov procède en 2 étapes (Figure 2.2). L'addition nucléophile du triéthyle phosphite sur le bromoalcane conduit à un intermédiaire de phosphonium et à l'anion bromure. La seconde étape consiste en une réaction S_N2 entre l'ion phosphonium et l'ion bromure. [5]–[7].

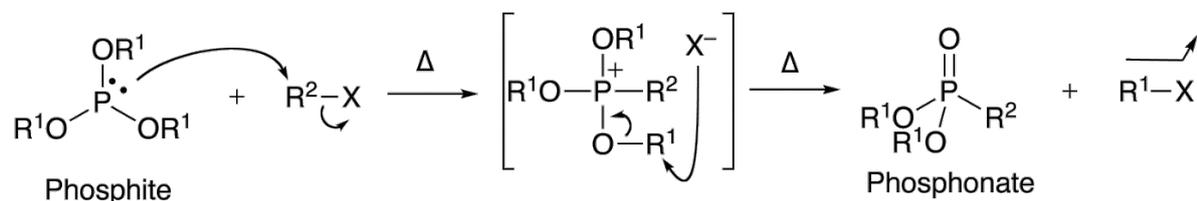


Figure 2.2 - Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov entre le triéthyle phosphite et le bromure d'alkyle [8].

Le mécanisme d'hydrolyse du décylphosphonate de diéthyle est présenté dans la Figure 2.3 [9].

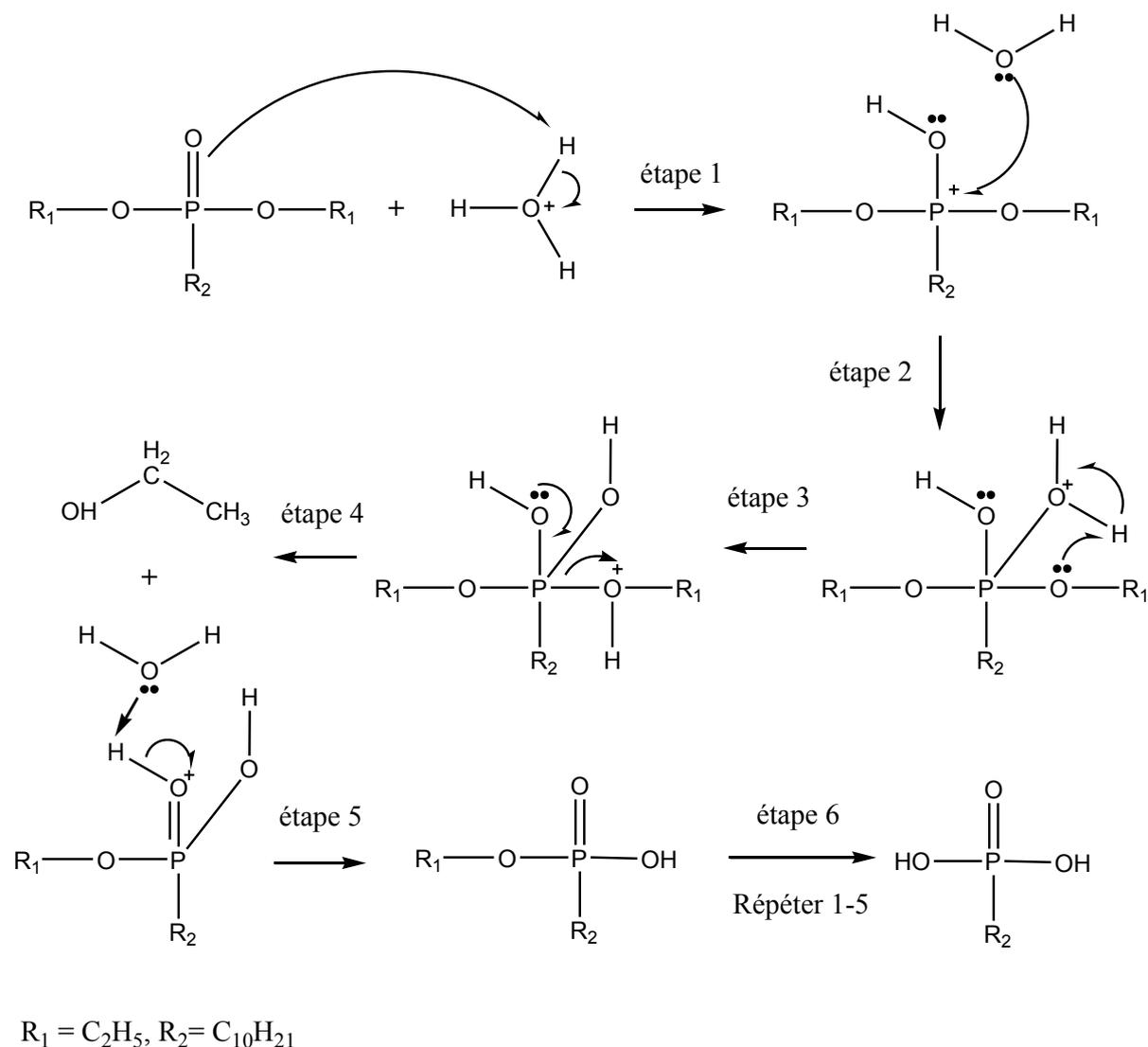


Figure 2.3 - Mécanisme d'hydrolyse du décylphosphonate de diéthyle.

2.2.1. Synthèse du décylphosphonate de diéthyle

Le triéthylphosphite (15 mL, 0,087 mole) et le 1-bromodécane (5 mL, 0,024 mole) sont chauffés à reflux et sous bullage d'azote à 150 °C pendant 24 h [1,2]. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. On ajoute alors 55 mL d'eau distillée afin d'éliminer le triéthylphosphite en excès. Le mélange diphasique est agité pendant 3 h pour assurer une bonne solubilisation du triéthylphosphite en excès dans l'eau. Le décylphosphonate de diéthyle est alors extrait deux fois avec 40 mL de chloroforme. La phase organique, séchée sur $MgSO_4$ et concentrée à l'évaporateur rotatif conduit à une huile incolore.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.832 (t, 3H, C-10), 1.276 (m, 14H, C3 to C9), 1.675 (m, 4H, C1 to C2), 1.213 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$), 4.049 (m, 4H, -O-CH_2).

FTIR (KBr): 2980 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$), 2924 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2850 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), 1459 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$), 1390 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1250 cm^{-1} ($\nu \text{P=O}$), 1164 cm^{-1} ($\delta \text{P-O-Et}$), 1031 ($\nu \text{P-O-Et}$), 775 cm^{-1} (ρCH_2)

2.2.2. Synthèse de l'acide décylphosphonique

Le décylphosphonate de diéthyle issu de l'étape précédente est placé dans un ballon tricol de 500 mL contenant 100 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange réactionnel est agité à reflux pendant 12 h à 100 °C, puis 100 mL d'HCl est ajouté. Après 12 h sous agitation, le mélange est refroidi dans un bain de glace pendant 1 h. On observe alors l'apparition d'un précipité blanc récupéré par filtration, lavé avec plusieurs portions d'acétonitrile, recristallisé dans l'éther de pétrole, et séché sous vide jusqu'à masse constante pour donner 4,559 g de produit (rendement global de 87%) [4], [10].

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.880 (t, 3H, C10), 1.258-1.362 (m, 14H, C3-C9), 1.607-1.736 (m, 4H, C1-C2), 11.255 (s, 2H, PO(OH)_2). **$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):** δ 14.111 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 22.083 (d, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$, $J_{\text{CP}}^2 = 4.9 \text{ Hz}$), 22.685 (s, CH_2), 26.153 (d, $\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$, $J_{\text{CP}}^1 = 144 \text{ Hz}$), 29.100-29.578 (4s, CH_2), 30.596 (d, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$, $J_{\text{CP}}^3 = 17 \text{ Hz}$), 31.903 (s, CH_2) [1].

FTIR (KBr): 2957 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$), 2921 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2848 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), 2728 cm^{-1} (δ , P-OH), 1469 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$), 1403 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1244 cm^{-1} ($\nu \text{P=O}$), 1111-1171 cm^{-1} (hydrogène lié, P=O), 779 cm^{-1} (ρCH_2) [4], [10]. En DSC, un 1^{er} endotherme est observé à 47 °C avec une enthalpie associée (ΔH) de $87.1 \pm 2.6 \text{ J.g}^{-1}$, suivi d'un second endotherme à 65 °C ($\Delta H = 5.3 \pm 1 \text{ J.g}^{-1}$) et d'un 3^{ème} endotherme à 104 °C ($\Delta H = 61 \pm 6.2 \text{ J.g}^{-1}$) [11], [12].

2.2.3. Caractérisation de l'acide décylphosphonique

2.2.3.1. Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses de RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Brüker Avance 400 (400MHz). Le solvant deutéré qui est utilisé dans ces analyses est le chloroforme (CDCl_3). Les lettres s, d, t, q et m désignent respectivement la présence de signaux sous la forme de singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet. Le logiciel MestReC est utilisé pour traiter les données des spectres.

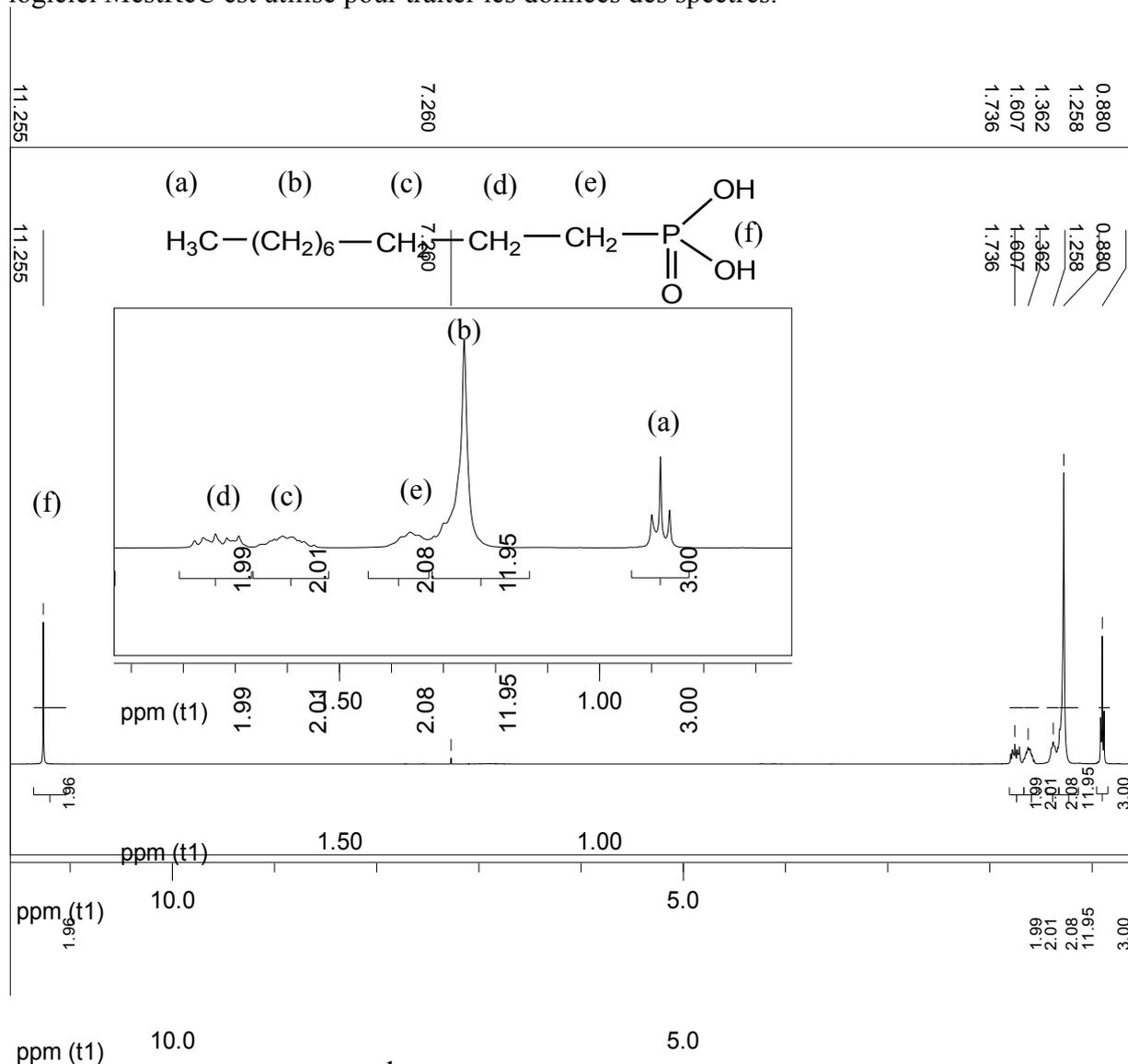


Figure 2.4 - RMN ^1H de l'acide décylphosphonique (dans CDCl_3).

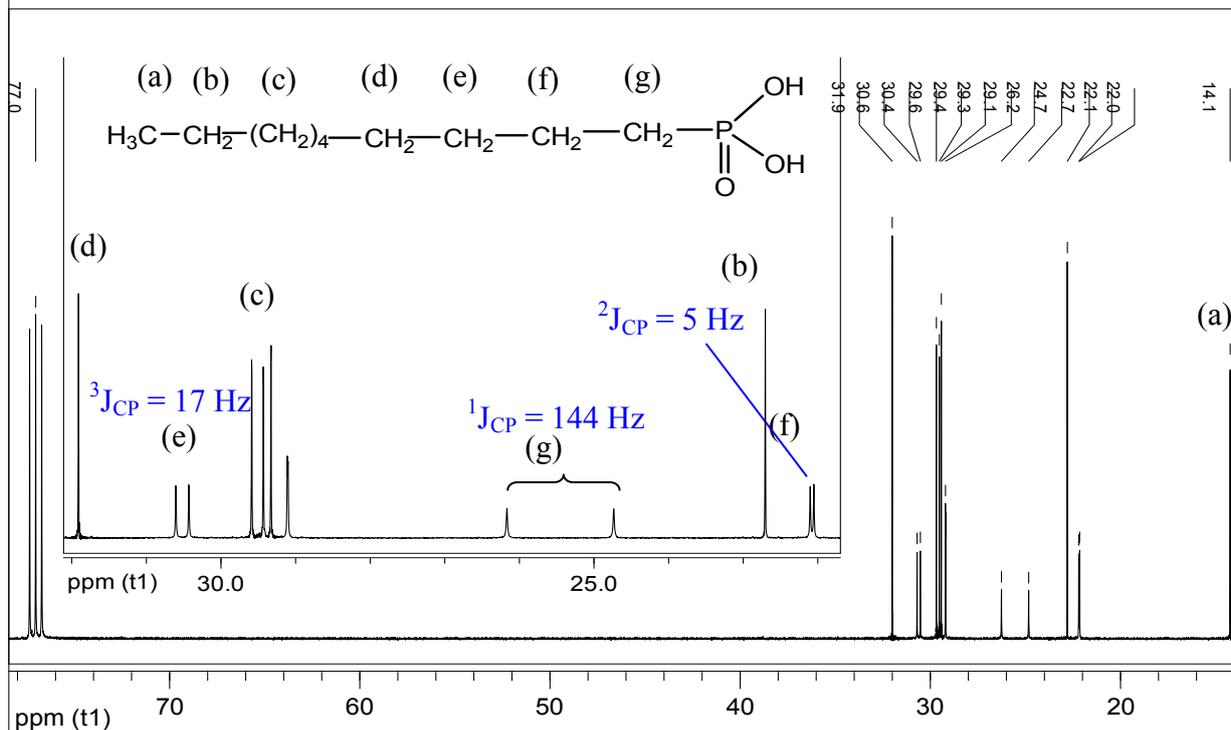


Figure 2.5 - RMN ^{13}C de l'acide décylphosphonique (dans CDCl_3)

ppm (t1) 70 60 50 40 30 20

2.2.3.2. Propriétés thermiques

2.2.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures DSC ont été effectuées à l'aide d'un appareil DSC Q10 de TA Instruments sous atmosphère inerte (azote à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Pour chaque manipulation, deux capsules en aluminium avec des couvercles hermétiques sont utilisées. L'une, vide, est utilisée comme référence et l'autre est rempli de l'échantillon à analyser (5-10 mg). Deux rampes successives sont effectuées entre 30° et 150°C à une vitesse de chauffe de $10^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les transitions thermiques des produits sont mesurées lors de la seconde rampe. La température de transition vitreuse T_g est déterminée au milieu de la transition en utilisant le logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000. La valeur reportée est donc $T_{g \text{ midpoint}}$ comme illustré dans la Figure 2.6.

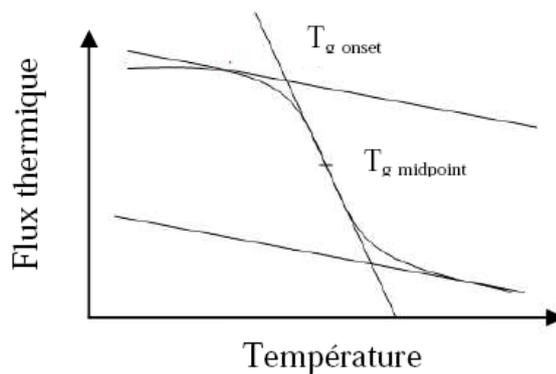


Figure 2.6 - Détermination de la température de transition vitreuse T_g

La température et l'enthalpie des transitions thermiques sont calibrées avec des étalons d'indium, dodécane, plomb et chloroforme deutéré. L'incertitude des valeurs est de $\pm 0,2$ °C et de $\pm 4\%$ pour les mesures de température et d'enthalpie, respectivement [13].

La Figure 2.7 présente le thermogramme DSC de l'acide décylphosphonique.

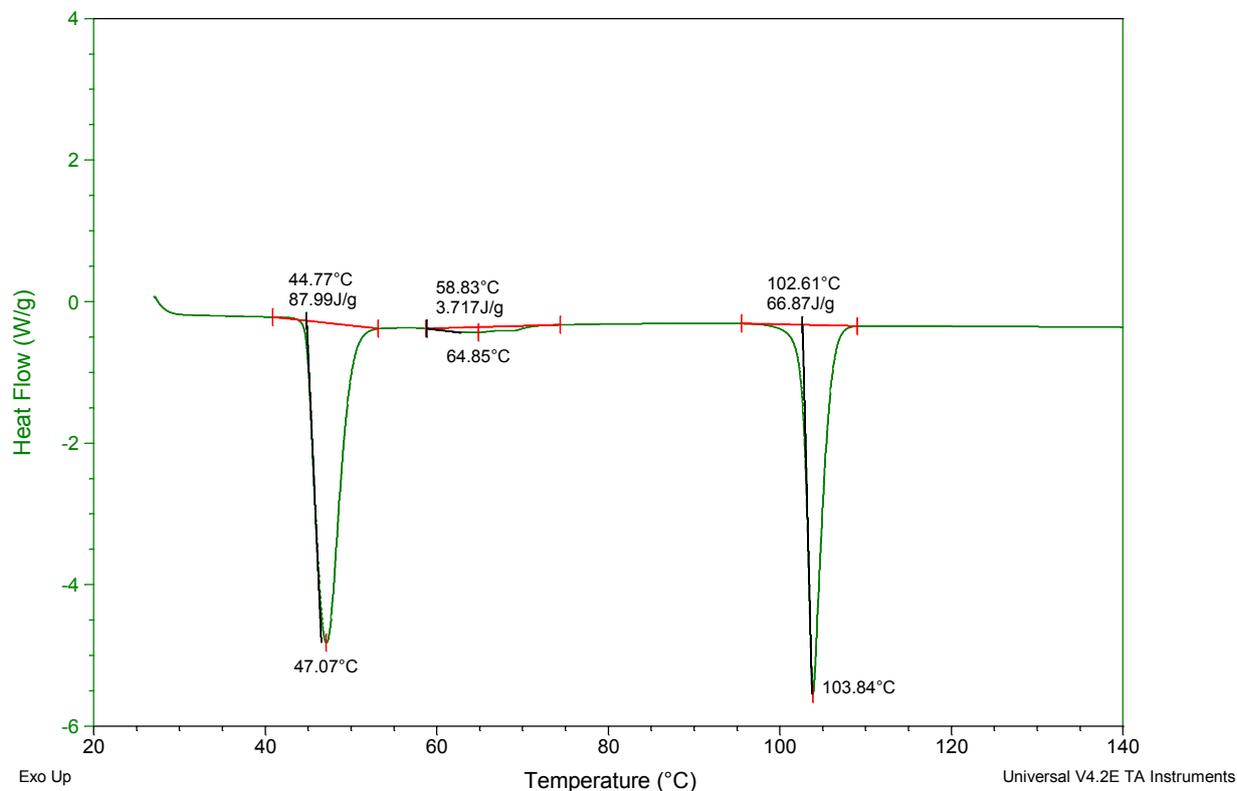


Figure 2.7 - Thermogramme DSC de l'acide décylphosphonique

2.2.3.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température. L'appareil utilisé dans ce travail est un TGA Q600 de TA Instruments. Les mesures sont effectuées sous un flux d'air ou d'azote avec un débit de 100 mL.min⁻¹. La masse de produit déposée dans le creuset en alumine est d'environ 10 mg. Les thermogrammes sont enregistrés sur une gamme de température de 30 à 1000 °C à une vitesse de rampe de 10 °C.min⁻¹.

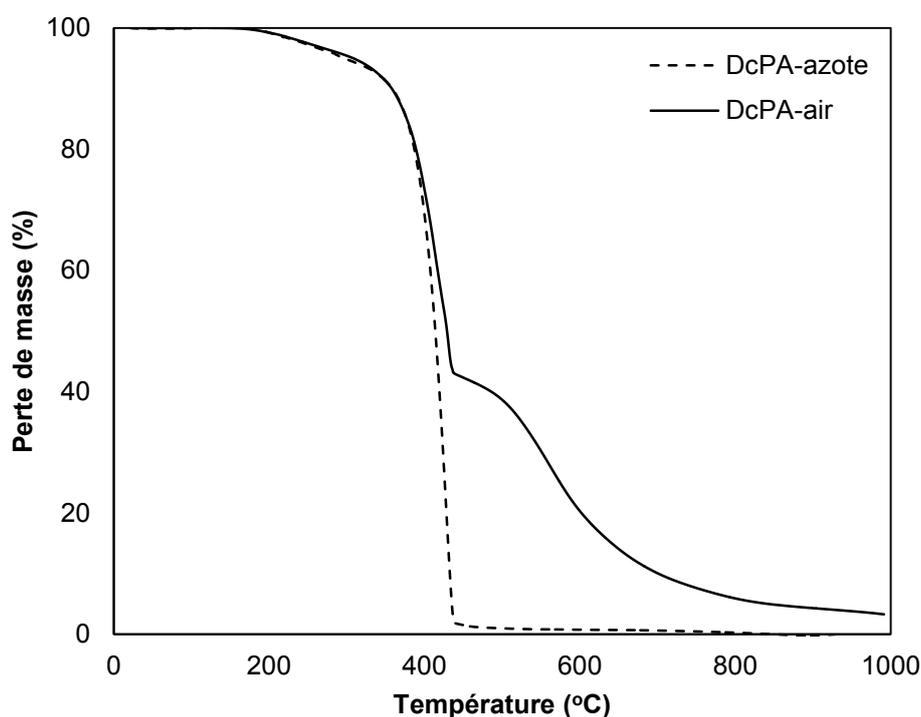


Figure 2.8- Thermogrammes ATG de l'acide décylphosphonique.

2.2.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges en transmission de l'acide décylphosphonique sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde de 4000 à 400 cm⁻¹ sur un spectromètre IRTF Nexus de ThermoNicolet. Les spectres sont obtenus en accumulant 64 scans à une résolution de 4 cm⁻¹. La Figure 2.9 et le Tableau 2.1 présentent le spectre IRTF de l'acide décylphosphonique et l'attribution des différentes bandes d'absorption, respectivement.

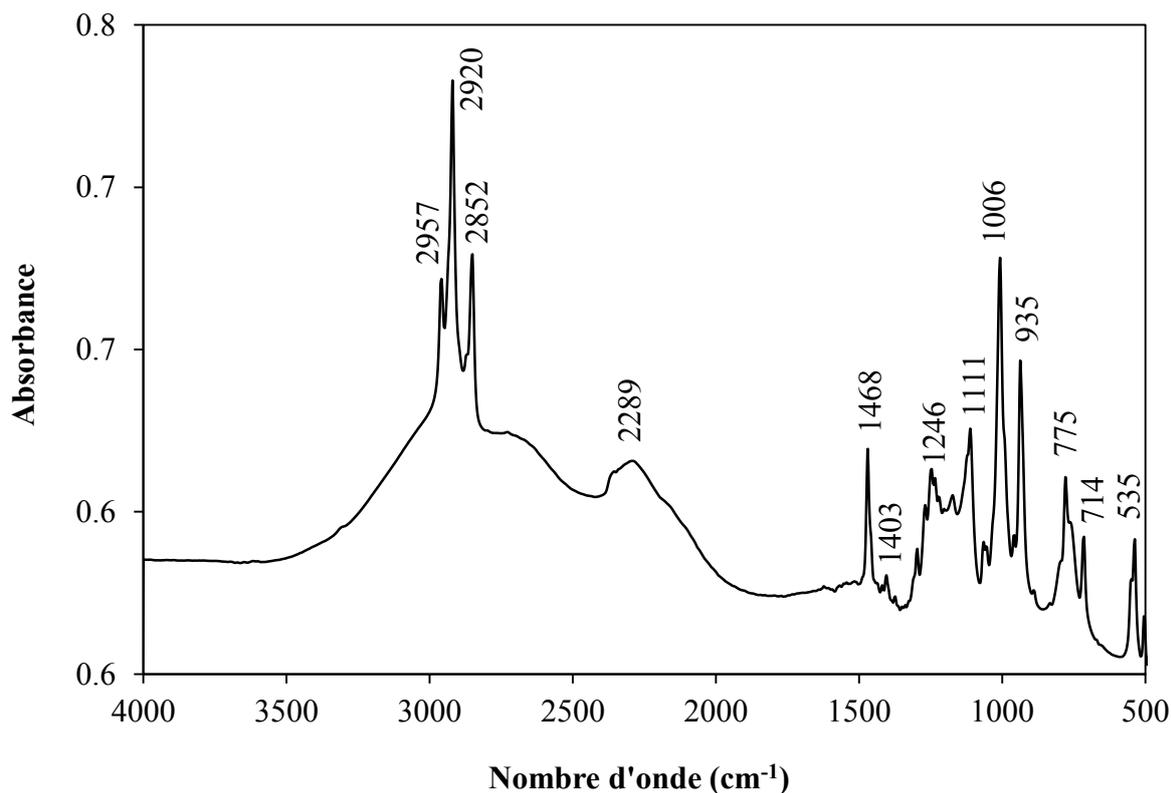


Figure 2.9 - Spectre IRTF de l'acide décylphosphonique (Transmission)

Tableau 2.1- Bandes d'absorption IR des fonctions chimiques de l'acide décylphosphonique [4], [10].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
2957	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2920	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2852	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2289	Vibration de la liaison d'hydrogène
1468	$\delta(\text{CH}_2)$
1403	$\delta(\text{CH}_2)$
1295	$\omega(\text{CH}_2)$
1246	$\delta(\text{OH})$
1111	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1006	$\nu(\text{P}-\text{O})$

935	$\nu(\text{P-O})$
775	$\gamma(\text{OH})$
714	$\gamma(\text{CH}_2)$
535	$\delta(\text{PO})$

2.3. Synthèse et caractérisation de la polyaniline

2.3.1. Synthèse de polyaniline émeraldine sel de référence (PANI-HCl)

La PANI-HCl est préparée par oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu aqueux comme décrit par Stejskal *et al.* [14]. Dans cette méthode, deux solutions sont préparées, l'une contenant le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,025 mole, 5,71g) dissous dans 50 ml de HCl 1M, et l'autre l'aniline (0,02 mol, 1,863 g) également dissous dans 50 ml de HCl 1 M. La polymérisation est amorcée par l'addition lente de la solution d'oxydant à la solution de monomère. La réaction est illustrée dans la Figure 2.10.

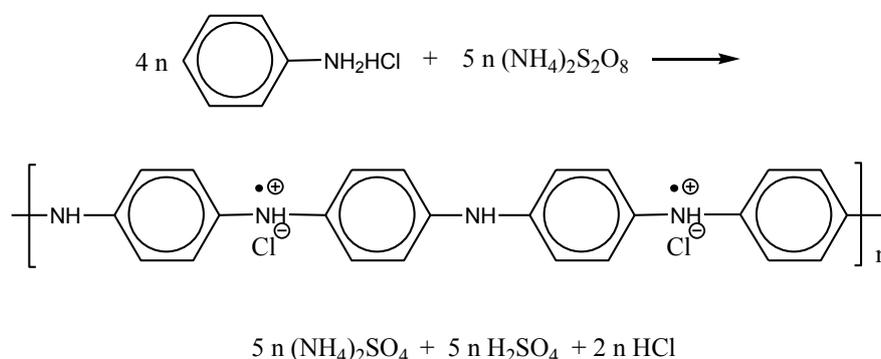


Figure 2.10 - Oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium.

Après 24 h de réaction, la PANI est filtrée puis lavée avec 300 ml de HCl 1M et avec la même quantité d'acétone jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Après séchage à l'air puis sous vide à 60 °C, on obtient 2,184 g d'une poudre fine (rendement de l'ordre de 98%).

2.3.2. Synthèse de polyaniline émeraldine base de référence (PANI-EB)

La PANI-HCl (0,5 g) est mise en contact avec 50 ml de la solution NH_4OH 0,1 M à 25 °C afin de convertir la polyaniline émeraldine sel en émeraldine base (PANI-EB). Ce processus est décrit dans la Figure 2.11.

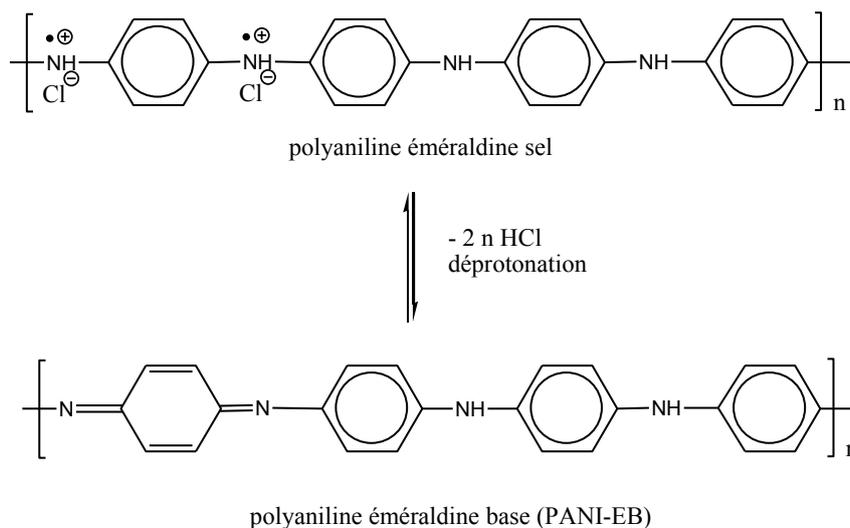


Figure 2.11 - Conversion de la polyaniline émeraldine sel en polyaniline émeraldine base.

Après 24h, le polymère est lavé plusieurs fois avec l'eau et l'acétone jusqu'à $\text{pH} = 7$ puis séché sous vide à 25 °C pour obtenir 0,413 g d'une poudre noire reflet cuivré (rendement = 97%).

2.3.3. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire direct (MD)

Dans une réaction de polymérisation typique, on ajoute 0,694 g (3,125 mmole) d'acide décylphosphonique (DcPA) à 330 mL d'eau déminéralisée dans un bécher de 500 mL sous agitation magnétique. Le mélange est chauffé à 55 °C sous agitation constante jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. On introduit alors lentement une solution de 1,56 mmole de peroxydisulfate d'ammonium dans 10 mL d'eau à la solution homogène de DcPA. La solution de monomère est préparée par dissolution de 0,114 mL d'aniline (1,25 mmole) dans 10 mL d'eau. La polymérisation est réalisée par addition de la solution de monomère dans la solution micellaire contenant l'oxydant à une vitesse d'environ 1,0 mL/min.

La couleur de la solution de polymérisation change selon les étapes de polymérisation. Le mélange initial d'aniline, DcPA et APS est incolore et trouble. Au cours du temps, la couleur de la solution change progressivement du blanc au jaune puis au brun et enfin au vert foncé. Après 24h de réaction, la dispersion colloïdale est incorporée dans un bécher de 1 L contenant 200 mL d'acétone. Les particules précipitées sont récupérées par filtration et lavées avec 300 mL d'eau et 100 mL d'acétone. Le DcPA n'est alors plus détecté dans le filtrat (suivi par spectrométrie IRTF). La poudre vert foncée obtenue est séchée sous vide à 40 °C pendant 24 h [14]. Les dispersions colloïdales préparées sont définies par MD-X-Y avec X, rapport molaire APS/Aniline et Y, rapport molaire DcPA/Aniline. La polyaniline obtenue a été dédopée en suivant le même protocole que décrit précédemment (voir 2.3.2.)

2.3.4. Synthèse de polyaniline en milieu micellaire inverse (MI)

0,694 g (3,125 mmole) d'acide décylphosphonique est ajouté dans un ballon bicol de 500 mL contenant 200 mL de n-heptane et 116 mL de chloroforme. Le mélange est agité par ultrasons jusqu'à dissolution complète du DcPa. L'APS (3,125 mmole, 0,713 g) dissous dans 35 mL d'eau est ajoutée lentement à la solution de DcPa sous agitation par ultrasons pour obtenir une dispersion stable. La solution de monomère est préparée par dissolution de 0,568 mL d'aniline (6,25 mmole) dans 34 mL de n-heptane. La polymérisation est réalisée par addition goutte à goutte de la solution de monomère dans le milieu micellaire inverse contenant l'oxydant à température ambiante avec une vitesse de 1 goutte/3 secondes. Les changements de couleur et le traitement des dispersions obtenues sont semblables à ceux décrits pour la polymérisation en milieu micellaire direct. Les dispersions inverses préparées sont définies par MI-X-Y avec X, le rapport molaire APS/aniline et Y, le rapport molaire DcPa/aniline. La polyaniline obtenue a été dédopée en suivant le même protocole que décrit précédemment (voir 2.3.2.).

2.3.5. Techniques de caractérisation de la PANI

2.3.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible pour tous les échantillons sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis 2501PC Shimadzu. La PANI émeraldine sel PANI-HCl étant insoluble dans les solvants organiques usuels, le spectre UV-visible a été obtenu à l'état de film en effectuant la polymérisation dans la cuvette utilisée pour l'analyse UV-vis. Après environ 20 minutes de réaction, le mélange réactionnel est

Effet du pH : une solution diluée de PANI-DcPA est préparée en diluant 1 mL de dispersion avec 30 mL d'eau dont le pH est modifié par l'addition de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,01 M. Ces solutions sont utilisées pour l'analyse par spectrométrie UV-visible et pour déterminer l'effet du pH sur la taille et le potentiel zêta des particules de PANI.

2.3.5.2. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

La méthode DDL repose sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvement Brownien). Quand un faisceau de lumière passe au travers d'une dispersion colloïdale, les particules ou gouttelettes diffusent une partie de cette lumière dans toutes les directions. Les ondes émises par les particules interfèrent et le profil moyen de diffusion (moyenne temporelle) en fonction de l'angle d'observation dépend de nombreux facteurs tels que la taille des particules, leurs concentrations et leurs interactions. La taille des particules de PANI et le potentiel zêta des dispersions ont été déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL) sur l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd avec le logiciel Zetasizer, qui fonctionne à la longueur d'onde de 633 nm et à un angle fixé de 173 °C. Une cuvette en quartz est utilisée dans tous les cas. Chaque mesure est effectuée à 25°C en accumulant 15 scans avec une durée de 20s par scan. Chaque échantillon est mesuré cinq fois pour obtenir une valeur moyenne. Les échantillons MD sont préparés par dilution de 40 µL de la dispersion dans 1,2 mL d'eau distillée. Les échantillons MI sont préparés par dilution de 0,5 mL de la dispersion dans 0,5 mL de n-heptane.

2.3.5.3. Analyse thermogravimétrique

Les propriétés thermiques de la PANI ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) (Q600, TA Instruments). La masse des échantillons varie entre 7 et 15 mg. Les analyses ATG sont effectuées sous conditions dynamiques, à une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un flux d'air ou d'azote de 100 mL/min. Les courbes de perte de masse (%) en fonction de la température sont analysées à l'aide du logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000. La superposition des thermogrammes et la comparaison des températures à 5% de perte de masse initiale ($T_{d5\%}$) et des vitesses maximales de la dérivée du signal de perte de masse (T_{dmax}) permettent d'évaluer les propriétés thermiques des produits.

2.3.5.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre à Transformée de Fourier Nexus de ThermoNicolet. Les spectres de PANI sont enregistrés sous forme de pastille KBr avec un rapport massique (produit /KBr) de l'ordre de 1% dans la gamme de nombre d'onde 4000 - 400 cm^{-1} . Les spectres sont obtenus par accumulation de 64 scans à une résolution de 4 cm^{-1} .

2.3.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules de PANI dans la dispersion ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB, Oxford Instruments). Une goutte de dispersion est déposée sur un plot revêtu d'un adhésif de carbone double face. Après évaporation de l'eau et métallisation à l'or, les observations sont réalisées sous une tension de 10 kV. Les analyses quantitatives de composition chimique ont été réalisées par analyse EDAX d'une pastille obtenue en comprimant 100 mg de poudre de PANI sous 200 bars. L'analyse EDAX a été réalisée sur une fenêtre d'analyse de 30 μm x 30 μm sous une tension de 15 kV.

2.3.5.6. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale des poudres a été réalisée sur un diffractomètre de type Bruker-Siemens, modèle D 5000 équipé d'une anticathode de cuivre utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.5406\text{\AA}$. Cette technique nous permet de déterminer la structure cristalline et les paramètres cristallographiques, et d'estimer la taille moyenne des grains de la poudre. Le porte-échantillon utilisé est adapté à des échantillons en poudre. L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée dans une plage comprise entre 3 et 40° avec un pas de 0,04° et une durée de 20s par point d'acquisition.

2.3.5.7. Conductivité par la méthode quatre pointes

La méthode des quatre pointes est une méthode non destructive de mesure de conductivité d'échantillons sans avoir à gérer les problèmes de résistance de contacts [15]. Pour mesurer la conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle (quatre pointes fines, équidistantes et alignées) formé d'un dipôle dédié à l'injection du courant I (les contacts 1 et 4) et d'un dipôle dédié à la mesure d'une différence de potentiel V (les contacts 2 et 3) (Figure 2.13).

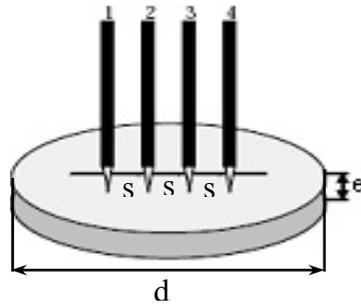


Figure 2.13 - Schéma du montage d'une cellule quatre points

La profondeur de pénétration du courant dans le matériau dépend de l'écartement des électrodes de courant. La densité du courant est plus forte près de la surface qu'en profondeur.

Lorsque $d/2 > e$, la formule suivante pour le calcul de la conductivité est utilisée :

$$\sigma = \frac{I}{G.V} \quad \text{ici:} \quad G = \frac{\pi}{\ln 2} e \cdot C_o \left(\frac{d}{s} \right) \quad \text{équation 2.2}$$

Avec σ : conductivité ($S.cm^{-1}$), I : courant (milliampère), V : tension (millivolt), G : facteur de correction dépendant de la forme et de la dimension de l'échantillon, e : épaisseur de l'échantillon (cm), d : diamètre, s : écartement moyen des contacts, et $C_o(d/s)$: correction supplémentaire pour un diamètre fini ($C_o(d/s) = 0,8665$ avec $d/s = 7,5$) [16]. Les mesures de conductivité électrique sont effectuées à température ambiante en utilisant un dispositif quatre points de type LUCAS LABS 302 et une source Model 2400 SourceMeter&Instrument de KEITHLEY (Photo de la Figure 2.14).



Figure 2.14 - Montage utilisé pour les mesures de conductivité continue par la méthode des quatre points.

Les pastilles ($\Phi=12$ mm, épaisseur=0,27 mm) utilisées pour les mesures de conductivité sont obtenues par compression de 40 mg de poudre de PANI à 300 bars. Les valeurs de conductivité indiquées correspondent à la moyenne issue de mesures sur 3 pastilles du même échantillon.

2.3.5.8. Viscosité

2.3.5.8.1. Viscosité de PANI

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire type Ubbelöhde N° 49533 à mesure automatique du temps d'écoulement, thermostaté à $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Le temps d'écoulement doit être suffisamment long (> 100 secondes) pour pouvoir négliger l'effet d'énergie cinétique *i.e.*, la dissipation d'une partie de la pression hydrostatique conférée par l'accélération de la colonne de liquide. La viscosité cinématique est obtenue par l'équation $v = k.t$, où k est la constante du viscosimètre en mm^2/s^2 donnée par le fabricant ($k = 0.1065 \text{ mm}^2/\text{s}^2$), et t le temps d'écoulement mesuré en secondes. La valeur du temps d'écoulement du solvant H_2SO_4 concentré (95-98%, $d = 1,84 \text{ g/mL}$), moyennée sur 5 mesures, est égal à 101,13 s. La valeur de la viscosité cinématique de l'acide sulfurique 98% à 30°C est égal à $0,1065 \times 101,13 = 10,77 \text{ mm}^2/\text{s}$. La viscosité dynamique est $\mu = v.d = 10,77 \times 1,84 = 19,82 \text{ cP}$. Cette valeur est en accord avec la valeur observée à 30°C en utilisant le nomogramme de la Figure 2.15.

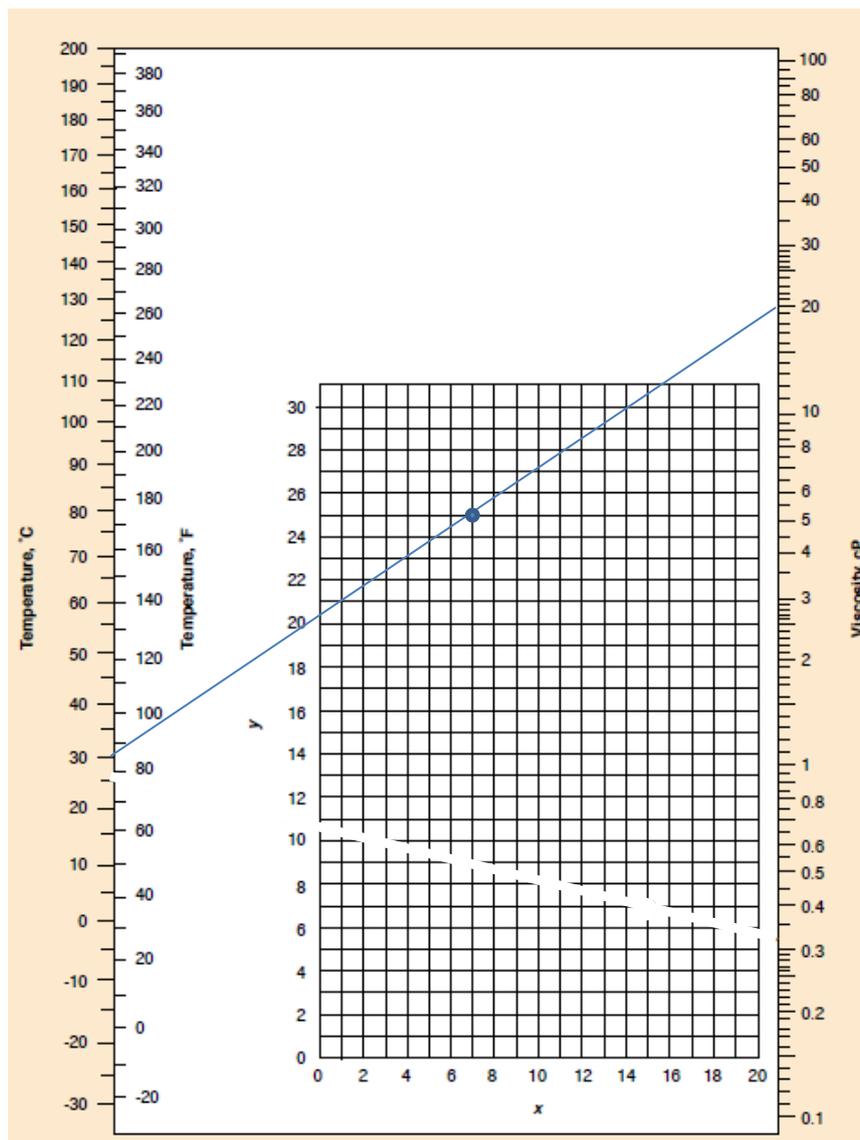


Figure 2.15 - Nomogramme de viscosité en fonction de la température pour les liquides.

Les coordonnées de l'acide sulfurique 98% $(x, y) = (7, 24,8)$ sont issues de la réf. [17]

Pour préparer la solution de PANI, 40 mg de PANI-EB est dissous dans 10 ml de H_2SO_4 (95-98%) sous agitation ultrasonique pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la PANI-EB soit complètement dissoute. Tous les échantillons sont filtrés sur verre fritté numéro 4 (taille de pores de 10 à 16 μm) avant toute mesure viscosimétrique. Par dilution de la solution de PANI-EB à 0,004 g/mL, trois solutions de concentrations 0,003 g/mL, 0,0024 g/mL et 0,0012 g/mL ont été préparées.

2.3.5.8.2. Suivi de la viscosité des solutions aqueuses de DcPA

La viscosité des dispersions est mesurée en utilisant un rhéomètre MCR300 (Anton-Paar Physica) constitué d'un cylindre concentrique (CC27) de rayon interne 13,33 mm et externe 14,46 mm. Les mesures sont réalisées à 25°C et avec un balayage en taux de cisaillement γ de 0,01 s⁻¹ à 300 s⁻¹.

2.3.5.9. Solubilité

La solubilité des produits est évaluée en ajoutant 50 mg d'échantillon à 5 mL de solvant (chloroforme, toluène, n-heptane ou éthanol). Après 1h d'agitation ultrasonique à température ambiante, cette solution est filtrée sur papier filtre sans cendre Whatman, numéro 1. Le précipité restant sur le papier filtre est ensuite séché jusqu'à masse constante puis pesé pour en déduire la solubilité.

2.4. Evaluation des performances anticorrosives de la PANI

2.4.1. Formation des peintures

2.4.1.1. Préparation du substrat

Nous avons travaillé avec des éprouvettes en acier à faible teneur en carbone laminé à froid (Tests Q-Panel, Labomat) de dimension 12,7 x 7,6 x 0,08 cm³. La préparation des éprouvettes consiste à une projection d'abrasif de type corindon, suivi d'un dépoussiérage par un jet d'air comprimé, un dégraissage à l'acétone et un séchage rapide à l'air comprimé.

Formation des revêtements

La matrice polymère utilisée dans ce travail est du polyvinyle de butyral (Figure 2.16.) (Sigma-Aldrich) dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2.2.

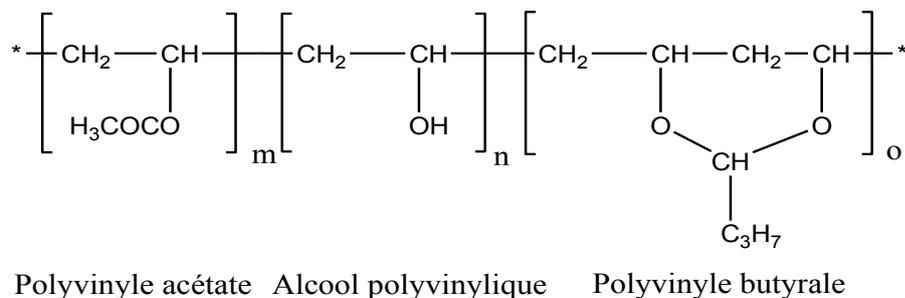


Figure 2.16 - Structure chimique du polyvinyle de butyral.

Tableau 2.2 - Caractéristiques du PVB

Paramètres	Valeur
Forme	Poudre
M moyen	70 000 – 100 000
Composition	Acétate, 0-1,5% en poids
	Hydroxyle, 18-20% en poids
	Vinyle butyrale, 80% en poids
Viscosité	6-9 cSt, 6% en poids dans méthanol (20°C)
Tg	72-78°C
Densité	1,083 g/mL at 25°C

L'analyse IRTF en mode ATR est présentée dans la Figure 2.17 et le Tableau 2.3 récapitule l'attribution des principales bandes d'absorption.

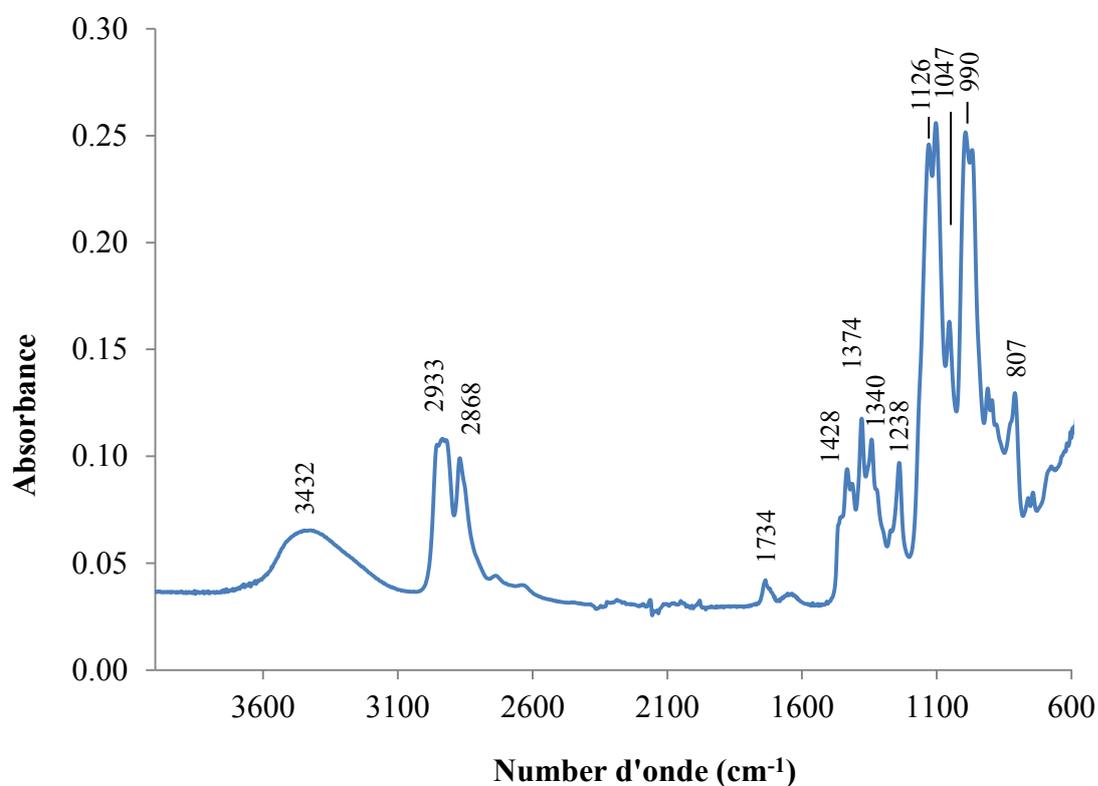


Figure 2.17 - Spectre infra rouge en mode ATR de la matrice de polyvinyle de butyral.

Tableau 2.3- Bandes d'absorption IR du PVB [18].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration
3432	$\nu(\text{OH})$ alcool
2933	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2868	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1734	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ester
1428	$\delta(\text{CH})$
1374	$\delta(\text{CH})$
1340	$\delta(\text{OH})$ alcool
1238	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ester
1126-1047	$\nu(\text{C}-\text{O})$ alcool, éther
990-807	$\gamma(\text{CH})$

La matrice de PVB neutre est préparée en dissolvant 15 % de polyvinyle de butyral dans l'éthanol absolu. Le mélange est agité toute la nuit avec un agitateur magnétique jusqu'à dissolution totale du PVB.

La Figure 2.18 illustre les 2 types de revêtements à base de PANI élaborés : la PANI est soit dispersée dans une matrice de polyvinyle de butyrale (PVB), soit une couche mince de PANI est déposée comme couche primaire, revêtue alors d'un vernis à base de PVB.

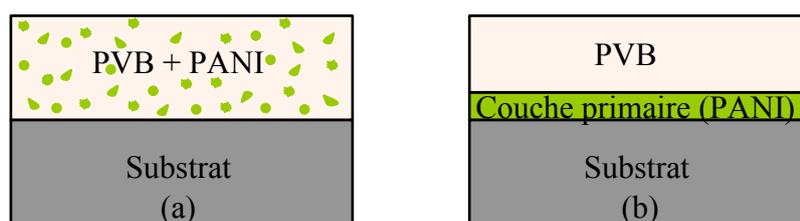


Figure 2.18 - Revêtements à base de PANI : (a) Composite PVB-PANI, (b) Couche primaire de PANI revêtue d'une finition PVB

Elaboration du système monocouche PVB-PANI

Pour les systèmes composites PVB-PANI formulés à partir de PANI sous forme de poudre, une quantité donnée de PANI dans un volume d'éthanol est dispersée sous agitation

ultrasonique pendant 1h. Le mélange est ensuite filtré sur papier-filtre sans cendre (Whatman, numéro 1). Le papier-filtre est alors séché jusqu'à masse constante, puis pesé afin de déterminer la concentration de la PANI dans le filtrat. Cette solution de PANI dans l'éthanol est mélangée à une solution à 15% de PVB dans l'éthanol à l'aide d'un disperseur mécanique (DISPERMAT- D- 51580 Reichshof) à 7000 tours/min pendant 20 minutes. Le volume d'éthanol utilisé pour disperser la PANI est évaporé à l'évaporateur rotatif. Les revêtements sont alors préparés à l'aide d'un bar-coater de 200 μm type Shenn Instruments LTD- 1137 puis séchés à l'air libre pendant 24 heures et à 50°C pendant 12 heures afin d'obtenir des films d'une épaisseur d'environ 25 μm . Les épaisseurs des films ont été mesurées en utilisant un Elcometer type 456/3. La composition des différentes formulations est détaillée dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 - Composition des formulations pour les revêtements PVB-PANI

Echantillon	Pourcentage de la PANI	Nombre de plaque	PVB	Ethanol		PANI
			m (g)	m (g)	V (mL)	m (g)
MD-1.25-1	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MD-1.25-1.5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MD-1.25-2.5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MD-1.25-5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MD-0.5-2.5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MD-1-2.5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151

	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MI-0.5-0.5	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MI-0.5-1	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MI-0.5-2	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MI-1-2	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
MI-2-2	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
PANI-EB/PVB	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
PANI-HCl/PVB	0.5%	4	3	14.77	18.2	0.0151
	2%	4	3	14.77	18.2	0.0612
	15%	4	3	17	21.0	0.5290
PVB seul (16.88%)		4	3	14.77	18.2	x
film MD-1.25-2.5		4	3	14.77	18.2	x
film MD-1.25-5		4	3	14.77	18.2	x
film MD-0.5-2.5		4	3	14.77	18.2	x
film MD-1-2.5		4	3	14.77	18.2	x
Total		180				

Elaboration du système bicouche PANI-PVB

La dispersion de PANI après la réaction contient des sous-produits tels que l'acide sulfurique, le sulfate d'ammonium, l'oxydant en excès, *etc* qu'il est nécessaire d'éliminer avant toute application sur substrat métallique. Ce processus est effectué dans un sac à dialyse Spectra/Por® molecular porous 6000 Da en utilisant une solution d'acide décylphosphonique de même concentration que la concentration du DcPA dans la dispersion comme liquide de contre-dialyse (Figure 2.19).

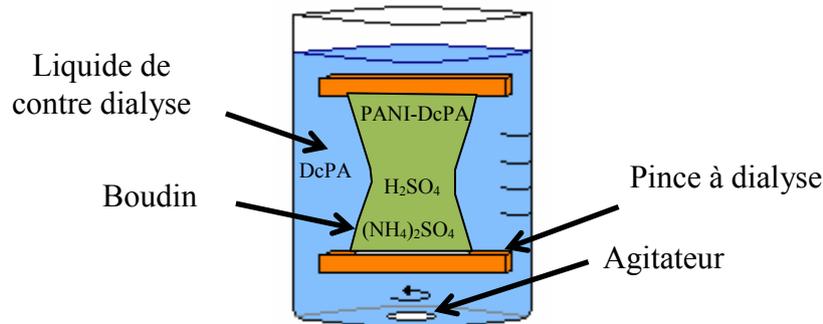


Figure 2.19 - Extraction des sous-produits de la dispersion par dialyse

Le processus de dialyse s'étend sur 24 h et est répété 3 fois. Les sous-produits ne sont alors plus détectés dans le liquide de contre dialyse par spectrométrie infrarouge. Les spectres IR de la dispersion après chaque dialyse sont présentés dans la Figure 2.20 tandis que ceux du liquide de contre dialyse montrés dans la Figure 2.21.

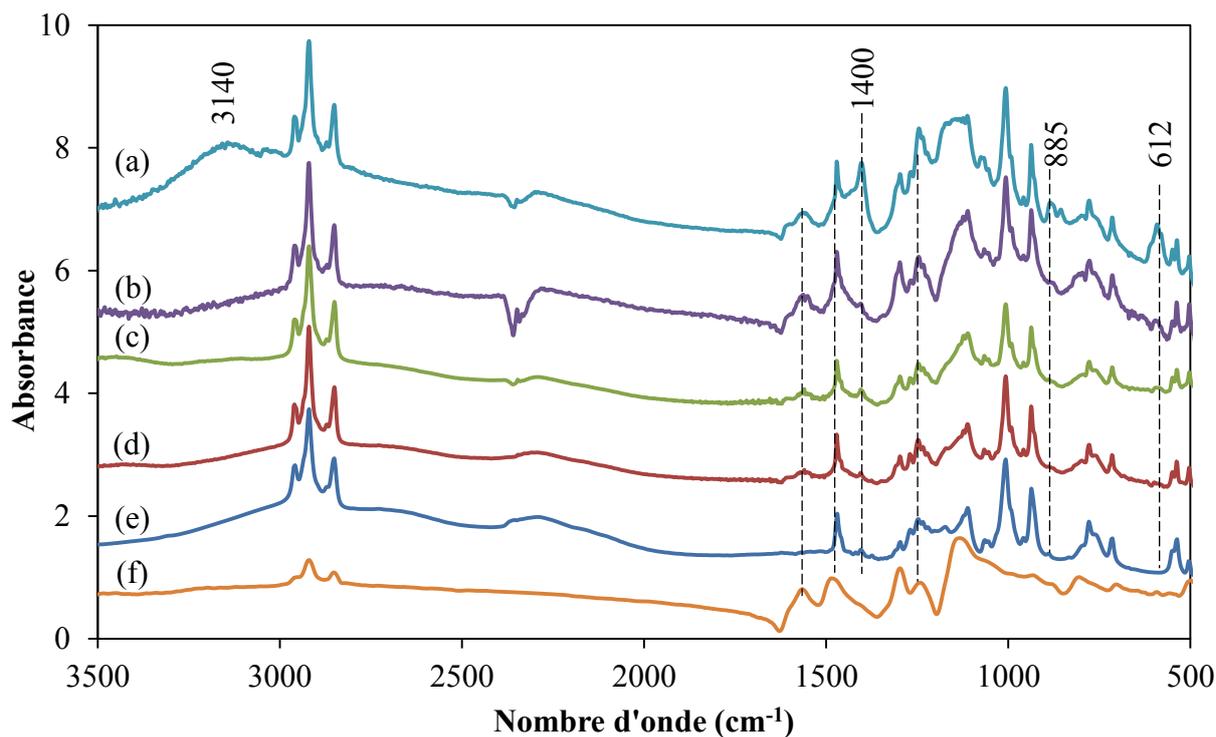


Figure 2.20- Spectre IRTF de la dispersion : (a) avant dialyse, (b) après la 1^{ère} dialyse, (c) après la 2^e dialyse, (d) après la 3^e dialyse, (e) DcPA, (f) MD-1,25-5.

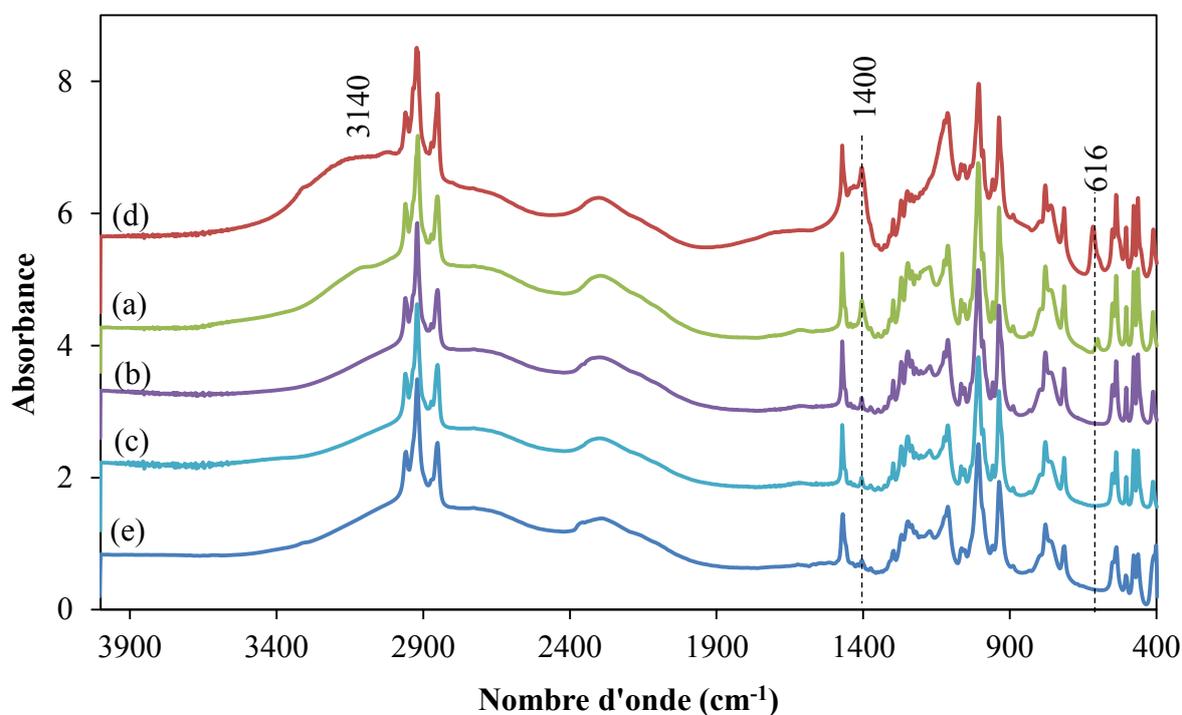


Figure 2.21 - Spectre IRTF du liquide de contre dialyse après : (a) 1^{ère} dialyse, (b) 2^e dialyse, (c) 3^e dialyse ; et spectres références : (d) DcPA + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (e) DcPA.

Une bosse d'absorption à 3140 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation de la liaison N-H des ions ammonium. Les bandes à 1400 et 616 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de déformation des N-H et des sulfates, respectivement [19][20], [21]. Ces bandes peuvent être utilisées comme traceur des sous-produits H_2SO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. On constate que l'intensité de ces bandes dans les spectres de la dispersion et du liquide de contre dialyse diminuent après la 1^{ère} et 2^e dialyse et disparaissent après la 3^e dialyse.

Un volume donné de la dispersion de PANI dialysée est déposé sur plaque d'acier pour former un film de PANI d'épaisseur de $3\mu\text{m}$. La plaque d'acier est placée sur une plaque chauffante régulée à 60°C afin d'évaporer rapidement l'eau de la dispersion et d'éviter ainsi une corrosion prématurée du substrat. Cette couche primaire est revêtue d'une couche de finition de PVB déposée à l'aide d'un bar coater $200\mu\text{m}$ à partir d'une solution de PVB à 15% dans l'éthanol. Le système bicouche est alors séché à l'air libre pendant 24 H puis à 50°C pendant 12 H.

La photographie des revêtements à base de PANI est présentée dans la Figure 2.22

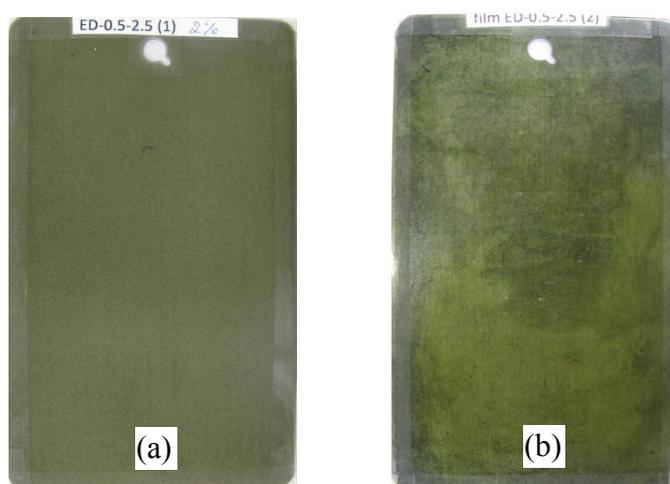


Figure 2.22 - Photographie des revêtements à base de PANI : (a) monocouche PVB-PANI, (b) bicouche PANI-PVB

2.4.2. Propriétés de protection des revêtements

2.4.2.1. Vieillessement en enceinte brouillard salin

Les tests de vieillissement artificiel sont basés sur l'exposition des films de peintures à un milieu agressif artificiel. Ils permettent de prévoir les facteurs physicochimiques influençant le vieillissement et les performances attendues de la peinture en service [22], [23].

La typicité des vieillissements artificiels par rapport à celle obtenue dans le milieu réel est souvent critiquée [24]. En effet, ces méthodes ne peuvent pas simuler l'ensemble des paramètres engendrant la dégradation des peintures.

Le test au brouillard salin, créé en 1939, est l'essai artificiel le plus utilisé pour l'évaluation des systèmes de peintures marines monocouches ou multicouches. Il ne peut pas être considéré comme idéalement représentatif d'une atmosphère marine, mais il est nécessaire pour tester et statuer, dans un délai court, sur l'efficacité anticorrosive de revêtements. Les raisons de cette absence de représentativité peuvent être attribuées à la présence constante de ruissellement sur les substrats testés qui lessive les produits de corrosion et à la concentration élevée en NaCl qui diminue la solubilité de l'oxygène ; le milieu est donc moins agressif même si la conductivité est élevée [24], [25].

Les agressions provoquées par cet essai sont en relation directe avec trois contraintes à savoir [25]:

- la concentration élevée en ions chlorure : cette contrainte accélère la corrosion au niveau des porosités et des défauts pour les revêtements à effet barrière. Les chlorures peuvent aussi s'adsorber à la surface du métal ce qui bloque les réactions de passivation pour les revêtements à base d'inhibiteur ;

- l'humidité de surface constante : ce qui induit une augmentation de la prise d'eau et du phénomène d'hydrolyse dans le film de peinture ;

- la température de 35 °C : cette température, proche ou au-dessus de la température de transition vitreuse de certaines formulations de peinture, augmente les effets de diffusion ionique, d'eau et d'oxygène dans la matrice, provoquant ainsi une accélération des réactions de corrosion.

Dans la pratique, plusieurs normes spécifient les conditions opératoires de l'essai brouillard salin. Concernant nos essais, nous avons utilisé la norme NF EN ISO 9227 (mode NSS) : les substrats métalliques peints avec une scarification verticale de 0,5x50 mm sont exposés à un jet de brouillard salin constitué d'une solution de chlorure de sodium (50 g/l \pm 5g/l) à pH 6,5 \div 7.2. La solution saline est pulvérisée à un taux de 1-2 mL/h et la température de l'enceinte est maintenue à 35 °C \pm 2 [22]. Les échantillons sont placés dans le cabinet à

15-30 degrés par rapport à la verticale. Cette orientation permet à la condensation de couler sur l'échantillon et donc de minimiser l'accumulation. Dans ce contexte, l'encombrement du cabinet est déconseillé et l'écoulement de la condensation d'un échantillon à l'autre doit être évité.

Pour évaluer l'efficacité d'anticorrosion au cours du test, nous avons utilisé la norme ASTM D 610-01[26], qui spécifie une méthode d'évaluation du degré d'enrouillement des revêtements par comparaison avec des étalons corrodés.

Déterminer l'aire de corrosion par le logiciel Image J

Le polyvinyle de butyral autour de la scarification est éliminé à l'aide d'un pinceau imprégné d'éthanol. L'aire délaminée est alors estimée à l'aide du logiciel Image J.

2.4.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Le principe de la SIE consiste à appliquer une perturbation électrique sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ou du courant en fonction de la fréquence à l'électrode de travail (substrat peint) et de mesurer la réponse en courant ou en potentiel du système [27]. La modélisation et l'interprétation des spectres de SIE est nécessaire pour l'obtention des informations sur les caractéristiques électrochimiques du système étudié. Dans le cas d'un substrat métallique peint, avec un revêtement ne mettant pas directement le métal au contact avec l'électrolyte, 2 types de circuits électriques équivalents (CEE) sont classiquement proposés selon que le revêtement est suffisamment poreux ou non pour autoriser une activité électrochimique à l'interface (Figure 2.23).

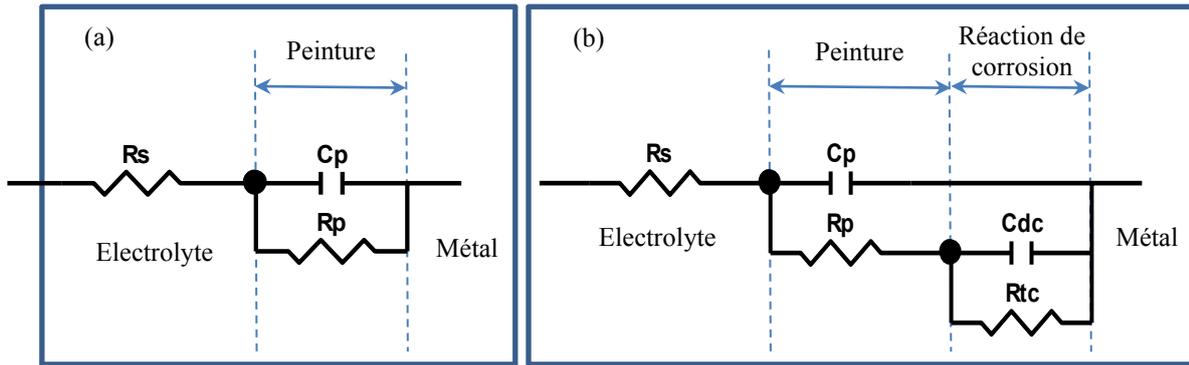


Figure 2.23 - Circuits Electriques Equivalents (CEE) d'un revêtement appliqué sur un substrat métallique : a) durées d'immersion courtes (b) revêtement avec activité électrochimique à l'interface

Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	0	N/A	N/A
Cp	Free(+)	0	N/A	N/A
Rp	Free(±)	0	N/A	N/A
Cdc	Free(±)	0	N/A	N/A
Rtc	Free(±)	1	N/A	N/A

Data File: C:\Users\SONY\Desktop\cee.mdl
 Circuit Model File: C:\Users\SONY\Desktop\cee.mdl
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.02 - 100000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Model

Les composants des CEE sont : R_s , la résistance de l'électrolyte, R_p , la résistance des pores du revêtement, C_p , la capacité du revêtement, R_{tc} , la résistance de transfert de charge à l'interface métal-électrolyte et C_{dc} , la capacité de double couche au contact du métal.

Ces éléments du CEE peuvent être identifiés sur le diagramme de Nyquist (Figure 2.24).

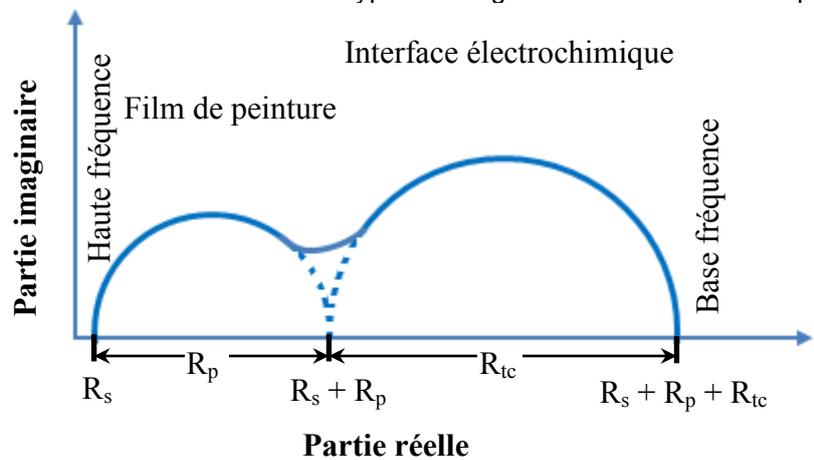


Figure 2.24 - Diagramme de NYQUIST pour acier revêtu d'un film de peinture

La capacité du revêtement C_p varie en fonction de la pénétration de la solution d'électrolyte. La capacité du film est liée à sa permittivité par la relation suivante [28], [29]:

$$C_p = \frac{\epsilon_f \epsilon_0 S}{d} \quad \text{équation 2.3}$$

Où ϵ_f , ϵ_0 , S et d sont respectivement la constante diélectrique du film, la constante diélectrique du vide ($= 8,85 \times 10^{-14}$ F.cm), la surface active et l'épaisseur du film.

Cette variation de capacité du revêtement peut être utilisée pour l'évaluation de sa prise en eau. En effet, la constante diélectrique ϵ_f de la plupart des matrices organiques est comprise entre 2 et 6 alors que celle de l'eau ϵ_{H_2O} est de 78.5 à 25 °C. Ainsi, lorsque l'eau pénètre dans le film de peinture, la constante diélectrique de ce dernier augmente. La fraction volumique d'eau peut être déterminée en utilisant l'équation de Brasher et Kingsbury (BK) [28][30][31][32]:

$$\phi(\%) = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_{H_2O})} \times 100 \quad \text{équation 2.4}$$

Dans cette relation, ϕ représente la fraction volumique d'eau absorbée, C_t et C_0 indiquent respectivement la capacité au temps t et la capacité initiale à $t=0$.

La capacité est liée au module de l'impédance ($|Z|$) par [33], [34]:

$$|Z| = \frac{1}{2\pi f C_p} \quad \text{équation 2.5}$$

où f est la fréquence appliquée.

L'impédance aux hautes fréquences traduit la réponse du revêtement. Lorsque le film n'est pas trop dégradé, la capacité C_p du revêtement peut être calculée, à une fréquence f donnée, à partir de l'expression suivante :

$$C_p = \frac{-Z''}{2\pi f (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{équation 2.6}$$

La résistance de transfert de charge R_{tc} et la capacité de double couche C_{dc} sont deux paramètres susceptibles de rendre compte du décollement du revêtement et/ou du développement de la corrosion à l'interface [35].

Le schéma du montage expérimental SIE utilisé est représenté dans la Figure 2.25. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat modèle 273A et d'un détecteur synchrone 1255 de Solartron. Un tube en PVC, collé sur le système plaque acier/revêtement, délimite la cellule de mesure ($S=15,69 \text{ cm}^2$). La contre-électrode en platine et l'électrode de référence (électrode au calomel saturée - ECS) sont plongées dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5 % en masse contenue dans le tube. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête. Le balayage en fréquence est effectué sur la gamme 100 kHz - 20 mHz avec 8 points par décade. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante. L'analyse des données est effectuée avec le logiciel « ZView ».

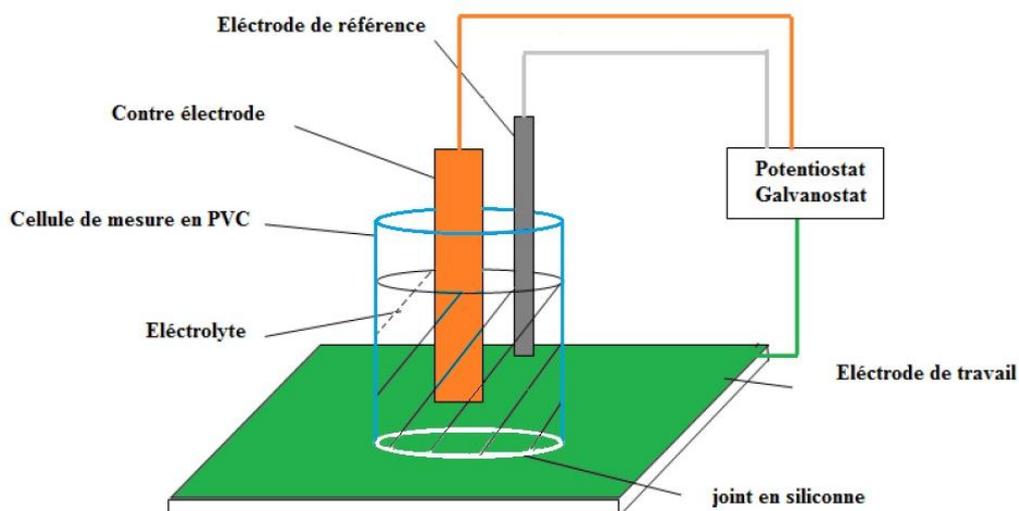


Figure 2.25 - Schéma du dispositif expérimental de la SIE

2.4.2.3. Détermination de la concentration de fer par spectrométrie d'absorption atomique

Après 10 jours d'immersion, on prélève 20 mL d'électrolyte du tube PVC pour déterminer la concentration de fer dissous dans la solution de NaCl 3,5%. Le dosage du fer a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique flamme sur un spectromètre spectrAA800 (VARIAN®). Les conditions d'analyse sont : longueur d'onde : 248,3 nm, largeur de fente : 0,2 nm, courant de la lampe : 5,0 mA, type de flamme : air/acétylène, débit d'air : 13,50 l/min, débit d'acétylène : 2,00 l/min, hauteur du brûleur : 13,5 mm.

2.5. Références

- [1] P. Fiurasek and L. Reven, “Phosphonic and Sulfonic Acid-Functionalized Gold Nanoparticles: A Solid-State NMR Study,” *Langmuir*, vol. 23, no. 5, pp. 2857–2866, Feb. 2007.
- [2] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, and G. Markovich, “Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids,” *Langmuir*, vol. 17, no. 25, pp. 7907–7911, Dec. 2001.
- [3] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, and H. Hoffmann, “Control of Structural Order in Self-Assembled Zirconium Alkylphosphonate Films,” *Langmuir*, vol. 14, no. 20, pp. 5826–5833, Sep. 1998.
- [4] H. S. O. Chan, S. C. Ng, and P. K. H. Ho, “Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 8, pp. 2159–2164, Apr. 1994.
- [5] G. M. Kosolapoff, “The Synthesis of n-Alkylphosphonic Acids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, 1945.
- [6] S. R. Landauer and H. N. Rydon, “458. The organic chemistry of phosphorus. Part I. Some new methods for the preparation of alkyl halides,” *J. Chem. Soc. Resumed*, no. 0, pp. 2224–2234, Jan. 1953.
- [7] F. Zaragoza Dörwald, “Phosphoric Acid Derivatives,” in *Lead Optimization for Medicinal Chemists*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 213–214.
- [8] “Réaction de Michaelis-Arbuzov,” *Wikipédia*. 24-Jun-2013.
- [9] R. F. Hudson, *Structure and mechanism in organophosphorus chemistry*. London; New York: Academic Press, 1965.
- [10] D. Boczula, A. Cały, D. Dobrzyńska, J. Janczak, and J. Zoń, “Structural and vibrational characteristics of amphiphilic phosphonate salts,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1007, pp. 220–226, Jan. 2012.
- [11] P. C. Schulz, M. Abrameto, J. E. Puig, F. A. Soltero-Martínez, and A. Gonzalez-Alvarez, “Phase Behavior of the Systems n-Decanephosphonic Acid/Water and n-Dodecanephosphonic Acid/Water,” *Langmuir*, vol. 12, no. 12, pp. 3082–3088, Jan. 1996.
- [12] P. C. Schulz, “Phosphonate surfactants,” *E-Gnos.*, no. 1, p. 0, 2003.
- [13] T. B. V. Nguyen, “Synthèse et Caractérisation de POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) greffé POE. Application aux Systèmes Epoxy-Amine à base Aqueuse,” Université du Sud Toulon Var, 2010.

- [14] J. Stejskal and R. G. Gilbert, "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, 2002.
- [15] M. Heaney, "Electrical Conductivity and Resistivity," in *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook on CD-ROM*, CRC Press, 1999.
- [16] H. Topsoe, "Geometric factors in four point resistivity measurement," Bulletin No. 472-13, 1968.
- [17] D. W. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [18] H.-I. Hsiang, C.-C. Chen, and J.-Y. Tsai, "Dispersion of nonaqueous Co₂Z ferrite powders with titanate coupling agent and poly(vinyl butyral)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 245, no. 1–4, pp. 252–259, May 2005.
- [19] S. S. Kadam, A. Mesbah, E. van der Windt, and H. J. M. Kramer, "Rapid online calibration for ATR-FTIR spectroscopy during batch crystallization of ammonium sulphate in a semi-industrial scale crystallizer," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 7, pp. 995–1005, Jul. 2011.
- [20] J. Stejskal, J. Prokeš, and M. Trchová, "Reprotonation of polyaniline: A route to various conducting polymer materials," *React. Funct. Polym.*, vol. 68, no. 9, pp. 1355–1361, Sep. 2008.
- [21] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, and J. Prokeš, "Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions," *Polymer*, vol. 47, no. 1, pp. 42–48, Jan. 2006.
- [22] "Détermination de la résistance au brouillard salin neutre, Peintures et vernis," Norme NF EN ISO 9227, 2007.
- [23] G01 Committee, "Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus," ASTM International, 2003.
- [24] C. Merlatti and UFR de Sciences et Techniques, "Etude de la dégradation de matrices organiques et des interfaces dans des systèmes de peinture," [s.n.], [S.l.], 2006.
- [25] A. Sakhri, "Synthèse et étude de revêtements à propriétés anticorrosives," Université des Sciences & de la Technologie Houari Boumediene, 2011.
- [26] D01 Committee, "Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces," ASTM International, 2001.
- [27] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 1993.

- [28] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, and Collectif, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [29] N. Fredj, *Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques*. La Rochelle, 2008.
- [30] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, “Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake,” *J. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 62–72, 1954.
- [31] C. Moreno, S. Hernández, J. . Santana, J. González-Guzmán, R. . Souto, and S. González, “Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, pp. 8444–8457, Sep. 2012.
- [32] A. S. Castela and A. M. Simões, “An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1631–1646, Aug. 2003.
- [33] J. N. Murray, “Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 31, no. 4, pp. 375–391, Aug. 1997.
- [34] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, “Evaluation of organic coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy; Part 2: application of EIS to coatings.(Analytical Series),” *JCT CoatingsTech*, Oct. 2004.
- [35] J. J. Suay, M. T. Rodriguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio, and J. J. Saura, “The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 2, pp. 121–129, Mar. 2003.

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DISPERSIONS COLLOÏDALES DE POLYANILINE PRÉPARÉES EN MILIEU MICELLAIRE EAU-ACIDE DÉCYLPHOSPHONIQUE

SOMMAIRE

3.1. Introduction	84
3.2. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction	84
3.3. Caractérisation de la suspension colloïdale.....	92
3.4. Caractérisation de la polyaniline précipitée	97
3.4.1. Rendement de la réaction et conductivité électrique.....	97
3.4.2. Viscosité intrinsèque	98
3.4.3. Spectres IRTF.....	99
3.4.4. Analyse élémentaire	103
3.4.5. Stabilité thermique	104
3.4.6. Morphologie	105
3.5. Conclusion.....	108
3.6. Références	109

3.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mettre au point la formation d'une dispersion colloïdale stable de polyaniline dopée avec un acide phosphonique à longue chaîne alkyle qui jouera le rôle de surfactant et de dopant de la polyaniline. L'influence du rapport DcPA/aniline et du rapport oxydant/aniline sur la stabilité du milieu réactionnel et sur les propriétés de la polyaniline ont été étudiés. La composition des différents milieux réactionnels testés est regroupée dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Composition des différents milieux réactionnels testés

Échantillons	[APS]/[Aniline]	[DcPA]/[Aniline]
ES-1.25-1	1.25	1
ES-1.25-1.5	1.25	1.5
ES-1.25-2.5	1.25	2.5
ES-1.25-5	1.25	5
ES-0.5-2.5	0.5	2.5
ES-1-2.5	1	2.5
ES-1.25-2.5	1.25	2.5
ES-2.5-2.5	2.5	2.5

3.2. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction

Les concentrations de DcPA dans l'eau sont systématiquement supérieures à la cmc du DcPA (cmc=1.66 mM) [1]. Le DcPA forme préférentiellement des vésicules plutôt que des micelles dans l'eau. Ainsi, des vésicules unilamellaires et quelques vésicules multilamellaires ont pu être observées au microscope optique (Figure 3.1). La formation de ces agrégats vésiculaires se traduit par un caractère trouble de la solution qui s'atténue lors de l'addition de l'oxydant (APS). Au cours de la polymérisation, la coloration de la solution change progressivement du blanc, au jaune, puis au brun et finalement au vert foncé, couleur caractéristique de la forme émeraldine sel de la polyaniline.

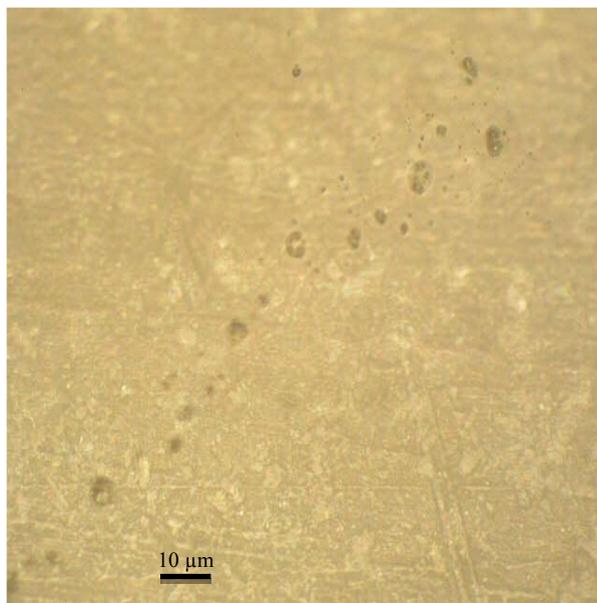
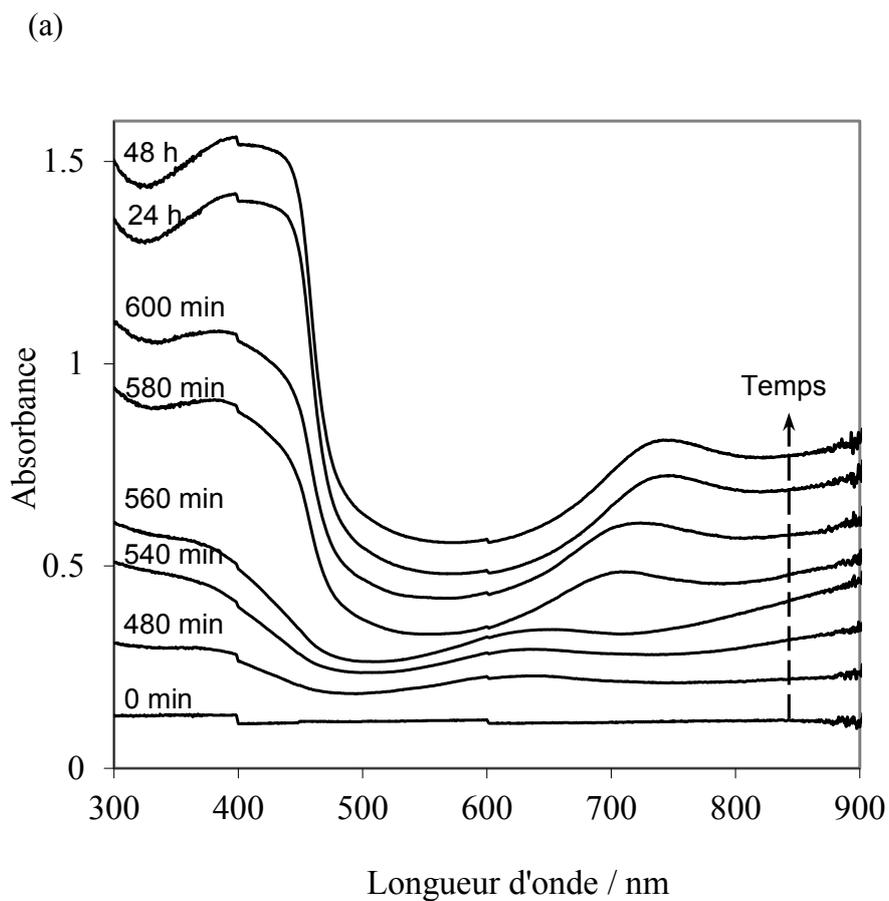


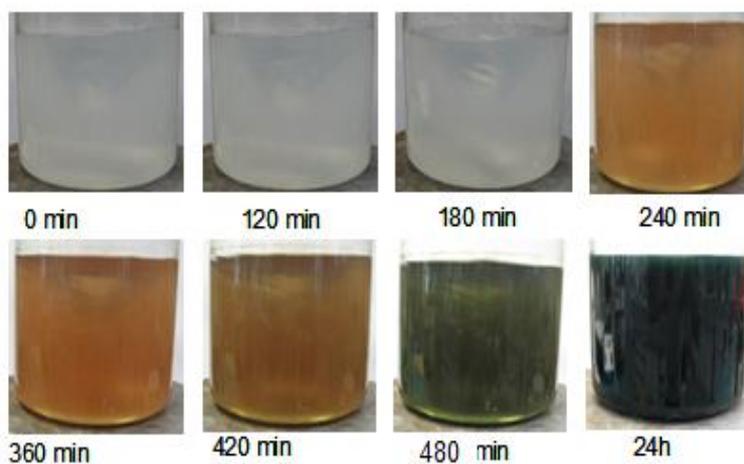
Figure 3.1- Image en microscopie optique des vésicules de DcPA dans l'eau.

Lorsque le rapport molaire DcPA/aniline =1, la dispersion n'est pas stable et la polyaniline précipite dans le milieu réactionnel. Lorsque DcPA/aniline >1, des dispersions stables de polyaniline sont obtenues. Dans ce cas, la cinétique de réaction a été étudiée par spectrométrie UV-visible (Figure 3.2).

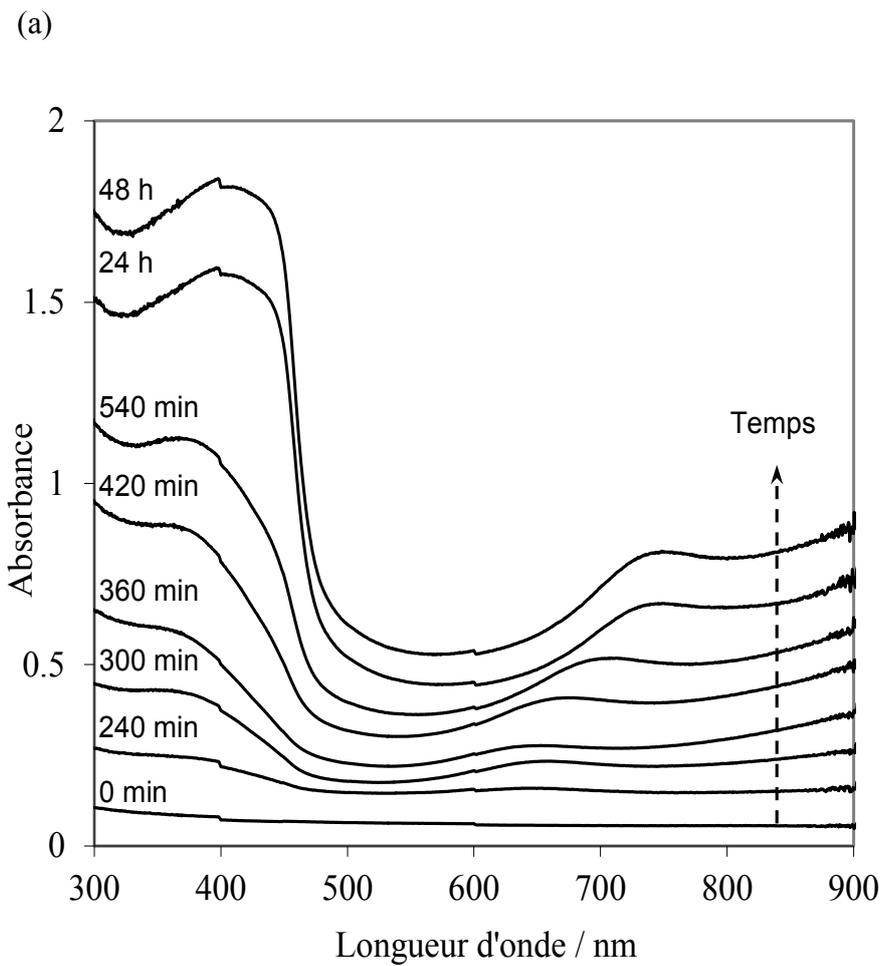
ES-1.25-1.5



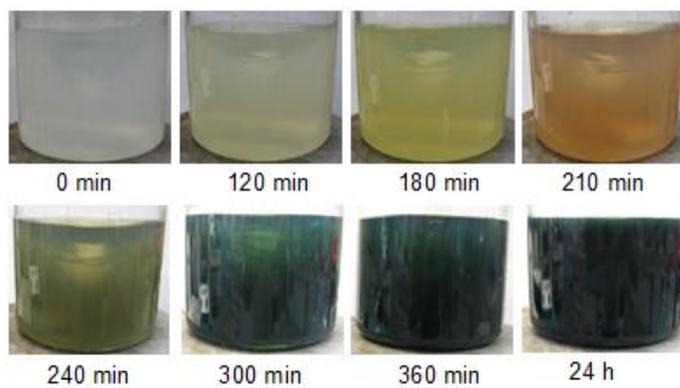
(b)



ES-1.25-2.5



(b)



ES-1.25-5

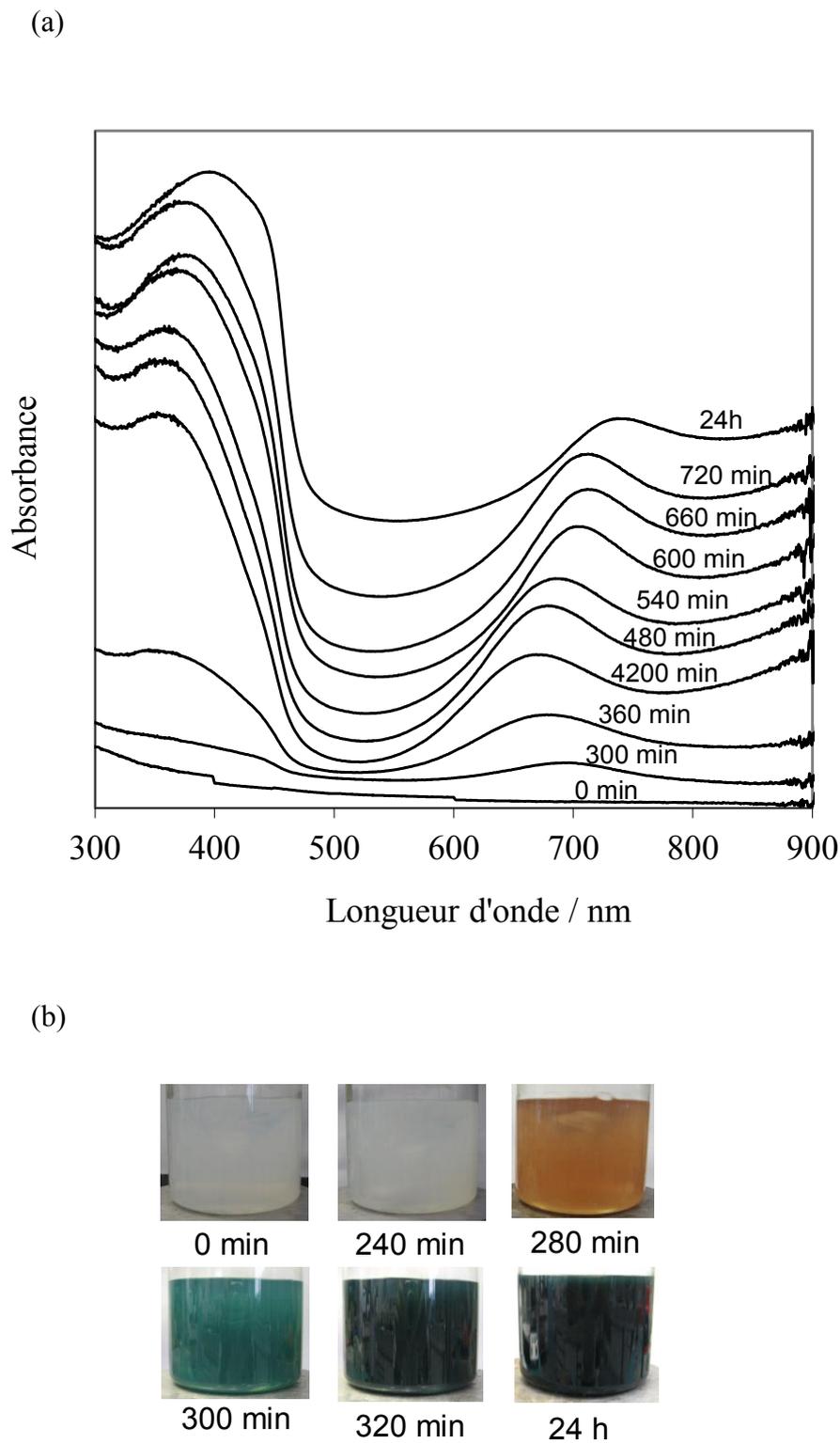


Figure 3.2- Spectres UV-vis enregistrés au cours de la polymérisation (a) et changement de la couleur du mélange réactionnel (b) des dispersions de polyaniline

Le caractère incolore du mélange réactionnel et l'absence d'absorption entre 300 et 900 nm traduisent une période d'induction préalable à la polymérisation. La formation de la polyaniline s'accompagne d'une augmentation de l'absorption vers 380 et 700 nm. La bande à 700 nm est associée aux polarons alors que la bande à 380 nm combine la transition $\pi-\pi^*$ des segments benzenoïdes (vers 350 nm) et la bande polaron vers 430 nm. La bande à 380 nm se déplace vers le rouge au cours de la polymérisation en raison de la croissance de la bande des polarons à 430 nm. La bande à 700 nm est déplacée vers le bleu de 15 à 20 nm pendant les 2 heures qui suivent la période d'induction (Figure 3.3). Shreepathi et al [2] ont observé la même évolution avec de la PANI dopée DBSA. Ils ont attribué cette évolution à la formation de polyaniline sous forme pernigraniline qui évolue ensuite en émeraaldine sel. Les spectres UV-visibles obtenus à la fin de cette période de déplacement vers le bleu présentent deux maximums d'absorption vers 360 et 680 nm. Ces caractéristiques spectrales sont très proches du spectre de la pernigraniline sel obtenue par addition d'APS à une dispersion de PANI dopée DBSA sous forme émeraaldine sel [3]. Suite à cette période, la bande vers 700 nm se déplace vers le rouge en raison de l'augmentation de la longueur de conjugaison de la chaîne polymère [2]. D'ailleurs le déplacement vers le rouge de cette bande se produit même après que son intensité ait atteint sa valeur maximale.

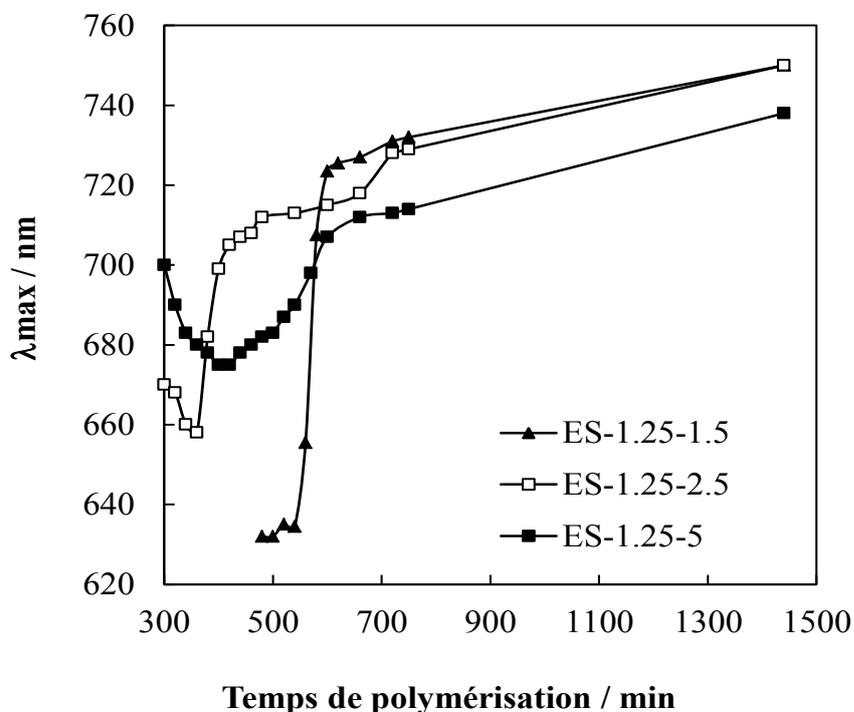


Figure 3.3- Déplacement de position de la bande de polaron vers 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation

Le temps de polymérisation de l'aniline varie généralement de quelques minutes à quelques dizaines de minutes [4]. La vitesse de polymérisation dans le système micellaire de DcPA apparaît beaucoup plus lente. Elle est cependant du même ordre de grandeur que la vitesse de polymérisation de l'aniline dans le milieu micellaire de DBSA décrit par Han et al [5]. En se basant sur la variation de l'intensité de la bande polaron vers 700 nm avec le temps de réaction, la polymérisation semble terminée après environ 7 h pour ES-1.25-2.5 et 10 h pour ES-1.25-1.5 (Figure 3.4).

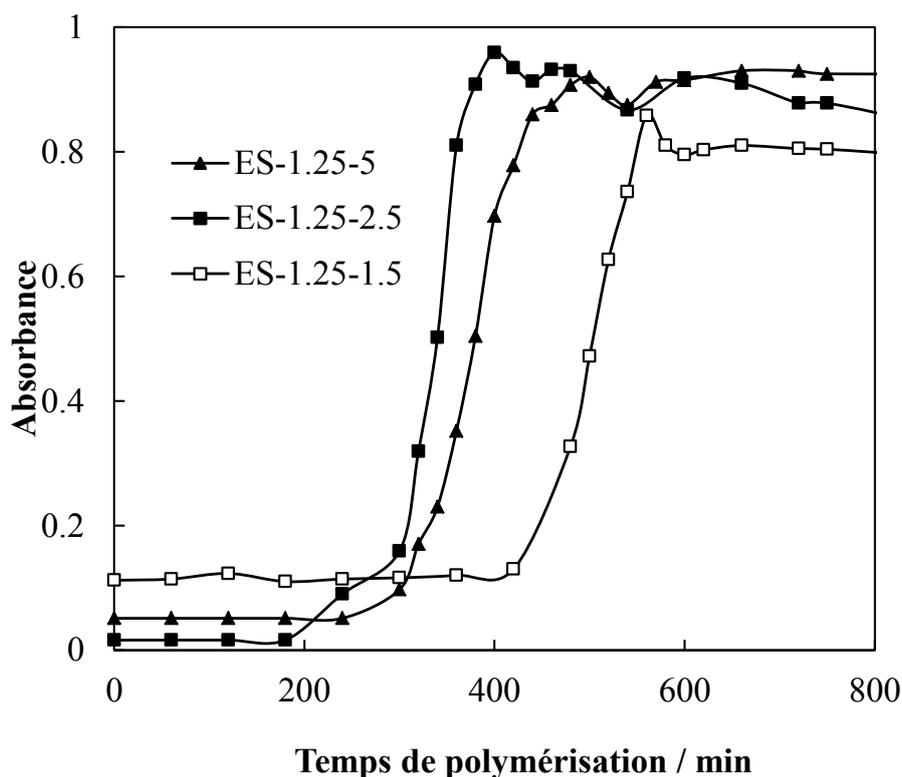


Figure 3.4- Changements d'absorbance de la bande de polaron autour 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation

Les acides organiques DBSA et DcPA conduisent à des systèmes micellaires visqueux dans la diffusion des espèces est lente, ce qui conduit à des vitesses de réaction lentes [6]. La faible vitesse de réaction est également liée à la valeur initiale du pH, comprise entre 2.8 et 3.0 selon la concentration de DcPA. Dans ces conditions d'acidité, la concentration de la forme non protonée et facilement oxydable de l'aniline est négligeable (pK_a de l'aniline = 4.6). D'autre part, le DcPA joue le rôle de tampon qui atténue la chute de pH associée à la formation d'acide sulfurique. Par conséquent, le temps nécessaire pour atteindre le pH critique (voisin de 2.5 [4]) qui marque un changement du mécanisme de polymérisation et le

développement de longues chaînes de polymère liées en para est élevé (4 à 8 heures). La période d'induction diminue lorsque le rapport molaire DcPA/aniline augmente de 1.5 à 2.5 en raison de l'augmentation de l'acidité du milieu réactionnel (Tableau 3.2) [7]. Cela peut être également associé au fait que l'augmentation de la concentration en DcPA favorise la formation de micelles qui sont le site privilégié de polymérisation. Lorsque le rapport molaire DcPA/aniline augmente au-delà de 2.5, on observe une diminution sensible de la vitesse de polymérisation. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation importante de la viscosité dans ces conditions d'acidité (Figure 3.5). La bande polaron présente un déplacement hypsochromique lorsque le rapport molaire DcPA/aniline passe de 2.5 ($\lambda_{\max}=750$ nm) à 5 ($\lambda_{\max}=738$ nm). Un tel déplacement a été constaté par Shreepathi et al [2] pour des colloïdes PANI-DBSA préparés en milieu hydro-alcoolique. On peut supposer que l'addition d'un fort excès de DcPA dans le milieu réactionnel conduit à une conformation plus compacte de la polyaniline en raison de l'interaction entre le DcPA libre et le DcPA dopant [8]. Ceci conduirait à une diminution de la conjugaison le long de la chaîne principale et à une plus faible valeur de λ_{\max} .

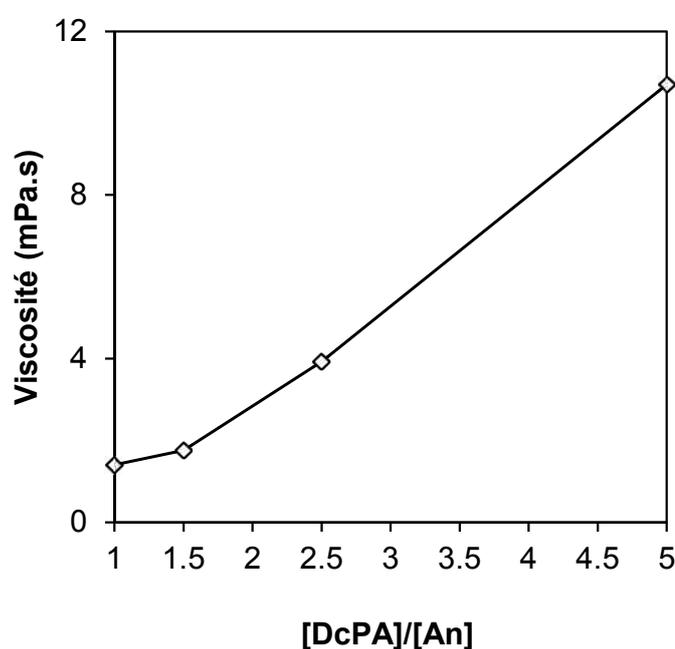
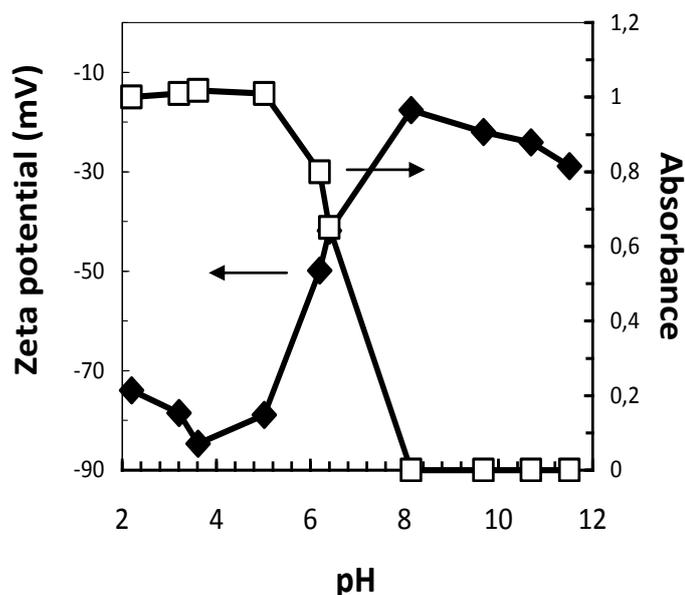


Figure 3.5- Viscosité du milieu micellaire DcPA initial en fonction du rapport molaire DcPA/Aniline

3.3. Caractérisation de la suspension colloïdale

Les tailles de particules de polyaniline déterminées par diffusion de la lumière sont de 270 nm, 332 nm et 380 nm pour des rapports molaires respectifs DcPA/aniline de 1.5, 2.5 et 5. L'indice de polydispersité (PDI) égal à 0.27 ± 0.03 traduit une certaine homogénéité en taille des particules. Les tailles mesurées et l'indice de polydispersité sont du même ordre que les valeurs généralement obtenues pour des dispersions colloïdales de polyaniline préparées en présence d'un stabilisant stérique polymère [9]. Le potentiel zêta des dispersions est de -71 ± 3 mV. Cette valeur suggère une stabilité élevée de la dispersion [10]. Cette stabilité élevée se traduit également par l'absence de précipité après 1 an de stockage de la dispersion préparée avec un rapport DcPA/aniline de 2.5 et une taille de particule voisine de la taille mesurée sur la dispersion fraîchement préparée (~ 330 nm). Les valeurs négatives de potentiel zêta suggèrent que la surface des particules est occupée par des molécules de DcPA partiellement ionisées. L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la dispersion est présentée à la Figure 3.6.

a-



b-

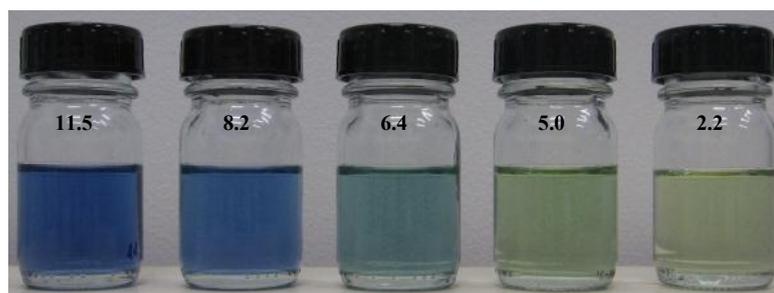
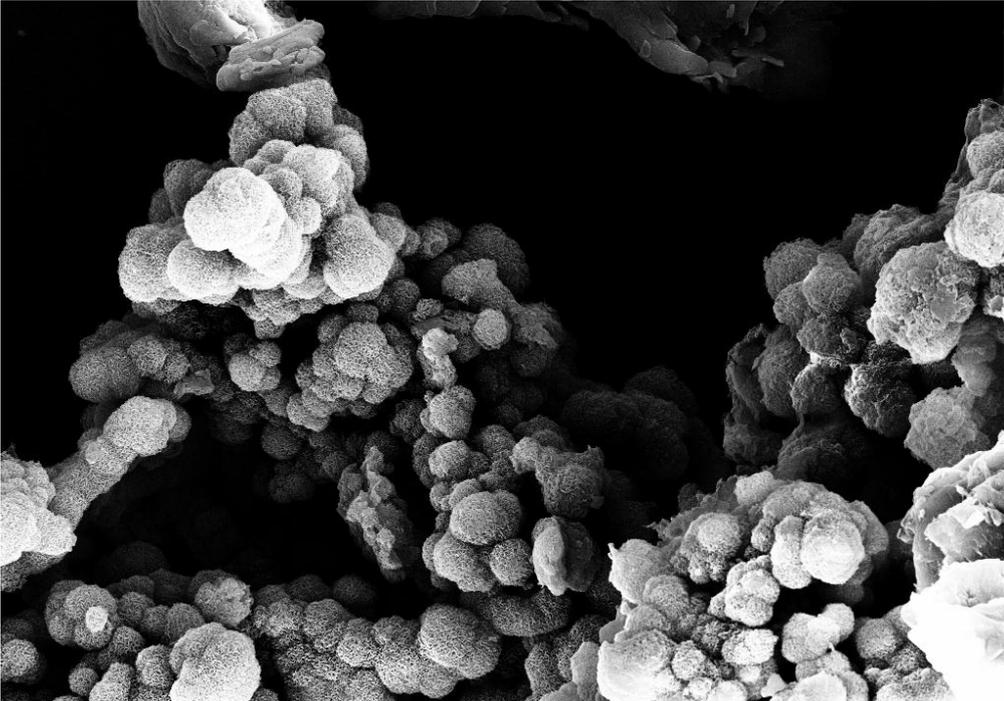


Figure 3.6- Potentiel zêta et absorbance à 430 nm de la dispersion ES-1.25-2.5 en fonction du pH (a) et couleur de la dispersion à différents pH (b)

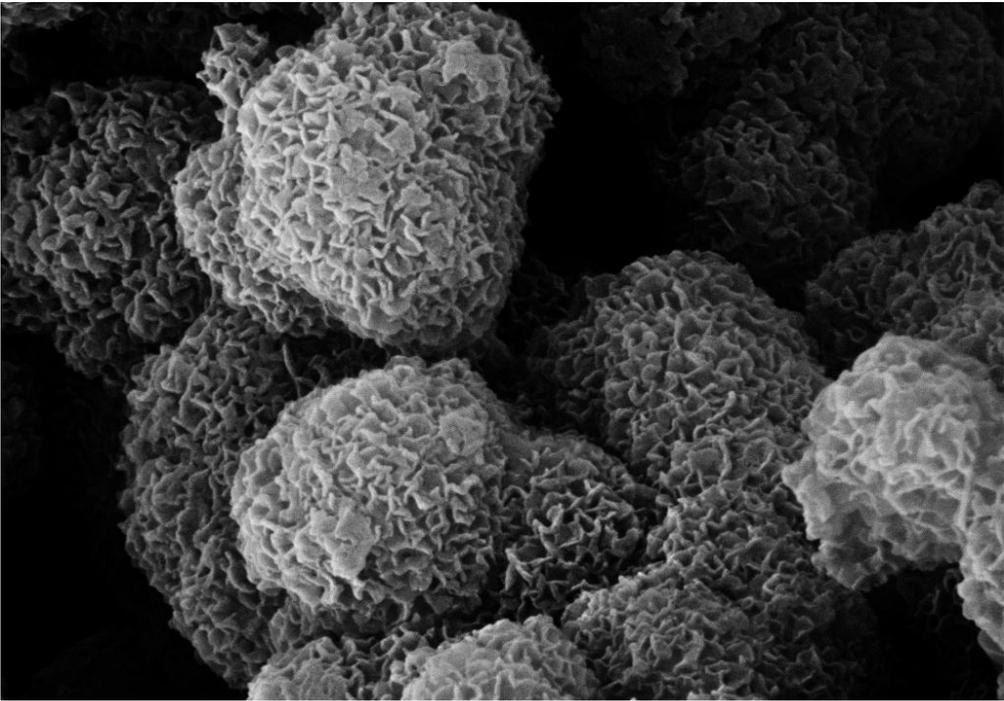
Le potentiel zêta présente une valeur négative sur une large gamme de pH (2-12) ce qui montre que les chaînes de polyaniline sont largement exclues de la surface des particules. Le potentiel zêta augmente lorsque le pH varie de 2 à 4 en raison de l'ionisation croissante des fonctions acides du DcPA. Par contre, les valeurs de potentiel zêta deviennent moins négatives lorsque le pH augmente de 4 à 8.2. Cette évolution peut être reliée au dédopage de la polyaniline qui libère le DcPA ainsi que le co-dopant HSO_4^- (voir ci-après la caractérisation des dopants de la polyaniline). La charge négative des particules serait donc au moins en partie liée aux dopants DcPA (et peut être également HSO_4^-). La transition de la forme émeraude sel (ES) vers la forme émeraude base (EB) est confirmée par l'évolution

l'intensité de la bande polaron à 430 nm (Figure 3.6a) et par le changement de couleur de la dispersion du vert au bleu (Figure 3.6b) sur la même gamme de pH. La diminution de l'intensité de la bande à 430 nm lorsque le pH augmente traduit une transition de la forme ES vers la forme EB entre pHs 6 et 8 alors que cette même transition est observée pour une PANI dopée HCl vers environ pH 4 [11]. La forme ES apparaît donc stabilisée dans le milieu micellaire de DcPA, certainement en raison de la présence DcPA dans l'environnement des chaînes polymère. Lorsque la transition ES \rightarrow EB est terminée (à un pH de l'ordre de 8.2), du DcPA libre est toujours présent à la surface des particules. Lorsque le pH augmente au-delà de 8.2, des valeurs plus négatives du potentiel zêta sont obtenues. Cela peut être raisonnablement associé à l'ionisation croissante du DcPA libre de surface en sa forme de dianion phosphonate ($\text{pH} > \text{pKa}_2$ du DcPA). Les images MEB des dispersions de polyaniline obtenues à différents rapports molaire DcPA/aniline sont représentées dans la Figure 3.7. Des particules de forme sphériques ont été mises en évidence pour la dispersion préparée à un rapport molaire DcPA/aniline = 1.5. Ces particules semblent constituées d'agglomérats de nanofibres. Même si la détermination de la taille des particules sphériques est délicate en raison de leur agglomération, leur taille apparaît du même ordre de grandeur que les tailles déterminées par diffusion de la lumière. Une morphologie en plaquettes est observée pour les dispersions préparées en présence d'un fort excès de DcPA. Les analyses EDS de ces plaquettes indiquent une composition proche du DcPA. Shulz et al [12] ont montré la formation de mésophases lamellaires dans les systèmes DcPA-eau à concentration élevée en DcPA. On peut supposer que les plaquettes observées au MEB résultent de l'empilement de lamelles de DcPA formées lors de l'évaporation de l'eau de la dispersion précédant l'analyse MEB.

(a)



Université du Sud Toulon Var Supra 40 VP 2 μ m 3.39 K X EHT = 10.00 kV WD = 9.2 mm SE2



Université du Sud Toulon Var Supra 40 VP 1 μ m 22.96 K X EHT = 10.00 kV WD = 9.2 mm SE2

(b)

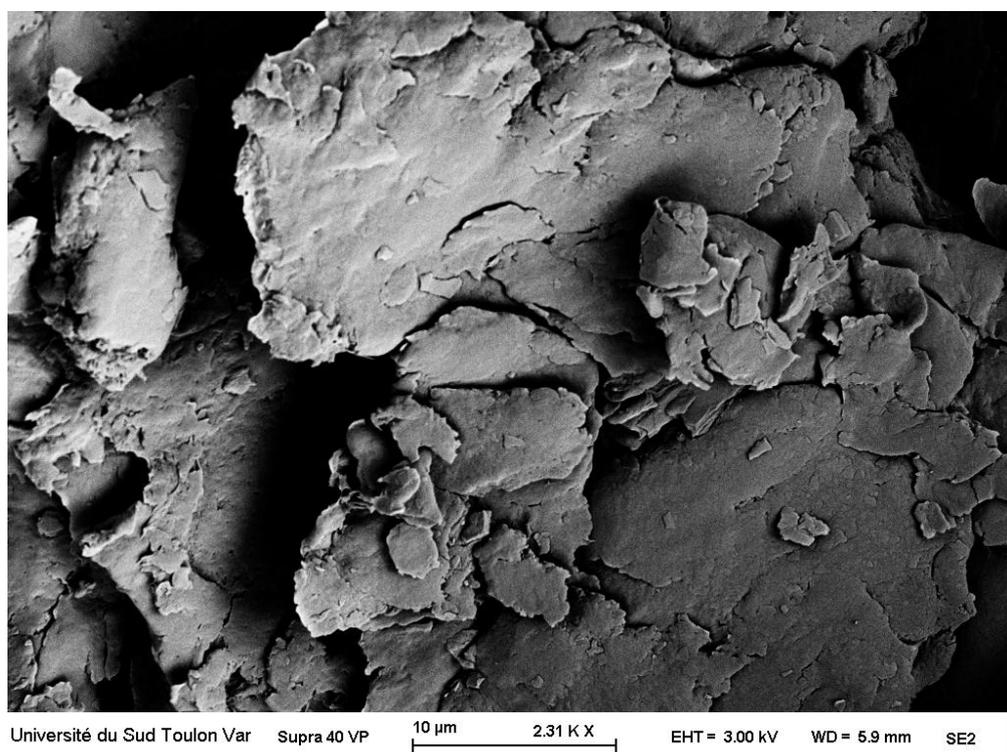
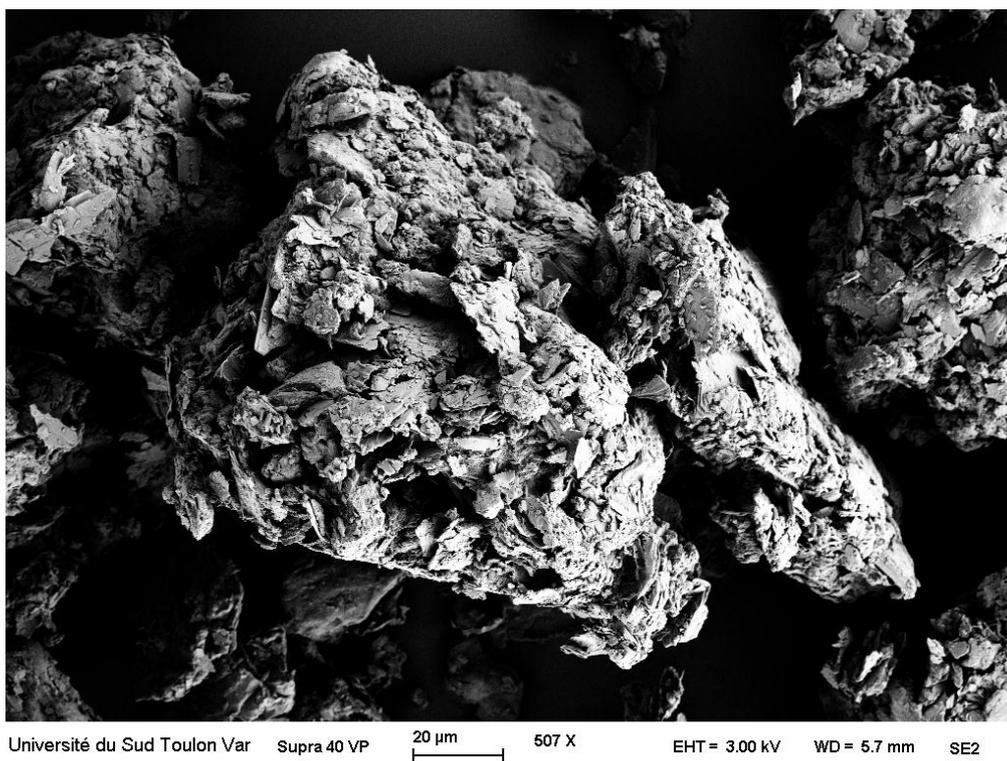


Figure 3.7- Images MEB des dispersions de PANI obtenues avec un rapport molaire DcPA/aniline de 1.5 (a) et de 5 (b)

3.4. Caractérisation de la polyaniline précipitée

3.4.1. Rendement de la réaction et conductivité électrique

La polyaniline synthétisée a été extraite sous forme de poudre à partir des dispersions colloïdales par précipitation dans l'acétone. Le Tableau 3.2 regroupe les valeurs de rendement, la viscosité intrinsèque (à 30°C) ainsi que la conductivité électrique des poudres de polyaniline préparées à différents rapports molaires DcPA/aniline et APS/aniline.

Tableau 3.2- Rapport molaire DcPA/Aniline et APS/Aniline, Rendement, Période d'induction, Viscosité intrinsèque et Conductivité de la PANI dopée DcPA

Échantillons ^a	Rendement ^b	τ ^c	$[\eta]$ ^d	Conductivité
	(%)	(heures)	(mL/g)	(S.cm ⁻¹)
ES-1.25-1	72	-	25	0.70
ES-1.25-1.5	80	8	37	1.89
ES-1.25-2.5	83	4	42	3.63
ES-1.25-5	78	5	46	2.59
ES-0.5-2.5	39	10.5	55	2.73
ES-1-2.5	70	8	56	3.26
ES-1.25-2.5	83	4	42	3.63
ES-2.5-2.5	6	3	-	-

^a ES-X-Y avec X le rapport molaire APS/Aniline et Y le rapport molaire DcPA/Aniline

^b Rendement (%) = $100 \times m_1/m_2$ (m_1 est la masse de PANI EB et m_2 est la masse d'aniline)

^c τ = Période d'induction déterminée par le suivi de l'absorbance de la bande polaron à 700 nm en fonction du temps en spectrométrie UV-vis

^d Viscosité intrinsèque à 30°C

Les rendements obtenus sont dans l'ensemble élevés. On constate que le rendement augmente avec le rapport molaire DcPA/aniline jusqu'à un rapport DcPA/aniline = 2.5 où il

atteint la valeur maximale de 83%. Le rendement diminue sensiblement à la plus forte concentration en DcPA (DcPA/aniline=5). Le potentiel zêta passe de -68 mV à -74 mV lorsque le rapport molaire DcPA/aniline passe de 1 à 2.5. L'augmentation du rendement constatée lorsque le ratio DcPA/aniline augmente de 1 à 2.5 peut donc être associée à une stabilité croissante de la suspension colloïdale lorsque la concentration en DcPA augmente. Cette stabilité croissante de la dispersion implique des conditions de polymérisation plus homogènes et limite la précipitation prématurée de courtes chaînes de polyaniline, éliminées au cours de la phase de lavage de la poudre précipitée. La diminution sensible du rendement observée à la concentration la plus élevée en DcPA (DcPA/aniline=5) pourrait être associée à la viscosité particulièrement élevée de cette dispersion (constatée précédemment et qui se traduit aussi par une diminution de la vitesse de réaction). Tout comme le rendement de la réaction, la conductivité électrique augmente avec le rapport molaire DcPA/aniline pour atteindre une valeur maximale de 3.6 S cm^{-1} à un rapport DcPA/aniline = 2.5. Cette valeur de conductivité est plus élevée de 4 ordres de grandeur comparée à la conductivité électrique de PANI dopée DcPA préparée par post-traitement de la PANI EB avec une solution de DcPA ($2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) [13]. Le rendement de polymérisation et la conductivité dépendent également du ratio molaire APS/aniline. Le rendement et la conductivité les plus élevés sont obtenus dans les conditions stoechiométriques (rapport molaire APS/aniline = 1.25). En présence d'un excès d'oxydant, le rendement chute, en raison d'une suroxydation des chaînes de PANI et la formation préférentielle d'oligomères éliminés lors de l'étape de filtration. La couleur intense du filtrat confirme cette hypothèse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la polymérisation de sel de DBSA-aniline dans l'eau [14].

3.4.2. Viscosité intrinsèque

Les mesures de viscosité intrinsèque de la PANI EB ont été réalisées à une température de 30°C dans l'acide sulfurique concentré. Les résultats du Tableau 3.2 montrent que la viscosité intrinsèque augmente avec le rapport DcPA/aniline. La viscosité intrinsèque dépend également du rapport molaire APS/aniline. La viscosité intrinsèque la plus élevée, de 52 ml g^{-1} , a été obtenue à un rapport DcPA/aniline = 2.5 et un rapport APS/aniline = 1. La PANI EB obtenue par dédopage d'une PANI préparée par oxydation par l'APS de chlorure d'anilinium dans l'eau dans les mêmes conditions de synthèse (température, concentrations en monomère et APS) présente une viscosité intrinsèque de 30 ml g^{-1} . Ainsi, la masse molaire de la PANI préparée dans le système micellaire DcPA-eau est nettement plus élevée que la PANI préparée en solution aqueuse d'acide fort (HCl). On suppose que le DcPA solubilise

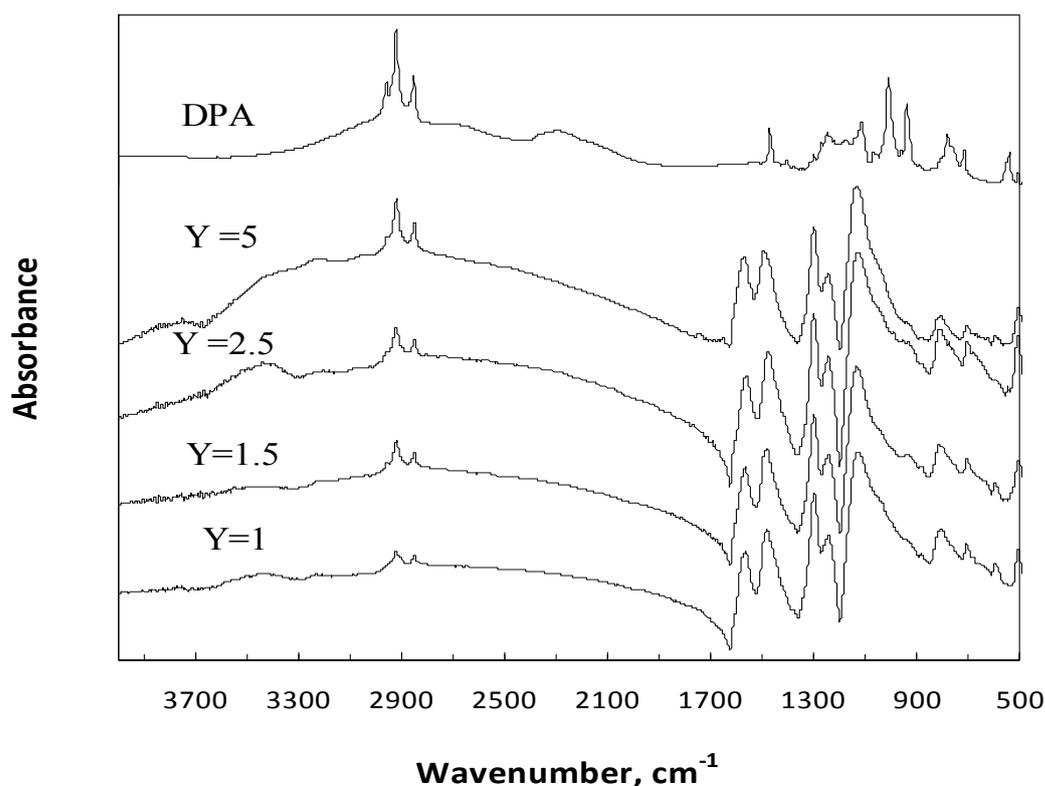
efficacement la PANI et évite la précipitation prématurée de chaînes courtes. Au contraire, la polymérisation de l'aniline en milieu HCl est hétérogène car la PANI et ses oligomères sont insolubles dans ce milieu [4]. La polymérisation en milieu micellaire DcPA-eau se produit de façon plus homogène et permet donc d'obtenir des rendements de réaction et une masse molaire de la PANI élevés. Il est important de souligner que des valeurs de viscosité intrinsèques $> 100 \text{ ml g}^{-1}$ ont été reportées précédemment pour des systèmes en émulsion [15] et en émulsion inverse [16]. Une température faible (0°C) [15], [16] et une concentration élevée en aniline (typiquement, 0.2M [15]) permettent d'atteindre de telles viscosités intrinsèques (associées à une masse molaire élevée de la PANI). Les viscosités intrinsèques mesurées dans notre cas sont plus faibles car les dispersions ont été effectuées à température ambiante et à faible concentration en aniline ($\sim 4\text{mM}$).

3.4.3. Spectres IRTF

Les spectres IR de la PANI ES et de la PANI EB (Figures 3.8 et 3.9) présentent les bandes caractéristiques des formes ES et EB identifiées dans la littérature [17]–[19]. Les bandes à 1563 et 1480 cm^{-1} dans la PANI ES (Figure 3.8) sont associés respectivement aux cycles quinonoides et benzenoides. Ces deux bandes se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés (1578 et 1484 cm^{-1}) sur les spectres de la PANI EB. L'intensité comparable des bandes à 1578 cm^{-1} et 1484 cm^{-1} est en accord avec la structure EB de la PANI obtenue. Dans la région $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, les spectres de la PANI ES présentent 2 bandes à 2917 et 2844 cm^{-1} , attribuées à l'élongation de groupements CH aliphatiques. Ces résultats montrent que la PANI est bien dopée par le DcPA. L'intensité des bandes à 2917 et 2844 cm^{-1} augmente avec la concentration en DcPA utilisée lors de la synthèse. Les autres caractéristiques spectrales du DcPA (déformation des CH aliphatiques à 1470 cm^{-1} , élongations P-C à 775 et 714 cm^{-1} , élongation P=O à 1006 cm^{-1} et élongation des P-OH à 938 cm^{-1}) sont masquées par les bandes plus intenses du squelette de PANI. Les spectres IR de la PANI EB obtenue par déprotonation de la forme ES (Figure 3.9), présentent la bande caractéristique de la forme EB à 1375 cm^{-1} , associée à l'élongation C-N à proximité des cycles quinoides. Les spectres de la forme EB sont aussi caractérisés par la disparition de la bande à 1240 cm^{-1} associée à l'élongation C-N⁺ de la structure polaron de l'état dopé [20]. On constate que la bande vers 1630 cm^{-1} , caractéristique des phénazines est absente sur l'ensemble des spectres. Ce résultat s'explique par le fait que les unités phénazine se forment préférentiellement dans des milieux faiblement acides (entre pH 4 et 8) [21]. Par ailleurs, la région $650\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ présente principalement une bande vers 815 cm^{-1} qui suggère que les cycles 1,4-disubstitués sont majoritaires dans toutes

les conditions testées. Une bande peu intense vers 1040 cm^{-1} peut être identifiée sur les spectres des formes ES et EB de la PANI obtenue à faible concentration en DcPA (DcPA/aniline = 1). On ne constate pas de diminution de l'intensité de cette bande lors du dédopage de la PANI ES. Par conséquent, cette bande peut être associée à l'élongation S=O des groupements sulfonate SO_3^- liés aux cycles aromatiques [21]. Cette bande n'est identifiée qu'à un rapport molaire DcPA/aniline = 1, qui correspondent aux conditions de pH les plus élevées. Ceci est en accord avec le fait que l'aniline et ses oligomères prépondérants à $\text{pH} > 4$, sont plus sensibles aux attaques électrophiles (sulfonation) que les cations anilinium, présents à des pH plus acides [21]. Le pH le plus élevé du système eau-DcPA étant voisin de 3.0, la sulfonation des cycles aromatiques est certainement limitée, ce que confirmera les résultats d'analyse élémentaire de la PANI EB. Une bande à 880 cm^{-1} est clairement observée pour l'ensemble des spectres de la PANI ES. Cette bande disparaît lors du dédopage. On peut l'associer au contre-ion HSO_4^- [17], qui intervient donc comme co-dopant (en plus du DcPA) dans la PANI ES.

(a)



(b)

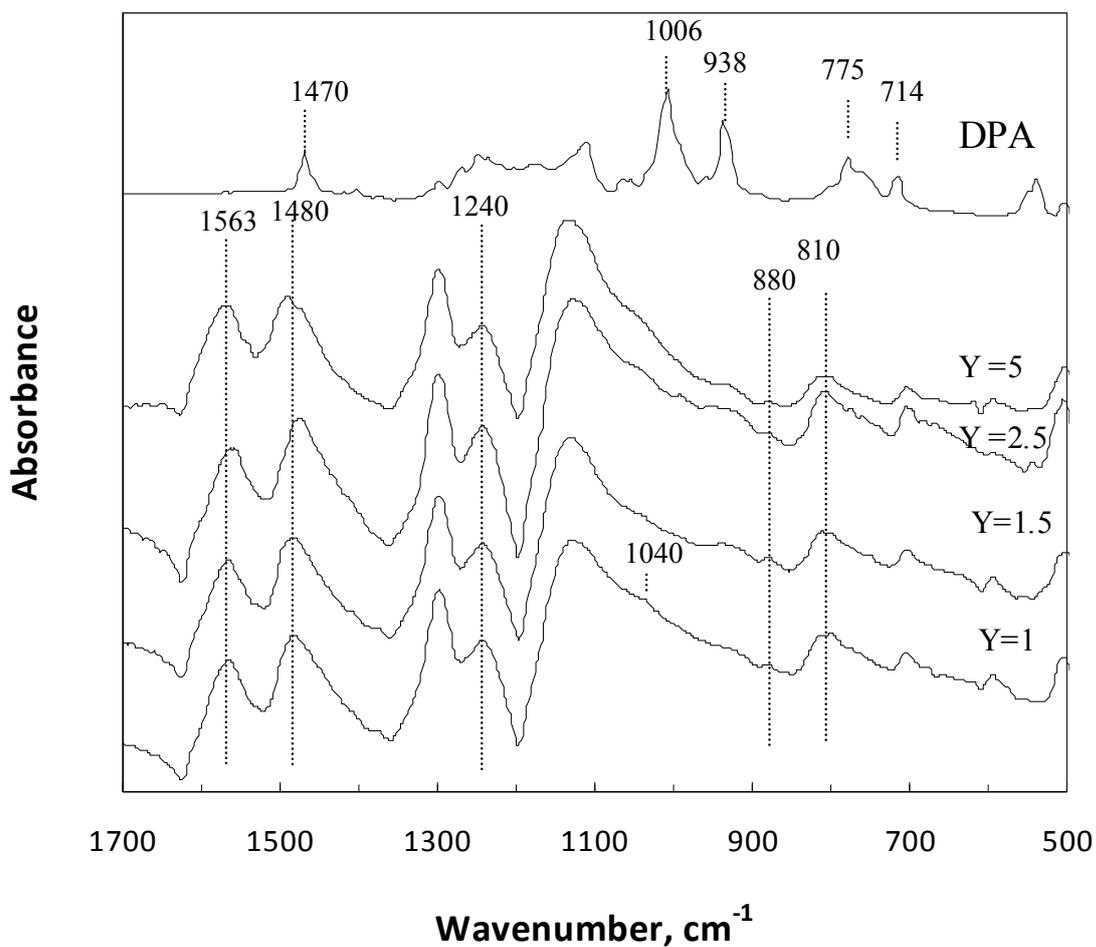


Figure 3.8- Spectres IRTF des produits obtenus après 24 h de réaction (a) sur toute la gamme de nombre d'onde et (b) entre 500 et 1700 cm^{-1} , avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline

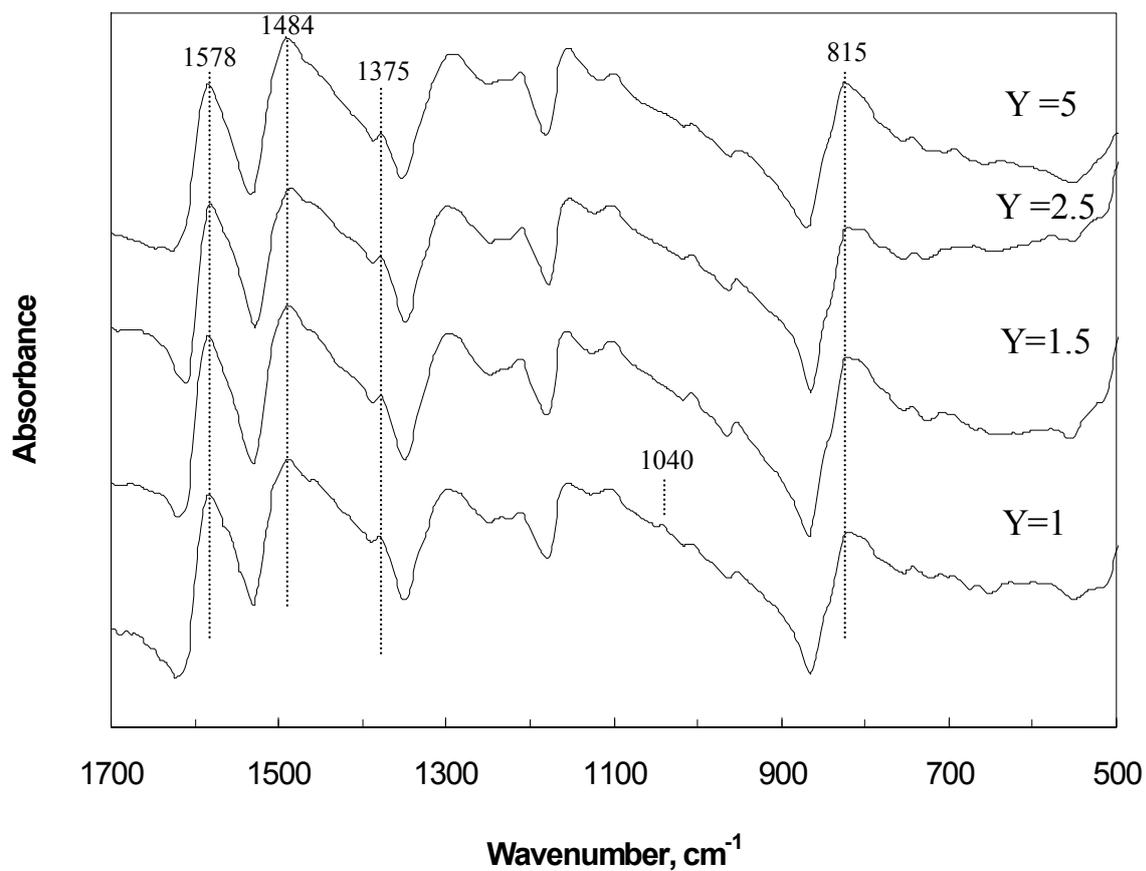


Figure 3.9-Spectres IRTF de la PANI EB dans la région 500 - 1700 cm^{-1} , avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.

3.4.4. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses EDS effectuées sur les PANI ES et EB sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3- Composition élémentaire des PANIs (% at.)

Échantillons	% C	% N	% O	% P	% S
ES-1.25-1	78.98	7.15	10.51	2.51	0.83
ES-1.25-1.5	77.37	6.9	11.73	3.05	0.94
ES-1.25-2.5	78.26	5.52	12.06	3.81	0.36
ES-1.25-5	77.96	5.1	12.24	4.59	0.11
ES-0.5-2.5	78.59	6.12	11.24	3.96	0.1
ES-1-2.5	80.06	6.37	9.89	3.45	0.23
EB-1.25-1 base	82.65	13.72	3.5	0.04	0.08
EB-1.25-1.5 base	83.64	13.49	2.7	0.13	0.04
EB-1.25-2.5 base	82.74	14.18	3	0.07	0.01
EB-1.25-5 base	84.25	13.85	1.87	0.02	0.01
EB-0.5-2.5 base	83.47	14.53	1.95	0.04	0.01
EB-1-2.5 base	83.59	14.14	2.23	0.02	0.01

On constate que les éléments S et P sont présents dans la PANI ES. Le rapport atomique P/S augmente de 3 à 42 lorsque le rapport DcPA/aniline passe de 1 à 5. Le DcPA est donc le dopant majoritaire dans tous les cas. La présence d'une faible proportion de S dans la PANI EB confirme la sulfonation des cycles aromatiques. Cette proportion de S est maximale pour le rapport DcPA/aniline le plus faible (=1). Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie IRTF. La quantité de S (< 0.22 % en masse) dans la PANI EB est nettement inférieure aux proportions de S typiquement reportées pour des PANI EB préparées dans d'autres conditions de synthèse (0.3 % en masse pour une PANI EB obtenue à partir d'une PANI ES préparée en présence d'acide fort [22]). La sulfonation des cycles aromatiques est donc limitée dans le système DcPA-eau. Les PANI sulfonées auto-dopées présentent une conductivité en général inférieure aux PANI dopées par un dopant externe. Cette faible conductivité a été associée à la gêne stérique des groupements sulfonate qui, en induisant une torsion des cycles aromatiques limite la délocalisation électronique intra-chaîne.

D'autre part, la taille des groupements sulfonate accroît la distance inter-chaîne ce qui diminue le transfert des porteurs de charges d'une chaîne à l'autre (conductivité inter-chaîne) et donc diminue la conductivité globale [23].

3.4.5. Stabilité thermique

La stabilité thermique des poudres de PANI a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous air. Les thermogrammes du DcPA, de la PANI dopée HCl et des PANIs ES formées dans le milieu micellaire eau-DcPA sont présentés dans la Figure 3.10.

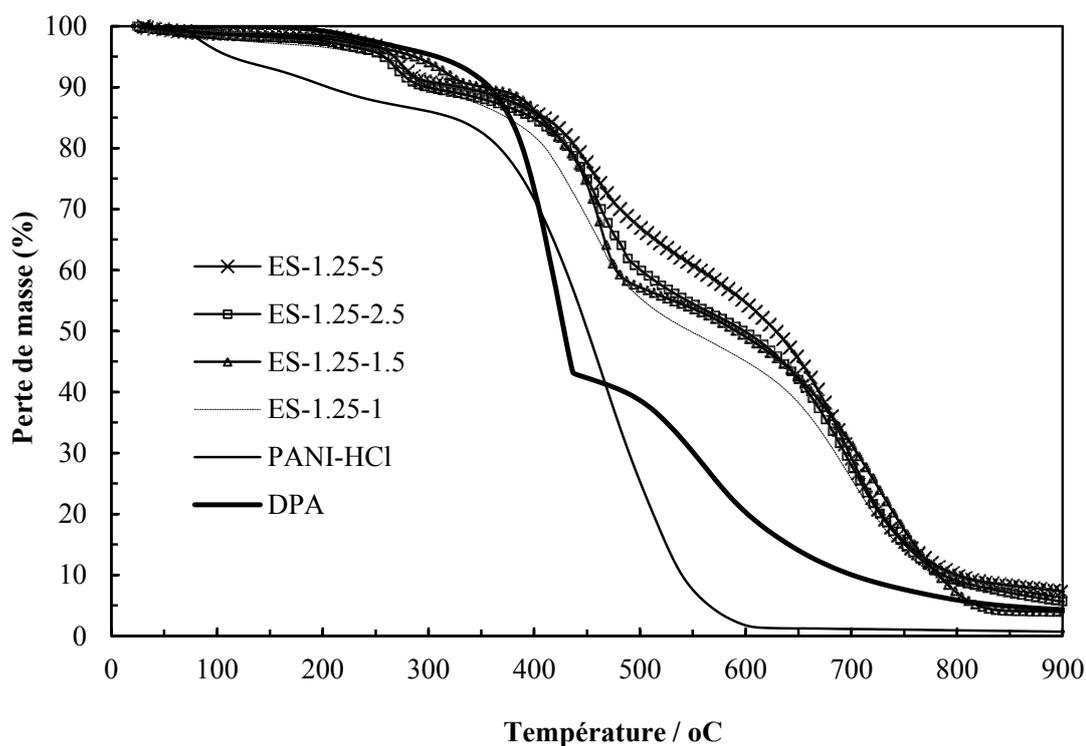


Figure 3.10-Thermogrammes ATG du DcPA, de la PANI dopée HCl et de la PANI préparée à partir de différentes concentrations de DcPA

La décomposition des PANIs dopées DcPA se produit en 4 étapes alors que la décomposition de la PANI dopée HCl se produit en 3 étapes. La 1^{ère} perte de masse qui se produit entre 25 et 150°C est due à la perte de molécules d'eau. La seconde perte de masse observée entre 150 et 350°C peut être associée à la perte de dopant inorganique (HCl pour la PANI dopée HCl et le co-dopant H₂SO₄ pour la PANI préparée dans le milieu eau-DcPA [24], [25]). La perte de molécules d'eau générées par la condensation entre les groupements POH du DcPA [13] contribue sans doute également pour une faible part à la perte de masse

observée lors de cette seconde étape pour la PANI préparée dans le milieu eau-DcPA. La 3^{ème} perte de masse entre 350 et 600°C est associée à la décomposition du DcPA et des chaînes de polyaniline. La température associée à cette perte de masse étant supérieure d'environ 50°C à la température de début de dégradation du DcPA libre, le DcPA qui se décompose lors de cette étape est sans doute du DcPA lié. Cette 3^{ème} étape correspond à une perte de masse de 45.2%, 40.5%, 40.2% et 35.3 % pour les PANIs préparées à partir de rapports molaires DcPA/aniline = 1,1.5, 2.5 et 5, respectivement. La perte de masse diminue donc lorsque la teneur en DcPA dans la PANI augmente. Par ailleurs, la chaîne de PANI de la PANI dopée HCl est presque totalement dégradée à 600°C. Ces observations suggèrent que la dégradation du squelette de la PANI est la principale contribution à la perte de masse observée entre 350 et 600°C. La dernière étape se produit entre 600 et 1000°C et est principalement associée à la décomposition du DcPA. En effet, cette étape de décomposition s'accompagne d'une perte de masse de 39.8%, 45.4%, 45.4% et 49.2% pour les PANIs préparées à partir de rapports molaires DcPA/aniline = 1,1.5, 2.5 et 5, respectivement. La perte de masse augmente donc lorsque la teneur en DcPA dans la PANI augmente. Le résultat le plus intéressant est relatif à la stabilité élevée des PANI préparées dans le milieu micellaire eau-DcPA. En effet, elles restent stables sous atmosphère oxydante jusqu'à une température de 260°C. La PANI dopée DcPA est en particulier nettement plus stable que la PANI dopée HCl qui se décompose dès 150°C.

3.4.6. Morphologie

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles du DcPA et des PANIs préparées à partir de différentes concentrations en DcPA sont présentés dans la Figure 3.11.

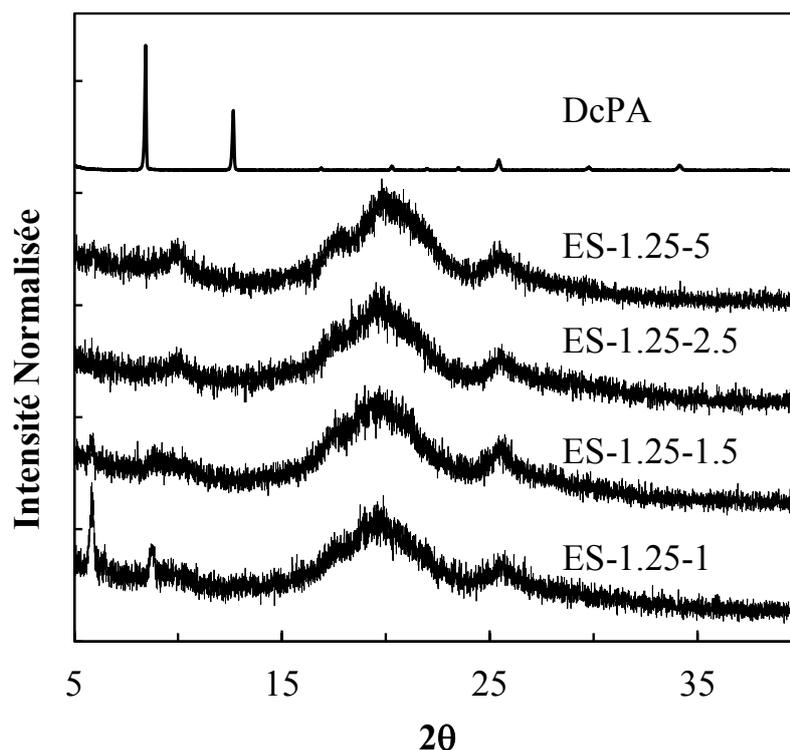


Figure 3.11- Diagrammes de diffraction des rayons-X du DcPA et de la polyaniline sous forme éméraldine sel préparée à partir de différentes concentrations en DcPA.

L'ensemble des diagrammes des PANIs sont caractéristiques de polymère semi-cristallins et présentent les 2 pics caractéristiques de la polyaniline dopée à $2\theta = 19.8$ et 25.4° (distance inter-réticulaire = 4.5 et 5 Å) correspondants respectivement aux plans (001) et (110) [26]. On constate également qu'aucun pic propre au DcPA n'est présent sur les diagrammes de diffraction des PANIs. Par conséquent, les PANIs dopées DcPA ne présentent pas de DcPA libre et ont donc une pureté élevée. Un pic de diffraction est également observé dans la région des bas angles pour les PANIs dopées DcPA (Figure 3.12). La présence d'un pic aux bas angles est caractéristique d'une structure hautement organisée dans laquelle l'espace entre les plans de chaînes de PANI est occupé par les molécules de dopant. Un tel pic de diffraction a été identifié dans les PANIs dopées DBSA et relié à une structure lamellaire de chaînes de PANI séparées par les longues chaînes de groupements alkyles du DBSA [5], [27], [28]. Par conséquent, le pic de diffraction à $2\theta = 2.5-3^\circ$ (distance interlamellaire = 29.4 et 35.3 Å) est associé à la formation d'une structure lamellaire des chaînes de PANI séparées par les longues chaînes de groupements alkyles du DcPA. On constate que la distance interlamellaire est plus élevée lorsque un fort excès de DcPA est utilisé dans la synthèse (DcPA/aniline = 2.5 ou 5) alors qu'une structure plus compacte caractérise la PANI élaborée

à des concentrations en DcPA plus faibles (DcPA/aniline = 1 ou 1.5). Des tests de solubilité ont été effectués dans différents solvants organiques communs tels que le chloroforme, le toluène, le n-heptane et l'éthanol. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.4.

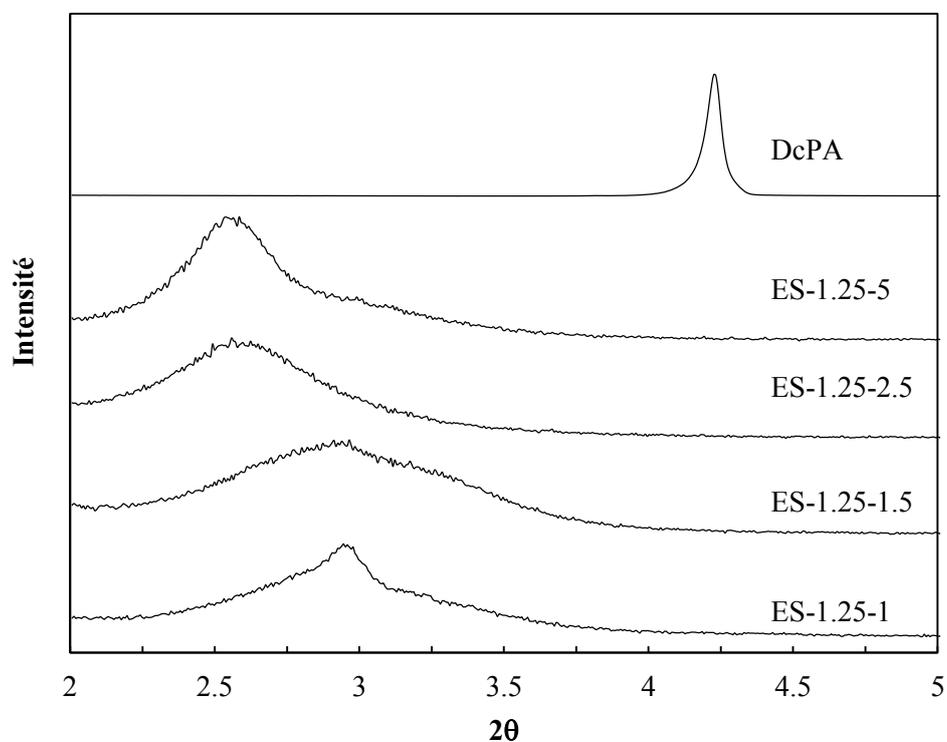


Figure 3.12- Diagrammes de diffraction des rayons-X aux faibles angles du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude préparée à partir de différentes concentrations en DcPA

Tableau 3.4- Solubilité (mg/mL) de la PANI dopée HCl et des PANIs dopées DcPA dans des solvants organiques communs

Échantillons	Solvants			
	Chloroforme	Toluène	n-heptane	Ethanol
ES-1,25-1	3.58	2.56	1.90	2.00
ES-1,25-1,5	3.89	2.88	1.82	2.21
ES-1,25-2,5	4.04	3.08	2.24	2.35
ES-1,25-5	4.57	3.46	2.62	2.55
PANI-HCl	0.72	0.66	0.56	0.50

Le dopant DcPA permet d'augmenter fortement la solubilité dans les solvants organiques. Par ailleurs, la solubilité augmente avec le rapport molaire DcPA/aniline. Les résultats de DRX ont indiqué une augmentation de la distance inter-chaîne lorsque un fort excès de DcPA a été utilisé dans la synthèse. Les molécules de solvant peuvent donc pénétrer plus facilement dans l'espace inter-chaîne et isoler par la suite un plus grand nombre de chaînes, ce qui se traduit par une augmentation de la solubilité.

3.5. Conclusion

Nous avons montré que les acides phosphoniques à longue chaîne alkyle peuvent être utilisés comme tensioactif pour préparer des dispersions stables de polyaniline. Il est possible de contrôler le taux de dopage de la polyaniline ainsi que sa conductivité électrique en jouant sur le ratio tensioactif:aniline utilisé dans le milieu de polymérisation. Après dialyse, ces dispersions de polyaniline dans l'eau peuvent être appliquées directement sur métal comme couche primaire. Par ailleurs, la polyaniline précipitée à partir de ces dispersions présente une meilleure compatibilité avec les milieux organiques qu'une polyaniline conventionnelle dopée HCl. On peut donc envisager d'incorporer facilement la polyaniline précipitée sous forme de poudre comme pigment d'un liant polymère, avec un bon degré de dispersion de la polyaniline. Nous explorerons le potentiel de cette seconde voie en terme de protection anticorrosion des métaux. L'efficacité protectrice de ces systèmes incorporant de la polyaniline dopée acide décylphosphonique préparée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA sera étudiée dans le Chapitre 5.

3.6. Références

- [1] P. Walde, M. Wessicken, U. Rädler, N. Berclaz, K. Conde-Frieboes, and P. L. Luisi, "Preparation and Characterization of Vesicles from Mono-n-alkyl Phosphates and Phosphonates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 38, pp. 7390–7397, Sep. 1997.
- [2] S. Shreepathi and R. Holze, "Spectroelectrochemistry and Preresonance Raman Spectroscopy of Polyaniline–Dodecylbenzenesulfonic Acid Colloidal Dispersions," *Langmuir*, vol. 22, no. 11, pp. 5196–5204, May 2006.
- [3] S. . Moulton, P. . Innis, L. A. . Kane-Maguire, O. Ngamna, and G. . Wallace, "Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 2–4, pp. 402–406, 2004.
- [4] J. Stejskal, I. Sapurina, and M. Trchová, "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation," *Prog. Polym. Sci.*, Jul. 2010.
- [5] M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, and S. S. Im, "Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution," *Synth. Met.*, vol. 126, no. 1, pp. 53–60, Jan. 2002.
- [6] W. A. Gazotti Jr. and M.-A. De Paoli, "High yield preparation of a soluble polyaniline derivative," *Synth. Met.*, vol. 80, no. 3, pp. 263–269, Jul. 1996.
- [7] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, and J. Prokeš, "Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions," *Polymer*, vol. 47, no. 1, pp. 42–48, Jan. 2006.
- [8] K.-S. Ho, T.-H. Hsieh, C.-W. Kuo, S.-W. Lee, J.-J. Lin, and Y.-J. Huang, "Effect of aniline formaldehyde resin on the conjugation length and structure of doped polyaniline: Spectral studies," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, no. 14, pp. 3116–3125, Jul. 2005.
- [9] J. Stejskal and I. Sapurina, "Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 5, pp. 815–826, 2005.
- [10] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, Feb. 2008.
- [11] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis, "Polyaniline: A historical survey," *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, pp. 139–182, Jun. 1990.
- [12] P. C. Schulz, M. Abrameto, J. E. Puig, F. A. Soltero-Martínez, and A. Gonzalez-Alvarez, "Phase Behavior of the Systems n-Decanephosphonic Acid/Water and n-Dodecanephosphonic Acid/Water," *Langmuir*, vol. 12, no. 12, pp. 3082–3088, Jan. 1996.

- [13] H. S. O. Chan, S. C. Ng, and P. K. H. Ho, "Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization," *Macromolecules*, vol. 27, no. 8, pp. 2159–2164, Apr. 1994.
- [14] N. Kuramoto and A. Tomita, "Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt," *Polymer*, vol. 38, no. 12, pp. 3055–3058, Jun. 1997.
- [15] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline," *Polymer*, vol. 35, no. 13, pp. 2902–2906, Jun. 1994.
- [16] J. Yang and B. Weng, "Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2249–2252, Nov. 2009.
- [17] E. Kang, "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 277–324, 1998.
- [18] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, "Vibrational spectra and structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 21, no. 5, pp. 1297–1305, Sep. 1988.
- [19] M. Trchová and J. Stejskal, "Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 1803–1817, 2011.
- [20] S. Quillard, G. Louam, J. P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron, and S. Lefrant, "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 805–806, Jan. 1997.
- [21] M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, and G. Ćirić-Marjanović, "Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 19, pp. 9461–9468, May 2006.
- [22] J. Stejskal and R. G. Gilbert, "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, 2002.
- [23] S.-A. Chen and G.-W. Hwang, "Structure Characterization of Self-Acid-Doped Sulfonic Acid Ring-Substituted Polyaniline in Its Aqueous Solutions and as Solid Film," *Macromolecules*, vol. 29, no. 11, pp. 3950–3955, Jan. 1996.
- [24] S. Bhadra, N. K. Singha, S. Chattopadhyay, and D. Khastgir, "Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters

- through regression analysis,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, no. 15, pp. 2046–2059, 2007.
- [25] B. Sreedhar, M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. P. Mitra, and D. V. M. Rao, “Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 499–508, Jul. 2006.
- [26] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger, “X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb,” *Macromolecules*, vol. 25, no. 17, pp. 4364–4372, Aug. 1992.
- [27] T. Jana and A. K. Nandi, “Sulfonic Acid-Doped Thermoreversible Polyaniline Gels: Morphological, Structural, and Thermodynamical Investigations,” *Langmuir*, vol. 16, no. 7, pp. 3141–3147, Apr. 2000.
- [28] P. Anilkumar and M. Jayakannan, “Divergent Nanostructures from Identical Ingredients: Unique Amphiphilic Micelle Template for Polyaniline Nanofibers, Tubes, Rods, and Spheres,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 20, pp. 7706–7715, Oct. 2008.

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DISPERSIONS DE POLYANILINE EN MILIEU MICELLAIRE INVERSE

SOMMAIRE

4.1. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction.....	114
4.2. Caractérisation de la polyaniline précipitée	124
4.2.1. Morphologie.....	124
4.2.2. Rendement de la réaction et conductivité électrique.....	126
4.2.3. Viscosité intrinsèque	128
4.2.4. Spectres IRTF	129
4.2.5. Analyse élémentaire.....	132
4.2.6. Stabilité thermique	134
4.2.7. Diffraction des rayons X.....	136
4.2.8. Solubilité	137
4.3. Conclusion.....	138
4.4. Références	139

Les systèmes ternaires acide décylphosphonique (DcPA) /eau/huile ont été très peu étudiés [1]. Selon le degré de neutralisation, ND de l'acide (=nombre de moles de NaOH ajoutées par mole de DcPA), du rapport molaire eau : DcPA, W_0 et du rapport molaire huile : DcPA, S_0 , des émulsions eau dans huile (W/O), huile dans eau (O/W) et des émulsions multiples W/O/W sont produites. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la polymérisation de l'aniline en milieu micellaire inverse acide décylphosphonique/eau/n-heptane : chloroforme (2 :1 v/v). L'influence du rapport DcPA/aniline et du rapport oxydant/aniline sur la stabilité du milieu réactionnel et sur les propriétés de la polyaniline ont été étudiés. La composition des différents milieux réactionnels testés est regroupée dans le Tableau 4.1. Il s'agira par ailleurs d'établir un parallèle avec les résultats du chapitre 3 associés à la polymérisation de l'aniline en milieu micellaire direct.

Tableau 4.1. Composition des différents milieux réactionnels testés

Échantillons	[APS]/[Aniline]	[DcPA]/[Aniline]
ES-0.5-0.5	0.5	0.5
ES-0.5-1	0.5	1
ES-0.5-1.5	0.5	1.5
ES-0.5-2	0.5	2
ES-1-2	1	2
ES-1.25-2	1.25	2
ES-1.5-2	1.5	2
ES-2-2	2	2

4.1. Synthèse de la suspension colloïdale de polyaniline et vitesse de réaction

L'émulsion DcPA/eau/chloroforme-heptane a été préparée avec ND=0, $W_0=622$ et $S_0=973$. A partir du diagramme de phase du système ternaire DcPA/eau/éther de pétrole [1], la composition préparée correspond au domaine de formation d'une émulsion eau dans huile. La formation d'une émulsion inverse a été confirmée par le test de la goutte : en ajoutant une goutte d'eau à l'émulsion placée dans un tube à essai, la goutte d'eau ne se disperse pas mais

reste en suspension sans changer de forme sur la partie supérieure de l'émulsion. La Figure 4.1 montre une image au microscope optique de l'émulsion fraîchement préparée.

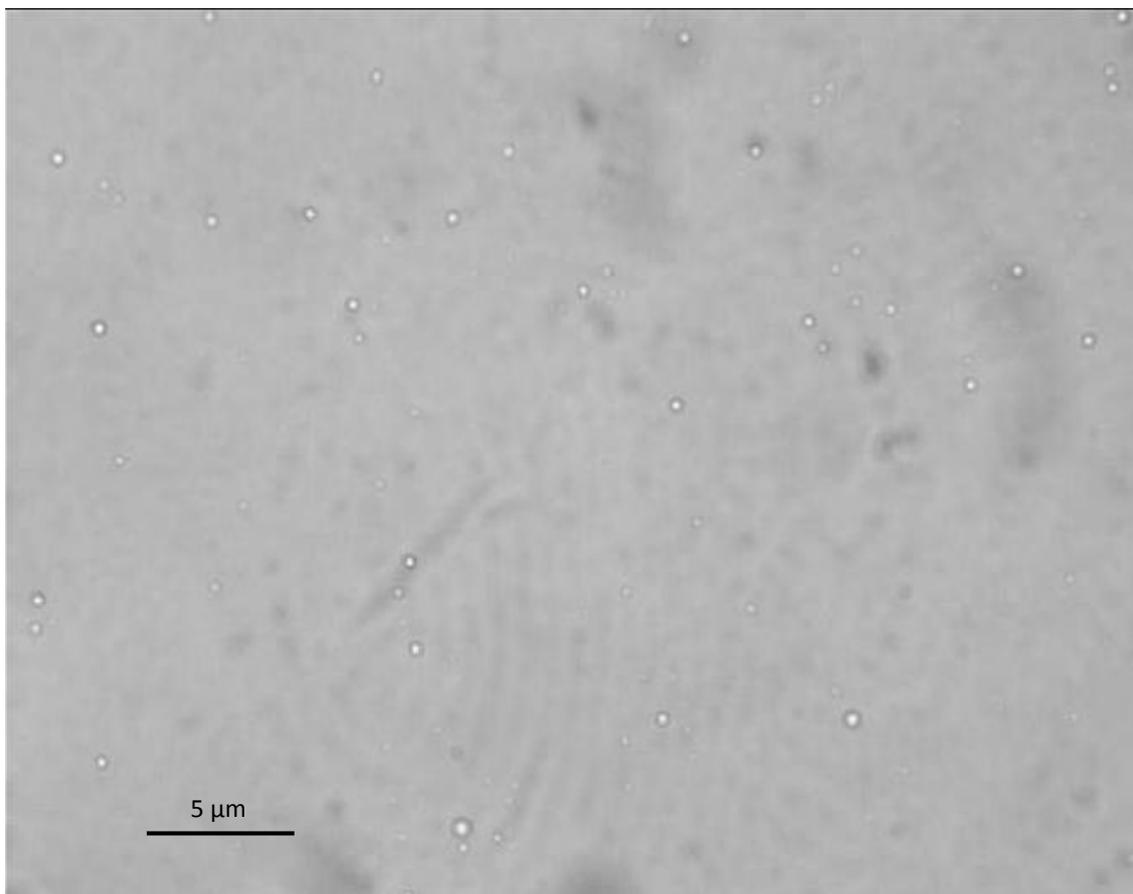


Figure 4.1- Image en microscopie optique des micelles inverse formées dans le système DcPA/eau/n-heptane : chloroforme

L'émulsion ainsi préparée n'est pas stable et se dépose rapidement en l'absence d'agitation. Par contre la stabilité de l'émulsion augmente significativement en présence de l'oxydant (APS) dispersé dans les gouttelettes d'eau (Figure 4.2). L'ajout d'un sel peut affecter la formation de micelles inverse par un effet de relargage, par un effet d'écran ou par une effet d'ion commun [2]. L'effet stabilisant de l'APS pourrait être associé à un effet de relargage et d'écrantage des interactions répulsives entre les têtes polaires du DcPA. Ces deux facteurs conduisent à un caractère plus hydrophobe du DcPA et favoriseraient la formation de micelles inverse de plus faibles tailles.

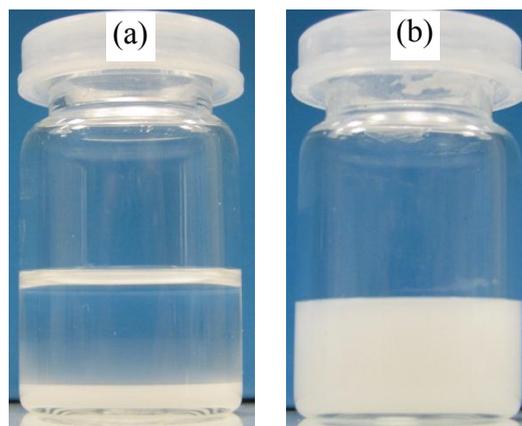


Figure 4.2- Système micelle inverse DPA –n-heptane:chloroform (2:1 v:v) –water après 24h de repos à température ambiante non perturbée (a) sans APS, (b) avec APS.

La taille initiale des micelles déterminée par diffusion de la lumière est de 240 nm. L'indice de polydispersité (PDI) inférieur à 0.20 (0.16 ± 0.03) indique une certaine homogénéité en taille des particules. En considérant des micelles inverse monodisperses avec la totalité des molécules de tensioactif résidant à l'interface eau/huile, le rayon du cœur des micelles R_e dépend de la surface des têtes polaires du tensioactif, a_s et du rapport molaire eau/tensioactif, W_0 :

$$R_e = 3v_e W_0 / a_s \quad (1)$$

Où v_e est le volume moléculaire de l'eau

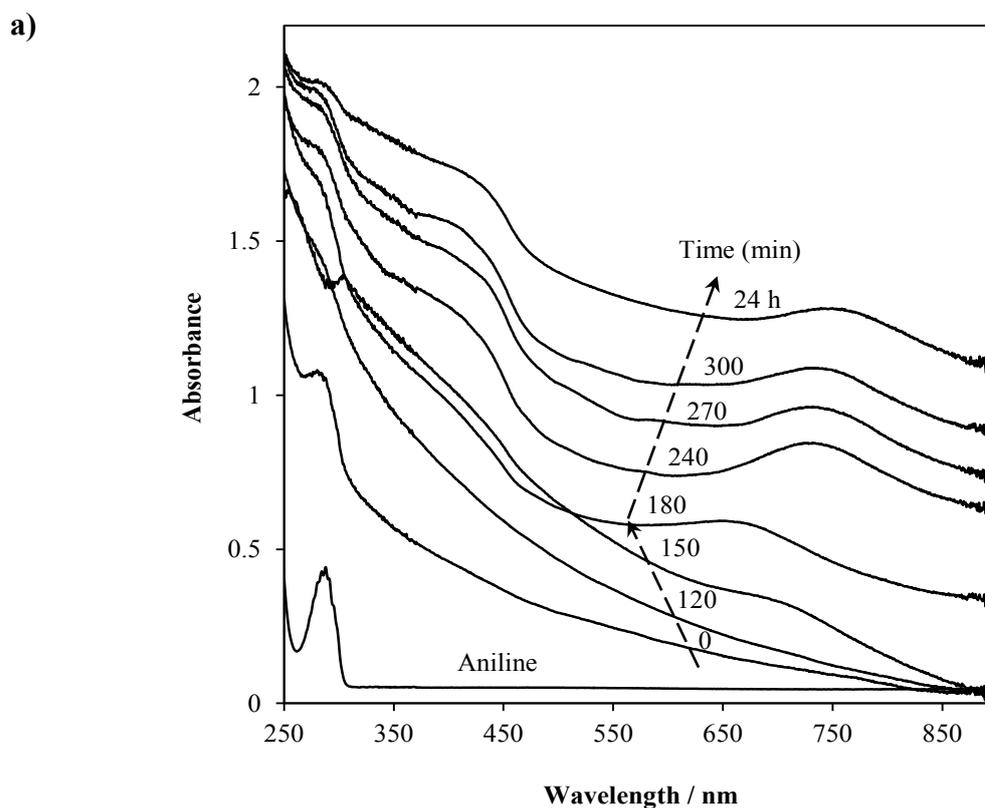
Dans une microémulsion eau/sodium bis-2-ethylhexylsulfosuccinate (encore appelé AOT, abréviation du nom commercial aérosol OT)/huile [3], a_s est peu dépendant de W_0 et par conséquent, le rayon R_e varie linéairement avec W_0 . A partir de la valeur de a_s déterminée pour une tête polaire acide phosphonique, $a_s = 0.35 \pm 0.13 \text{ nm}^2$ [4], on trouve $R_w = 160 \text{ nm}$. Cette valeur est sensiblement différente de la taille des micelles mesurée par DDL mais reste du même ordre de grandeur, confirmant ainsi que le système peut être assimilé à des micelles inverses constituées de gouttelettes d'eau de forme sphérique stabilisées par une monocouche de DcPA.

Dans la méthode de polymérisation en émulsion de l'aniline, l'oxydant (APS) est en général ajouté au système micellaire contenant l'aniline. Dans notre cas, l'aniline a été ajoutée à un système micellaire dans lequel l'oxydant est dissout dans les gouttelettes d'eau des

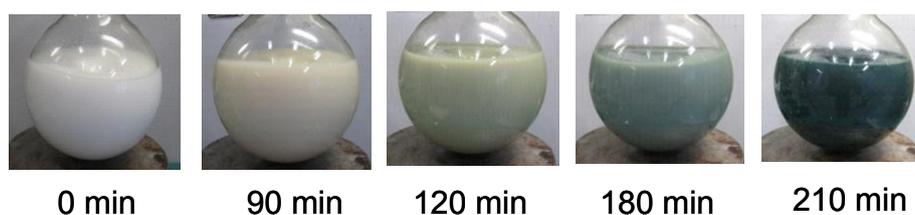
micelles inverse. La réaction procède alors de manière contrôlée par diffusion de l'aniline dans le cœur aqueux. Cette méthode permet également d'éviter la formation de sel insoluble aniline-DcPA. De tels sels (anilinium-dodécylsulfate [5], anilinium- β naphthalène sulfonate [6]), en précipitant, jouent le rôle d'agent structurant conduisant le plus souvent à la formation de nanotubes ou de nanofibres de polyaniline [7], [8].

Lorsque le rapport molaire DcPA/aniline = 0.5, la dispersion n'est pas stable et la polyaniline précipite dans le milieu réactionnel. Lorsque DcPA/aniline > 0.5, des dispersions stables de polyaniline sont obtenues. Dans ce cas, la cinétique de réaction a été étudiée par spectrométrie UV-visible (Figure 4.3).

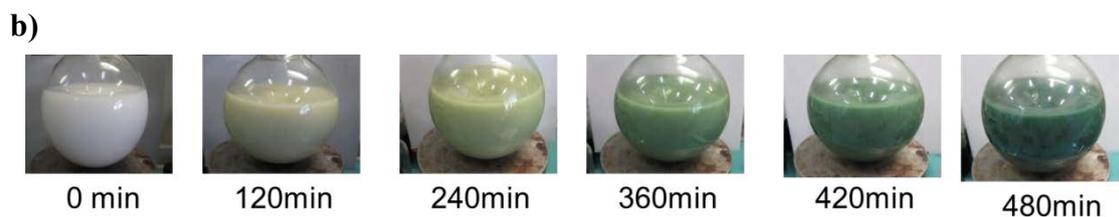
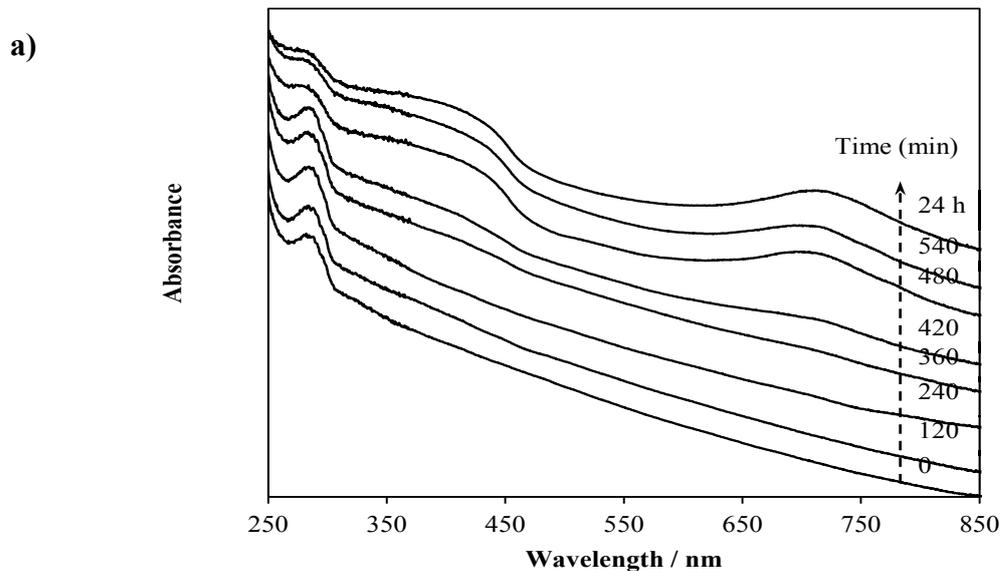
ES-0.5-1



b)



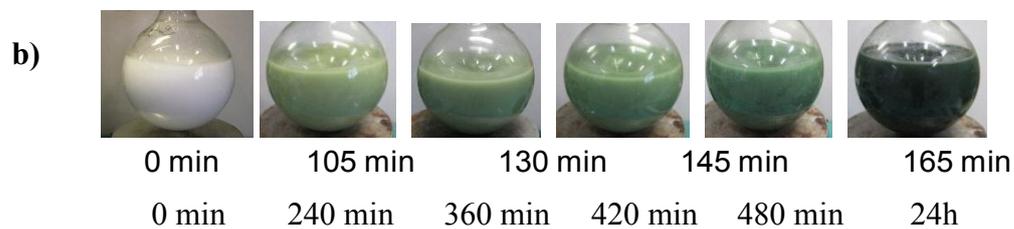
ES-0.5-1.5



ES-0.5-2

FI-1-2

a)



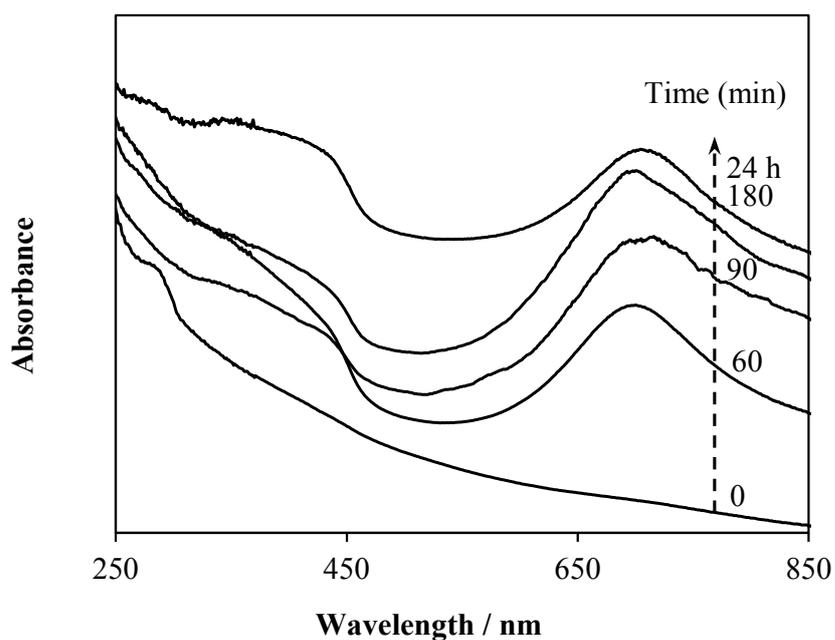
ES-1-2

EI-1-2 a)

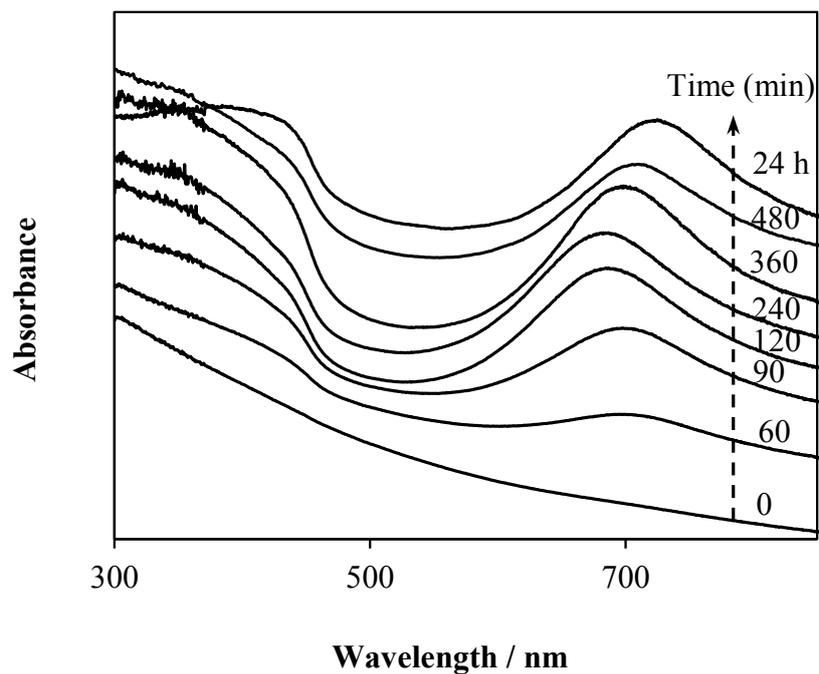
b)



ES-1.25-2



ES-1.5-2



ES-2-2

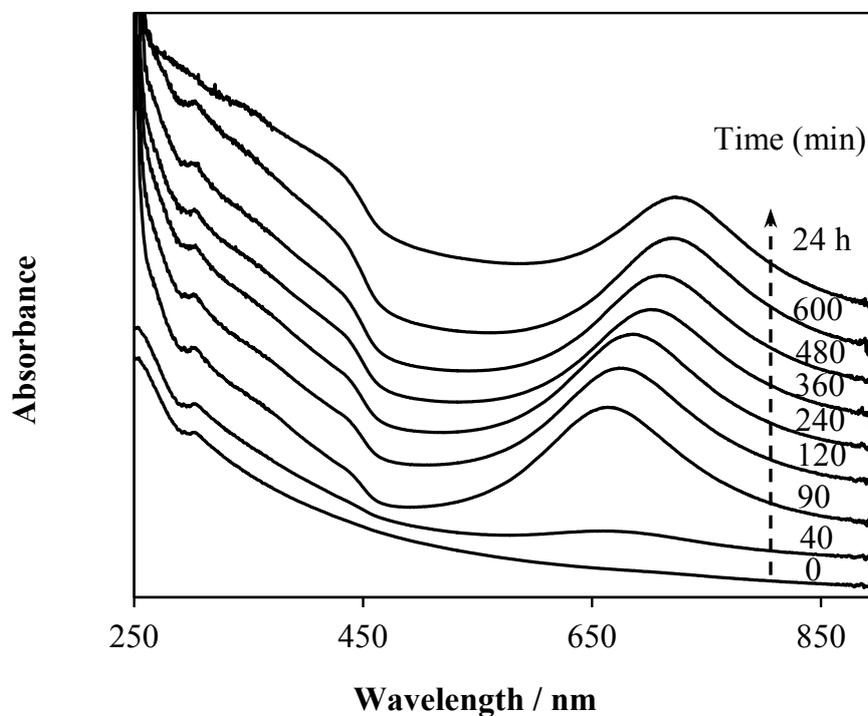


Figure 4.3- Spectres UV-vis enregistrés au cours de la polymérisation en milieu micellaire inverse (a) et changement de couleur du mélange réactionnel (b)

Le caractère incolore du mélange réactionnel et l'absence d'absorption entre 300 et 900 nm traduisent une période d'induction préalable à la polymérisation. La formation de la polyaniline s'accompagne d'une augmentation de l'absorption vers 350-450 nm et vers 750 nm. La bande à 750 nm est associée aux polarons alors que la bande large entre 350 et 450 nm combine la transition π - π^* des segments benzenoïdes (vers 350 nm) et la bande polaron vers 440 nm [9], [10] [11] . La bande à 750 nm est déplacée vers le bleu de 50 à 55 nm pendant les 30 minutes qui suivent la période d'induction. Un tel déplacement hypsochrome a été observé lors de la polymérisation de l'aniline en milieu micellaire direct (voir Chapitre 3). Suite à cette période, la bande vers 700 nm se déplace vers le rouge en raison de l'augmentation de la longueur de conjugaison de la chaîne polymère [12]. Ces évolutions sont associées à la formation de polyaniline sous forme pernigraniline qui évolue ensuite en éméraldine sel [12]. Le déplacement bathochrome de cette bande se poursuit même après que son intensité ait atteint sa valeur maximale (Figure 4.4).

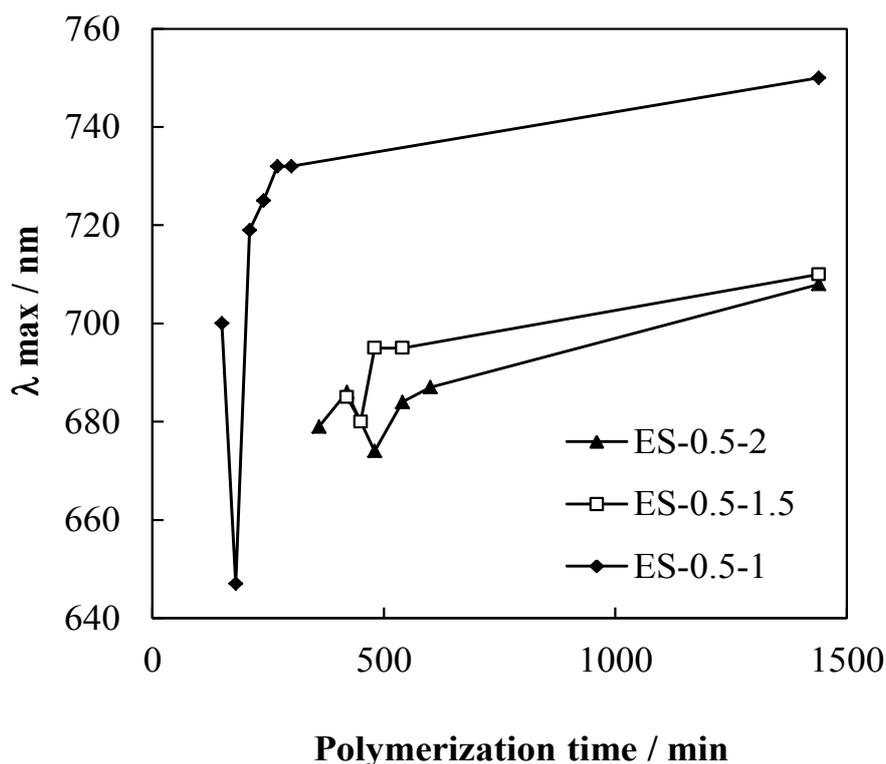


Figure 4.4 - Position de la bande polaron vers 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation

En se basant sur la variation de l'intensité de la bande polaron vers 750 nm avec le temps de réaction, la polymérisation semble terminée après environ 5 h pour ES-0.5-1 et 9 h pour ES-0.5-2 (Figure 4.5). La taille des micelles déterminée par diffusion de la lumière n'évolue pas pour ES-0.5-1 pendant les 3 premières heures puis augmente rapidement sur une période de 3 à 6 h de temps de réaction (Figure 4.6). Il semble donc que la formation des longues chaînes de polyaniline, mise en évidence par l'augmentation de la bande polaron en spectrométrie UV Visible, s'accompagne d'une augmentation de la taille des agrégats micellaires.

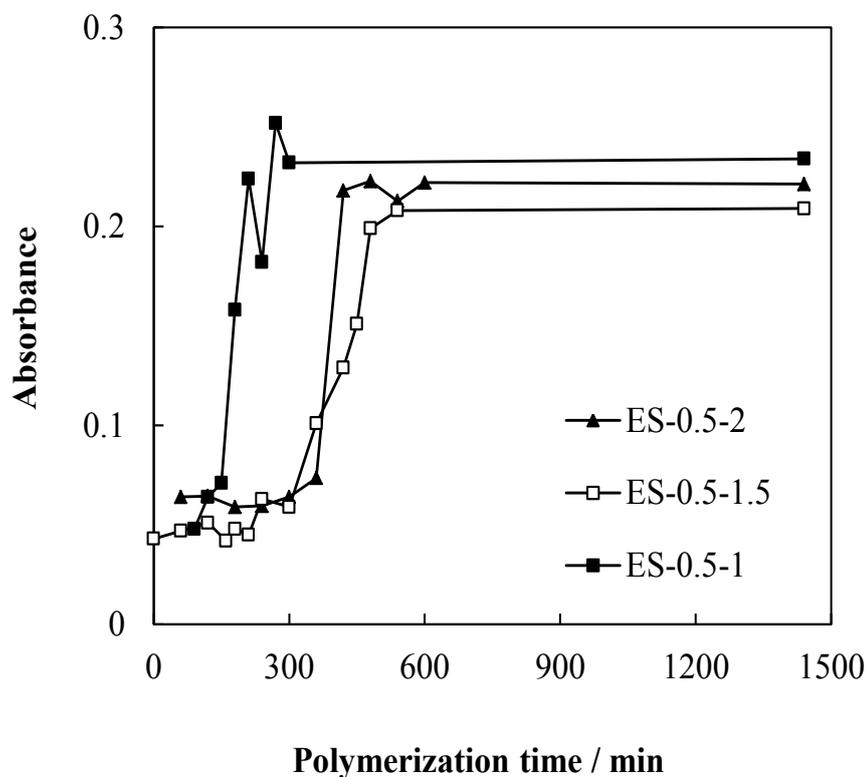


Figure 4.5- Changements d'absorbance de la bande polaron à 680-750 nm en fonction du temps de polymérisation

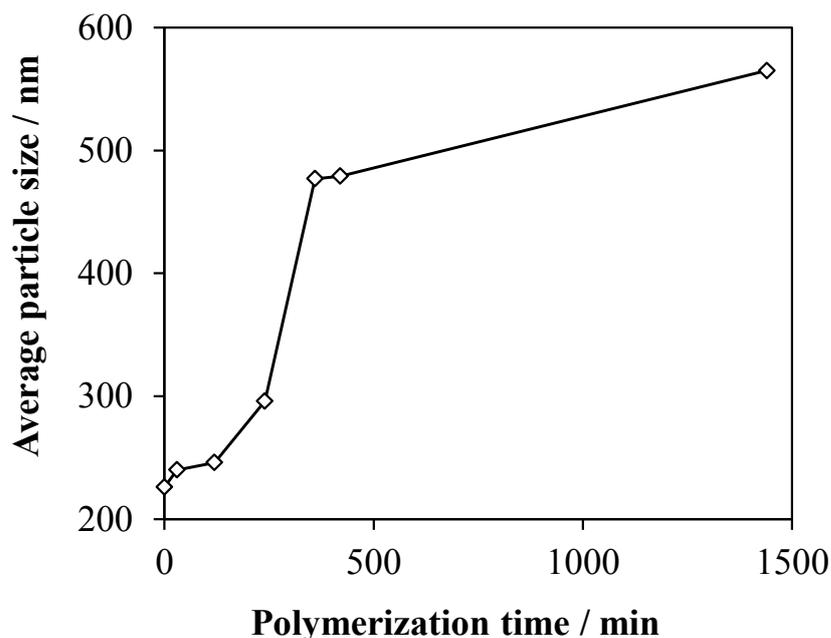


Figure 4.6- Evolution de la taille des particules déterminée par DDL pour ES-0.5-1 en fonction du temps de réaction

Le temps de polymérisation de l'aniline varie généralement de quelques minutes à quelques dizaines de minutes [13]. La vitesse de polymérisation dans le système micellaire inverse de DcPA apparaît beaucoup plus lente et du même ordre de grandeur que la vitesse déterminée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA (voir Chapitre 3). Dans le cas présent, le temps d'induction augmente lorsque la concentration en DcPA dans le milieu augmente (Tableau 4.1). La réaction de polymérisation est donc plus rapide pour les faibles concentrations en DcPA dans le milieu micellaire. Ce comportement est à l'opposé du comportement observé dans le milieu aqueux micellaire de DcPA. Lorsque la polymérisation de l'aniline est effectuée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA avec un rapport DcPA/aniline >1 , la réaction se produit préférentiellement à la surface des agrégats micellaires de DcPA composés de DcPA libre et de sel DcPA/aniline. L'oxydant hydrosoluble (APS) n'a pas à diffuser au travers du cœur hydrophobe des agrégats pour réagir avec l'aniline. Le temps d'induction diminue lorsque la concentration en DcPA augmente car une teneur élevée en DcPA favorise la formation de micelles qui sont les sites préférentiels de la réaction de polymérisation. La situation est différente en milieu micellaire inverse. Comme l'APS est un oxydant hydrosoluble, il reste au cœur des gouttelettes d'eau et ne peut pas diffuser à l'extérieur des micelles pour réagir avec l'aniline. La réaction se produit alors dans les gouttelettes d'eau après diffusion de l'aniline dans les gouttelettes. L'accessibilité de

l'aniline au cœur des gouttelettes d'eau dépend alors sans doute de la compacité des chaînes de DcPA dans la couronne hydrophobe. Cela pourrait expliquer la vitesse de réaction de polymérisation plus lente observée aux fortes concentrations de DcPA.

La bande polaron présente un déplacement hypsochrome lorsque le rapport molaire DcPA/aniline passe de 1 ($\lambda_{\max}=750$ nm) à 2 ($\lambda_{\max}=708$ nm). Un tel déplacement a été constaté par Shreepathi et al [12] pour des colloïdes PANI-DBSA préparés en milieu hydro-alcoolique et lorsque la polymérisation de l'aniline est effectuée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA. On peut supposer que l'addition d'un excès de DcPA dans le milieu réactionnel conduit à une conformation plus compacte de la polyaniline en raison de l'interaction entre le DcPA libre et le DcPA dopant [14]. Ceci conduirait à une diminution de la conjugaison le long de la chaîne principale et à une plus faible valeur de λ_{\max} .

4.2. Caractérisation de la polyaniline précipitée

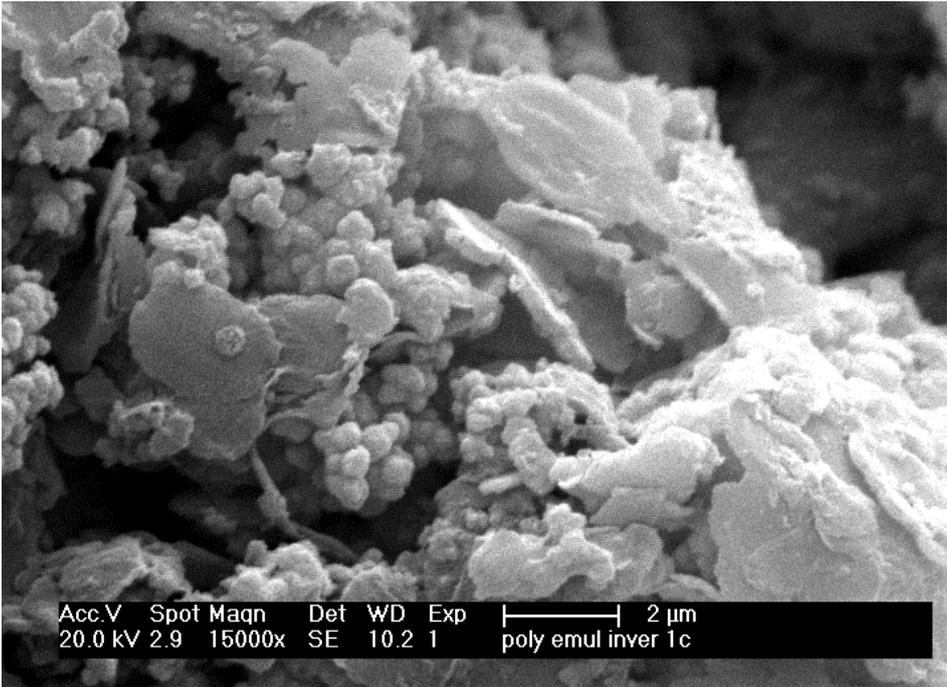
La polyaniline synthétisée a été extraite sous forme de poudre à partir des dispersions colloïdales par précipitation dans l'acétone.

4.2.1. Morphologie

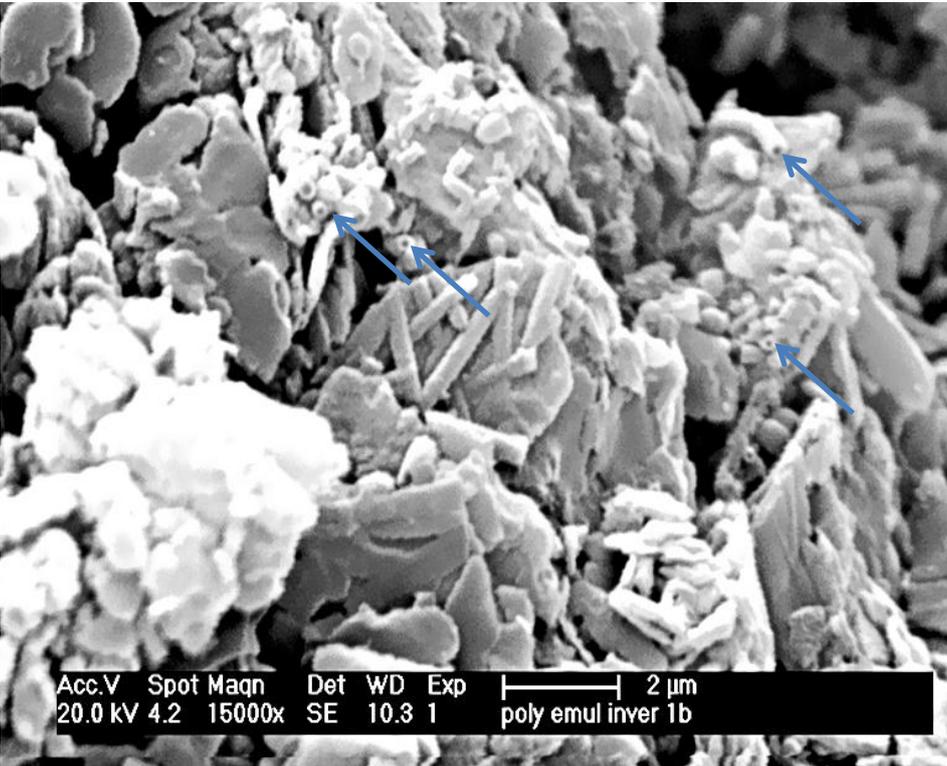
Des observations au MEB indiquent que la morphologie de la polyaniline est influencée par la concentration en DcPA dans le milieu micellaire (Figure 4.7). Pour un ratio DcPA : aniline = 1 :1, la morphologie est principalement granulaire et comporte également des nanofeuillets. Les granules ont une forme qui s'apparente à des sphères de tailles comparables aux tailles des particules en fin de réaction de polymérisation déterminées par DDL (de l'ordre de 500 nm de diamètre). Lorsque la polymérisation est effectuée à des concentrations plus élevées en DcPA (DcPA : aniline=1.5 :1), des tubes de diamètre 400-600 nm et des nanofeuillets sont observés. La formation de tubes de dimension submicronique est confirmée par les cavités mises en évidence sur les micrographies MEB. Par contre, on ne peut exclure que des nanotiges soient également présentes. Pour des teneurs supérieures en DcPA dans le milieu micellaire (DcPA : aniline= 2 :1), certains tubes s'associent en fagots.

Ces résultats indiquent qu'il est donc possible d'obtenir différentes morphologies de polyaniline en milieu micellaire inverse en jouant sur les conditions de synthèse et en particulier sur le ratio molaire tensioactif : monomère. Par contre, les détails du mécanisme relatif à la formation de ces différentes structures n'est pas connu à ce jour.

(a)



(b)



(c)

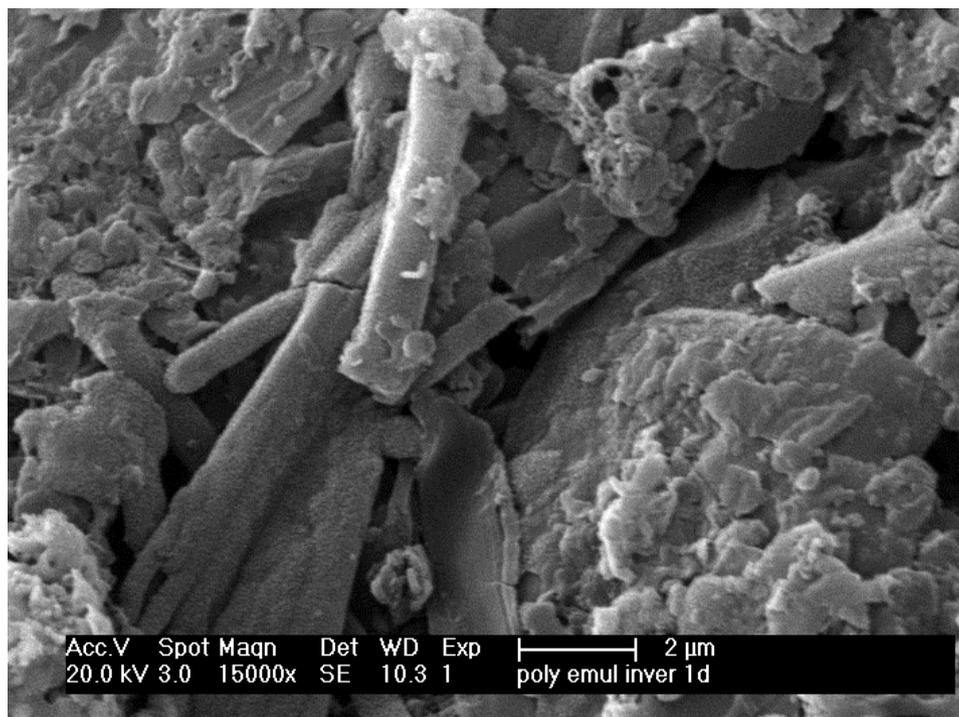


Figure 4.7- Images MEB de la polyaniline obtenue en milieu micellaire inverse à partir d'un rapport molaire DcPA/aniline égal à 1 (a), 1.5 (b) et 2 (c)

4.2.2. Rendement de la réaction et conductivité électrique

Le Tableau 4.2 regroupe les valeurs de rendement, la viscosité intrinsèque (à 30°C) ainsi que la conductivité électrique des poudres de polyaniline préparées à différents rapports molaires DcPA/aniline et APS/aniline.

Tableau 4.2- Rapport molaire DcPA/Aniline et APS/Aniline, Rendement, Période d'induction, Viscosité intrinsèque, Conductivité

Échantillons ^a	Rendement ^b	τ ^c	$[\eta]$ ^d	Conductivité
	%	hours	mL/g	S.cm ⁻¹
ES-0.5-0.5	27	-	18	0.089
ES-0.5-1	30	2.5	23	0.083
ES-0.5-1.5	32	5	37	0.087
ES-0.5-2	33	6	36	0.165
ES-1-2	40	2	37	0.188
ES-1.25-2	70	1	44	0.095
ES-1.5-2	79	1	36	0.082
ES-2-2	53	2/3	30	0.015

^a ES-X-Y avec X le rapport molaire APS/Aniline et Y le rapport molaire DcPA/Aniline

^b Rendement (%) = $100 \times m_1/m_2$ (m_1 est la masse de PANI EB et m_2 est la masse d'aniline)

^c τ = Période d'induction déterminée par le suivi de l'absorbance de la bande polaron à 700 nm en fonction du temps en spectrométrie UV-vis

^d Viscosité intrinsèque à 30°C

Lorsque le rapport molaire DcPA/aniline dans le milieu micellaire augmente de 0.5 à 2, le rendement augmente de 27 à 33%. Par conséquent, la concentration en DcPA dans le milieu réactionnel a une influence plus forte sur la vitesse de la réaction de polymérisation que sur le rendement de la réaction. La conductivité électrique de la polyaniline dépend également du ratio DcPA : aniline. La valeur maximale de 0.165 S cm⁻¹ est obtenue pour un ratio molaire DcPA : aniline = 2. Le rendement varie plus fortement avec la concentration en oxydant dans le milieu réactionnel. Le rendement augmente avec la concentration en oxydant jusqu'à un rapport molaire APS : aniline = 1.5 puis diminue pour le rapport APS : aniline = 2. La conductivité varie également avec le ratio APS : aniline. La valeur maximale de conductivité de 0.188 S cm⁻¹ est obtenue pour un rapport molaire APS : aniline = 1. Cette

valeur de conductivité est plus élevée de 3 ordres de grandeur comparée à la conductivité électrique de PANI dopée DcPA préparée par post-traitement de la PANI EB avec une solution de DcPA ($2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) [15]. Elle est cependant plus faible que la conductivité de la polyaniline synthétisée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA (voir Chapitre 3). En présence d'un fort excès d'oxydant (APS : aniline >1.5), le rendement et la conductivité électrique chutent en raison d'une suroxydation des chaînes de PANI et la formation préférentielle d'oligomères éliminés lors de l'étape de filtration. La couleur intense du filtrat confirme cette hypothèse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de la polymérisation de l'aniline en milieu micellaire inverse à base d'acide dodécylbenzènesulfonique dans l'isooctane [16] et dans l'hexane [17].

4.2.3. Viscosité intrinsèque

Les mesures de viscosité intrinsèque de la PANI EB ont été réalisées à une température de 30°C dans l'acide sulfurique concentré. Les résultats du Tableau 1 montrent que la viscosité intrinsèque augmente de 18 à 37 mL/g lorsque le rapport DcPA/aniline augmente de 0.5 à 1.5. Une augmentation supplémentaire de la concentration en DcPA (DcPA : aniline = 2 :1) ne modifie pas la masse molaire de la polyaniline. La viscosité intrinsèque dépend également du rapport molaire APS/aniline. La viscosité intrinsèque la plus élevée, 44 ml g^{-1} , a été obtenue à un rapport DcPA/aniline = 2 et un rapport APS/aniline = 1. La PANI EB obtenue par dédopage d'une PANI préparée par oxydation par l'APS de chlorure d'anilinium dans l'eau dans les mêmes conditions de synthèse (température, concentrations en monomère et APS) présente une viscosité intrinsèque de 30 ml g^{-1} . Ainsi, la masse molaire de la PANI préparée dans le milieu micellaire inverse est plus élevée que la PANI préparée en solution aqueuse d'acide fort (HCl). On suppose que le DcPA est le dopant de la polyaniline et permet de séparer les chaînes de polyaniline et d'éviter la précipitation prématurée de ces chaînes dans le milieu réactionnel. Au contraire, la polymérisation de l'aniline en milieu HCl est hétérogène car la PANI et ses oligomères sont insolubles dans ce milieu [13], [18]. La polymérisation en milieu micellaire DcPA-eau se produit de façon plus homogène et permet donc d'obtenir des rendements de réaction et une masse molaire de la PANI élevés. Il est important de souligner que des valeurs de viscosité intrinsèques $> 100 \text{ ml g}^{-1}$ ont été reportées précédemment pour des systèmes en émulsion [19] et en émulsion inverse [18]. Une température faible (0°C) [18], [19] et une concentration élevée en aniline (typiquement, 0.2M [19]) permettent d'atteindre de telles viscosités intrinsèques (associées à une masse molaire

élevée de la PANI). Les viscosités intrinsèques mesurées dans notre cas sont plus faibles car la réaction a été effectuée à température ambiante et à faible concentration en aniline ($\sim 0.02\text{M}$). Enfin, il faut souligner que la masse molaire de la polyaniline obtenue dans le système micellaire inverse est du même ordre de grandeur que la masse molaire obtenue lorsque la réaction est effectuée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA (voir Chapitre 3).

4.2.4. Spectres IRTF

Les spectres IRTF de la PANI ES et de la PANI EB (Figures 4.8 et 4.9) présentent les bandes caractéristiques des formes ES et EB identifiées dans la littérature [20]–[22]. Les bandes à 1569 et 1486 cm^{-1} dans la PANI ES (Figure 4.9) sont associés respectivement aux cycles quinonoides et benzenoides. Ces deux bandes se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés (1585 et 1490 cm^{-1}) sur les spectres de la PANI EB. L'intensité comparable des bandes à 1569 cm^{-1} et 1486 cm^{-1} est en accord avec la structure émeraldine de la PANI obtenue [20]. Dans la région $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.8), les spectres de la PANI ES présentent 2 bandes à 2917 et 2844 cm^{-1} , attribuées à l'élongation de groupements CH aliphatiques. Ces résultats montrent que la PANI est bien dopée par le DcPA. L'intensité des bandes à 2917 et 2844 cm^{-1} augmente avec la concentration en DcPA utilisée lors de la synthèse. Les autres caractéristiques spectrales du DcPA (déformation des CH aliphatiques à 1470 cm^{-1} , élongations P-C à 775 et 714 cm^{-1} , élongation P=O à 1006 cm^{-1} et élongation des P-OH à 938 cm^{-1}) sont masquées par les bandes plus intenses du squelette de PANI. Les spectres IR de la PANI EB obtenue par déprotonation de la forme ES (Figure 4.9), présentent la bande caractéristique de la forme EB à 1378 cm^{-1} , associée à l'élongation C-N à proximité des cycles quinoides. La bande à 1240 cm^{-1} observée sur les spectres IRTF de la PANI ES se déplace à 1236 cm^{-1} sur les spectres de la PANI EB. La bande à 1240 cm^{-1} est associée à l'élongation C-N⁺ de la structure polaron de l'état dopé [23] alors que la bande à 1236 cm^{-1} est associée à l'élongation C-N des unités BBB de la PANI EB [22]. On constate que la bande vers 1630 cm^{-1} , caractéristique des phénazines est absente sur l'ensemble des spectres. Ce résultat s'explique par le fait que les unités phénazine se forment préférentiellement dans des milieux faiblement acides (entre pH 4 et 8) [24]. Par ailleurs, la région $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ présente principalement une bande vers 815 cm^{-1} qui suggère que les cycles 1,4-disubstitués sont majoritaires dans toutes les conditions testées. Une bande à 880 cm^{-1} est clairement observée à 878 cm^{-1} pour l'ensemble des spectres de la PANI ES. Cette bande disparaît lors du dédopage. On peut l'associer au contre-ion HSO_4^- [20], qui intervient donc comme co-dopant

(en plus du DcPA) dans la PANI ES. Les spectres des formes ES et EB de la PANI présentent des bandes d'absorption à 1040, 693 et 617 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des groupements S=O, S-O et S-C [24]–[26]. On ne constate pas de diminution de l'intensité de la bande à 1040 cm^{-1} lors du dédopage de la PANI ES. Par conséquent, cette bande peut être associée à l'élongation S=O des groupements sulfonate SO_3^- liés aux cycles aromatiques [24]. L'intensité de la bande à 1040 cm^{-1} augmente lorsque le rapport molaire DcPA/aniline diminue, c'est à dire lorsque l'acidité du milieu réactionnel diminue. Ceci est en accord avec le fait que l'aniline et ses oligomères prépondérants à $\text{pH} > 4$, sont plus sensibles aux attaques électrophiles (sulfonation) que les cations anilinium, présents à des pH plus acides [24].

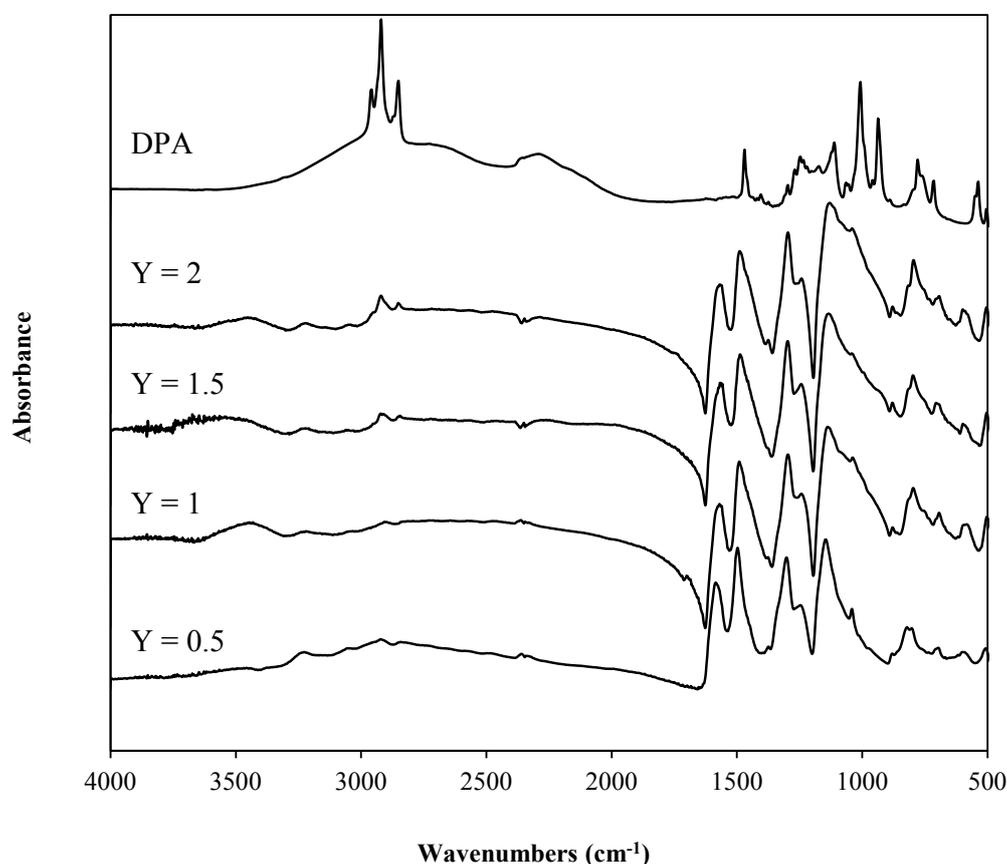


Figure 4.8. Spectres IRTF du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude sel apres 24 h de réaction sur toute la gamme de nombre d'ondes avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.

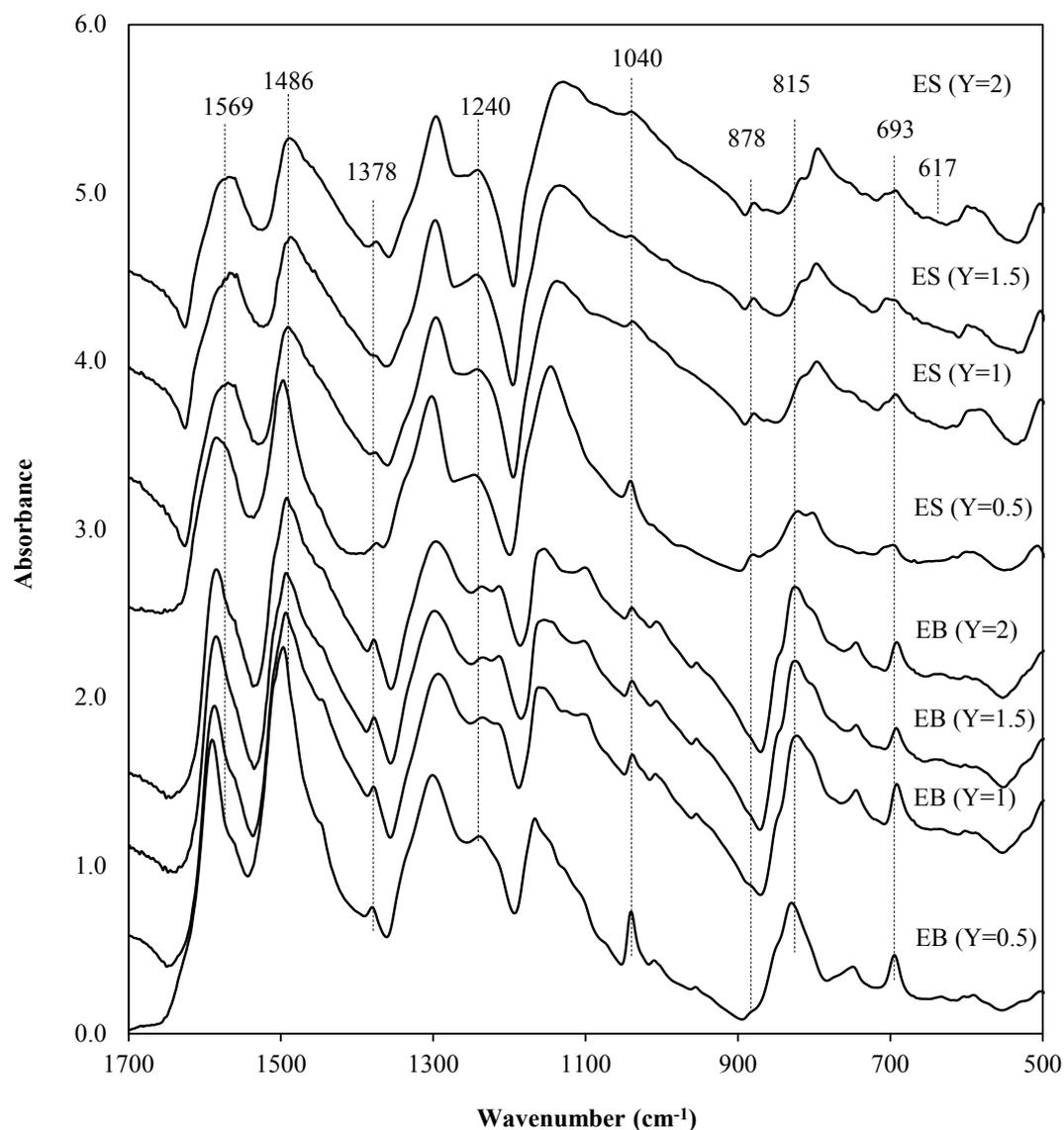


Figure 4.9. Spectres IRTF de la PANI ES et de la PANI EB dans la région 500 - 1700 cm⁻¹, avec Y le rapport molaire DcPA/Aniline.

4.2.5. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses EDS effectuées sur les PANI ES et EB sont regroupés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3- Composition élémentaire des PANIs ^a

Échantillons	% C	% N	% O	% P	% S	Taux de dopage ^b
ES-0.5-0.5	78.47	9.51	10.06	0.06	1.90	21
ES-0.5-1	75.45	10.34	10.84	0.18	3.19	33
ES-0.5-1.5	78.78	8.62	9.40	0.48	2.72	37
ES-0.5-2	79.68	7.89	9.42	0.95	2.06	38
ES-1-2	79.05	6.91	10.43	2.21	1.40	52
ES-1.25-2	80.53	8.15	8.67	0.59	2.06	32
ES-1.5-2	76.80	9.10	10.98	0.13	2.99	34
ES-2-2	77.85	8.86	10.45	0.70	2.14	32
EB-0.5-0.5	82.46	13.33	3.57	0.04	0.59	-
EB-0.5-1	84.97	12.42	2.26	0.08	0.28	-
EB-0.5-1.5	84.09	12.87	2.73	0.07	0.23	-
EB-0.5-2	84.16	13.09	2.48	0.09	0.17	-
EB-1-2	83.95	13.87	2.07	0.04	0.07	-
EB-1.25-2	84.78	13.31	1.79	0.06	0.06	-
EB-1.5-2	85.29	12.42	2.19	0.05	0.04	-
EB-2-2	81.44	13.27	5.21	0.05	0.04	-

^a % at en considérant les éléments C, N, O, P et S

^b taux de dopage = rapport molaire (P+S) / unité de répétition phényl-N de la PANI

On constate que les éléments S et P sont présents dans la PANI ES et la PANI EB. En plus du DcPA, les anions hydrogensulfate (et/ou sulfate) et sulfonate participent donc à la protonation de la PANI. Les ratios (P+S)/N ont été utilisés pour déterminer le taux de dopage. Différents facteurs peuvent affecter la conductivité de la polyaniline : le taux de dopage, le degré d'oxydation, la morphologie des particules, la masse molaire, les interactions intrachaîne....etc [27][28]. On peut noter une bonne corrélation entre les valeurs de

conductivité électrique et le taux de dopage de la PANI. Le taux de dopage et la conductivité ont tendance à augmenter avec le ratio DcPA/aniline et la PANI obtenue avec le taux de dopage le plus élevé (52%) présente la conductivité la plus élevée. D'autres facteurs que le taux de dopage ont une influence sur la conductivité de la PANI : ainsi, l'augmentation de la conductivité lorsque le ratio DcPA/aniline passe de 1.5 à 2 est significative (de 0.087 S cm^{-1} à 0.165 S cm^{-1}) alors que le taux de dopage n'augmente que faiblement (de 37 à 38 %). Cette augmentation de conductivité pourrait s'expliquer par une augmentation de la cristallinité avec le ratio DcPA/aniline, comme nous le constaterons par la suite lors de l'analyse en diffraction des rayons X. De même, une augmentation du ratio oxydant/aniline de 1.25 à 2 s'accompagne d'une forte diminution de la conductivité ($9.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à $1.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) mais sans que le taux de dopage ne varie de façon significative. Dans ce cas, la diminution de la conductivité est sans doute liée à une suroxydation des chaînes de PANI. La présence d'une faible proportion de S dans la PANI EB confirme la sulfonation des cycles aromatiques. La proportion de S dans la PANI EB est plus dépendante du ratio DcPA/aniline que du ratio oxydant/aniline. La quantité de S maximale est obtenue pour le rapport DcPA/aniline le plus faible (EB-0.5-0.5) avec un taux moyen de un groupement sulfonate (ou sulfate) pour vingt noyaux aromatiques. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie IRTF et avec le fait qu'une faible acidité du milieu plutôt qu'une acidité élevée, favorise la sulfonation des noyaux aromatiques [29]. Le degré de sulfonation des cycles aromatiques dans le milieu micellaire inverse apparaît sensiblement plus élevé que lorsque la polymérisation est effectuée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA. Les PANI sulfonées auto-dopées présentent une conductivité en général largement inférieure (typiquement de 2 ordres de grandeur) aux PANI dopées par un dopant externe [30]. Cette faible conductivité a été associée à la gêne stérique des groupements sulfonate qui, en induisant une torsion des cycles aromatiques limite la délocalisation électronique intra-chaîne. D'autre part, la taille des groupements sulfonate accroît la distance inter-chaîne ce qui diminue le transfert des porteurs de charges d'une chaîne à l'autre (conductivité inter-chaîne) et donc diminue la conductivité globale [31]. La sulfonation des noyaux aromatiques peut donc aussi expliquer la faible conductivité de la PANI préparée à de faibles ratios DcPA/aniline.

4.2.6. Stabilité thermique

La stabilité thermique des poudres de PANI a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous air. Les thermogrammes du DcPA, de la PANI dopée HCl et des PANIs ES formées dans le milieu micellaire eau-DcPA sont présentés dans la Figure 4.10.

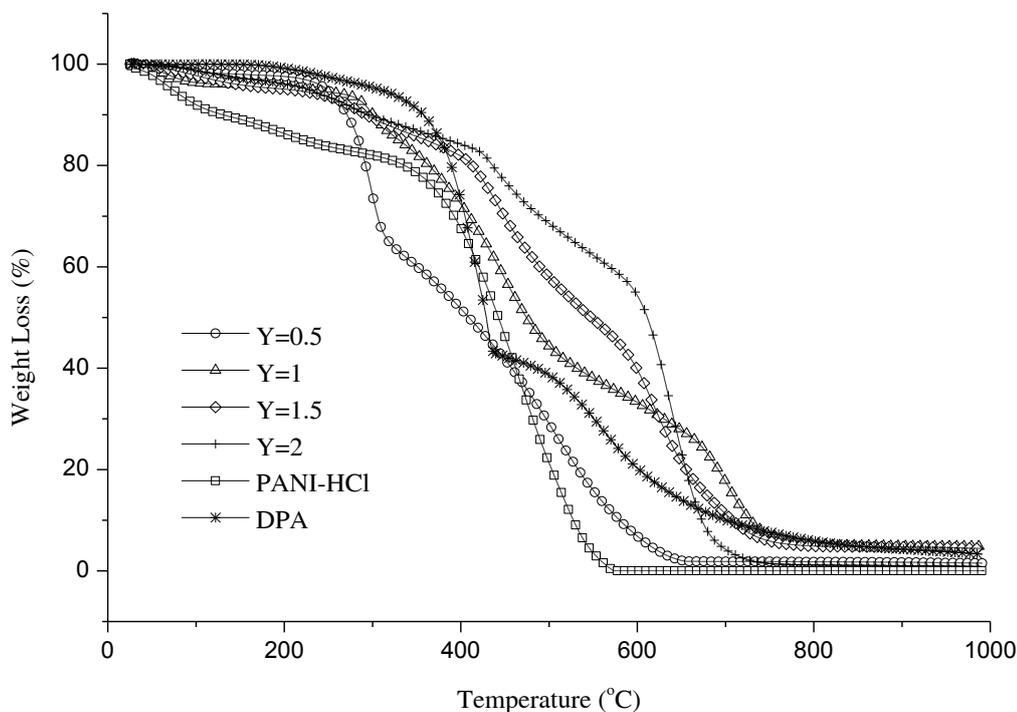


Figure 4.10. Thermogrammes ATG du DcPA, de la PANI dopée HCl et de la PANI préparée à partir de différentes concentrations de DcPA

La décomposition des PANIs dopées DcPA se produit en 4 étapes alors que la décomposition de la PANI dopée HCl se produit en 3 étapes. La 1^{ère} perte de masse qui se produit entre 25 et 150°C est due à la perte de molécules d'eau. La seconde perte de masse observée entre 150 et 350°C peut être associée à la perte de dopant inorganique (HCl pour la PANI dopée HCl et le co-dopant H₂SO₄ pour la PANI préparée dans le milieu eau-DcPA [32], [33]). La perte de molécules d'eau générées par la condensation entre les groupements POH du DcPA [15] contribue sans doute également pour une faible part à la perte de masse observée lors de cette seconde étape pour la PANI préparée dans le milieu micellaire inverse. La 3^{ème} perte de masse entre 350 et 600°C est associée à la décomposition du DcPA et des chaînes de polyaniline. La température associée à cette perte de masse étant supérieure d'environ 50°C à la température de début de dégradation du DcPA libre, le DcPA qui se

décompose lors de cette étape est sans doute du DcPA lié. Cette 3^{ème} étape correspond à une perte de masse de 53.2%, 48.9%, 45.8% et 32.5 % pour les PANIs préparées à partir de rapports molaires DcPA/aniline = 0.5, 1, 1.5 et 2, respectivement. La perte de masse diminue donc lorsque la teneur en DcPA dans la PANI augmente. Par ailleurs, la chaîne de PANI de la PANI dopée HCl est presque totalement dégradée à 600°C. Ces observations suggèrent que la dégradation du squelette de la PANI est la principale contribution à la perte de masse observée entre 350 et 600°C. La dernière étape se produit entre 600 et 1000°C et est principalement associée à la décomposition du DcPA. En effet, cette étape de décomposition s'accompagne d'une perte de masse de 5.3%, 28.4%, 35.0% et 53.5% pour les PANIs préparées à partir de rapports molaires DcPA/aniline = 0.5, 1, 1.5 et 2, respectivement. Le Tableau 4.4 regroupe les températures correspondant à 10% de perte de masse, T_{10} , et 50% de perte de masse, T_{50} . A partir des données du Tableau 4.4, on constate que la stabilité thermique de la PANI est plus élevée lorsqu'elle a été préparée dans un milieu micellaire à forte concentration en DcPA. De plus, l'utilisation d'un excès d'oxydant par rapport aux proportions stoechiométriques ($APS/aniline > 1.25$) a un effet négatif sur la stabilité thermique de la polyaniline, en raison sans doute de l'effet sensibilisateur des groupements issus de la suroxydation des chaînes. Ainsi, le polymère le plus stable est celui préparé avec la concentration la plus élevée en DcPA et la concentration la plus faible en oxydant, soit ES 0.5-2. Les valeurs de T_{10} et T_{50} pour ce composé excèdent de plus de 150°C les valeurs obtenues avec la polyaniline dopée HCl.

Tableau 4.4. Paramètres de stabilité thermique de la PANI dopée DcPA : Températures correspondant à 10% de perte, T_{10} et température correspondant à 50% de perte, T_{50} déterminées à partir des thermogrammes ATG.

Échantillons	T_{10} t (°C)	T_{50} t (°C)
EI-0.5-0.5	271	409
EI-0.5-1	299	475
EI-0.5-1.5	289	547
EI-0.5-2	296	611
EI-1-2	246	500
EI-1.25-2	279	505
EI-1.5-2	260	503
EI-2-2	251	477

4.2.7. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles du DcPA et des PANis préparées à partir de différentes concentrations en DcPA et oxydant sont présentés dans la Figure 4.11.

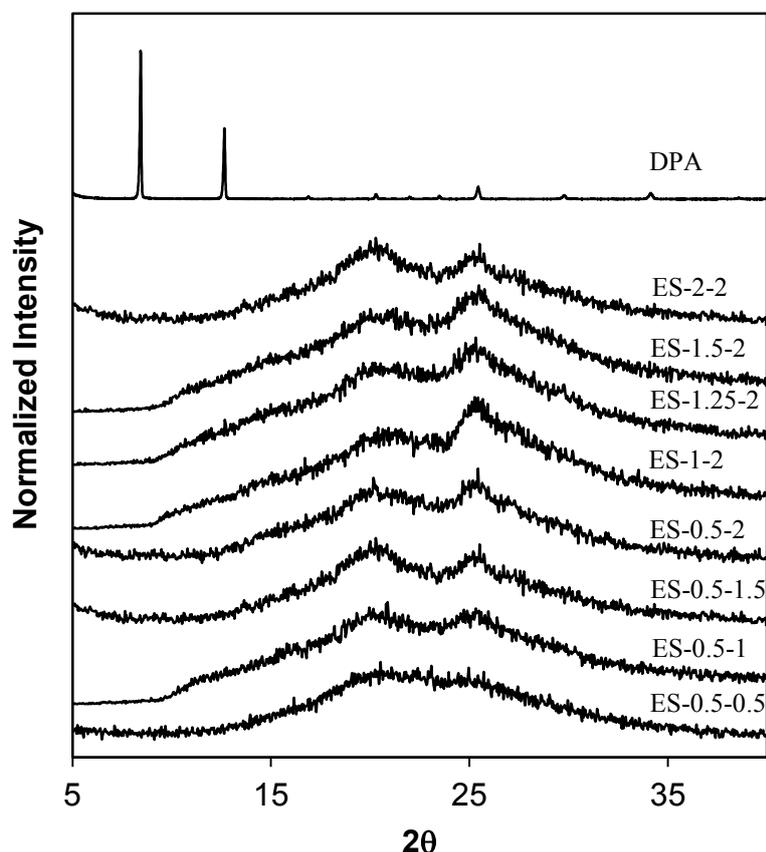


Figure 4.11- Diagrammes de diffraction des rayons-X du DcPA et de la polyaniline sous forme émeraude sel préparée à partir de différentes concentrations en DcPA et oxydant.

On constate tout d'abord qu'aucun pic propre au DcPA n'est présent sur les diagrammes de diffraction des PANIs. Par conséquent, les PANIs dopées DcPA ne présentent pas de DcPA libre et ont donc une pureté élevée. L'ensemble des diagrammes des PANIs sont caractéristiques de polymère semi-cristallins et présentent les 2 pics caractéristiques de la polyaniline dopée à $2\theta = 20$ et 25° (distance inter-réticulaire = 4.5 et 5 Å) correspondants respectivement aux plans (001) et (110) [34]. La largeur des signaux de diffraction suggère un faible taux de cristallinité ainsi qu'un faible degré de perfection des cristaux. Les raies de diffraction à $2\theta = 20$ and 25° deviennent moins larges lorsque le ratio DcPA/aniline dans le

milieu réactionnel augmente. Cela suggère une augmentation sensible de la cristallinité lorsque le ratio DcPA/aniline dans le milieu réactionnel augmente. De même, l'intensité relative de la raie à $2\theta = 25^\circ$ augmente avec la concentration en DcPA. Cette observation confirme que le degré d'organisation des chaînes de PANI augmente avec la concentration en DcPA dans le milieu micellaire [17], [35]. L'intensité maximale du pic (110) est obtenue pour ES-1-2 qui présente également le taux de dopage le plus élevé, ainsi que la conductivité la plus élevée de l'ensemble des échantillons synthétisés.

4.2.8. Solubilité

Des tests de solubilité ont été effectués dans différents solvants organiques communs tels que le chloroforme, le toluène, le n-heptane et l'éthanol. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5- Solubilité (mg/mL) de la PANI dopée HCl et des PANIs dopées DcPA dans des solvants organiques communs

Échantillons	Solvant			
	Chloroforme	Toluène	n-heptane	Ethanol
ES-0.5-0.5	2.83	1.56	1.30	1.45
ES-0.5-1	2.54	1.70	1.22	1.57
ES-0.5-1.5	2.66	1.76	1.10	1.69
ES-0.5-2	2.84	2.35	1.48	1.85
ES-1-2	3.35	2.54	1.82	2.13
ES-1,25-2	2.43	1.85	1.70	1.95
ES-1,5-2	2.21	1.98	1.86	1.84
ES-2-2	2.68	2.35	2.04	2.10
PANI-HCl	0.72	0.66	0.56	0.50

Le dopant DcPA permet d'augmenter la solubilité dans les solvants organiques. Par ailleurs, la solubilité augmente avec le rapport molaire DcPA/aniline utilisé dans le milieu micellaire et donc avec le taux de dopant DcPA dans la polyaniline. La présence du dopant DcPA permet aux molécules de solvant de pénétrer plus facilement dans l'espace inter-chaîne et d'isoler un plus grand nombre de chaînes, ce qui se traduit par une augmentation de la solubilité. La solubilité de la polyaniline augmente lorsque la réaction de polymérisation a été

effectuée en présence d'un excès d'oxydant. Ce résultat pourrait être lié à la masse molaire plus faible des chaînes de polyaniline préparées en présence d'un excès d'oxydant. Enfin, les groupements sulfonates liés aux cycles aromatiques augmentent la distance inter-chaîne de la polyaniline [36]. Le degré de sulfonation des chaînes peut être un troisième facteur ayant une influence sur la solubilité du polymère. Ce facteur pourrait être à l'origine de la solubilité plus élevée de ES-0.5-0.5 dans le chloroforme et le n-heptane par rapport à ES-0.5-1 et ES-0.5-1.5.

4.3. Conclusion

Dans cette partie, des micelles inverses d'acide décylphosphonique ont été utilisées comme milieu de polymérisation de l'aniline. Nous avons montré que le DcPA était bien un dopant de la polyaniline mais que les anions hydrogensulfate sont également dopants de la polyaniline synthétisée. Les conditions optimales de synthèse en terme d'homogénéité du milieu réactionnel, de cristallinité, de conductivité, de solubilité, de stabilité thermique et de masse molaire ont été établies en jouant sur les ratios DcPA : aniline et APS : aniline. Les propriétés optimales ont été obtenues en utilisant un excès de DcPA et une proportion sous-stoechiométrique en oxydant. Le taux de dopage de la polyaniline apparaît comme le facteur principal qui contrôle la conductivité électrique de la polyaniline. La polyaniline précipitée à partir de ces dispersions présente une meilleure compatibilité avec les milieux organiques qu'une polyaniline conventionnelle dopée HCl. Comme la polyaniline préparée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA, la polyaniline précipitée sous forme de poudre à partir de la dispersion inverse devrait être incorporée facilement comme pigment d'un liant polymère. L'efficacité protectrice de ces systèmes incorporant de la polyaniline dopée acide décylphosphonique préparée dans le milieu micellaire inverse sera étudiée dans le Chapitre 5.

4.4. Références

- [1] V. Verdinelli, B. Vuano, P. C. Schulz, and P. V. Messina, "Inversion Properties of n-Alkane Phosphonic Acids Stabilized Emulsions: HLB Dependence," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 1538–1544, Oct. 2009.
- [2] E. B. Leodidis and T. A. Hatton, "Specific ion effects in electrical double layers: selective solubilization of cations in Aerosol-OT reversed micelles," *Langmuir*, vol. 5, no. 3, pp. 741–753, May 1989.
- [3] J. Eastoe, B. H. Robinson, D. C. Steytler, and D. Thorn-Leeson, "Structural studies of microemulsions stabilised by aerosol-OT," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 36, pp. 1–31, Jul. 1991.
- [4] P. C. Schulz, R. M. Minardi, M. E. G. de Ferreira, and B. Vuano, "The interface air/water of n-dodecanephosphonic acid solutions," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 276, no. 1, pp. 52–58, Jan. 1998.
- [5] Y.-G. Han, T. Kusunose, and T. Sekino, "Facile one-pot synthesis and characterization of novel nanostructured organic dispersible polyaniline," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, no. 10, pp. 1024–1029, May 2009.
- [6] Z. Wei, Z. Zhang, and M. Wan, "Formation Mechanism of Self-Assembled Polyaniline Micro/Nanotubes," *Langmuir*, vol. 18, no. 3, pp. 917–921, Feb. 2002.
- [7] L. Zhang and M. Wan, "Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 6, p. 750, Dec. 2002.
- [8] H. Qiu, J. Zhai, S. Li, L. Jiang, and M. Wan, "Oriented Growth of Self-Assembled Polyaniline Nanowire Arrays Using a Novel Method," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 925–928, Dec. 2003.
- [9] A. . Epstein, J. . Ginder, F. Zuo, R. . Bigelow, H.-S. Woo, D. . Tanner, A. . Richter, W.-S. Huang, and A. . MacDiarmid, "Insulator-to-metal transition in polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 303–309, Feb. 1987.
- [10] Y. Wei, K. F. Hsueh, and G. W. Jang, "A study of leucoemeraldine and effect of redox reactions on molecular weight of chemically prepared polyaniline," *Macromolecules*, vol. 27, no. 2, pp. 518–525, Mar. 1994.
- [11] J. Stejskal, P. Kratochvíl, and N. Radhakrishnan, "Polyaniline dispersions 2. UV—Vis absorption spectra," *Synth. Met.*, vol. 61, no. 3, pp. 225–231, Dec. 1993.

- [12] S. Shreepathi and R. Holze, "Spectroelectrochemistry and Preresonance Raman Spectroscopy of Polyaniline–Dodecylbenzenesulfonic Acid Colloidal Dispersions," *Langmuir*, vol. 22, no. 11, pp. 5196–5204, May 2006.
- [13] J. Stejskal, I. Sapurina, and M. Trchová, "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation," *Prog. Polym. Sci.*, Jul. 2010.
- [14] K.-S. Ho, T.-H. Hsieh, C.-W. Kuo, S.-W. Lee, J.-J. Lin, and Y.-J. Huang, "Effect of aniline formaldehyde resin on the conjugation length and structure of doped polyaniline: Spectral studies," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, no. 14, pp. 3116–3125, Jul. 2005.
- [15] H. S. O. Chan, S. C. Ng, and P. K. H. Ho, "Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization," *Macromolecules*, vol. 27, no. 8, pp. 2159–2164, Apr. 1994.
- [16] D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, and Z. Lv, "Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 259, no. 1–3, pp. 179–187, May 2005.
- [17] Y.-G. Han, T. Kusunose, and T. Sekino, "One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 1–2, pp. 123–131, Jan. 2009.
- [18] J. Yang and B. Weng, "Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2249–2252, Nov. 2009.
- [19] J.-E. Österholm, Y. Cao, F. Klavetter, and P. Smith, "Emulsion polymerization of aniline," *Polymer*, vol. 35, no. 13, pp. 2902–2906, Jun. 1994.
- [20] E. Kang, "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 277–324, 1998.
- [21] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, "Vibrational spectra and structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 21, no. 5, pp. 1297–1305, Sep. 1988.
- [22] M. Trchová and J. Stejskal, "Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 1803–1817, 2011.

- [23] S. Quillard, G. Louam, J. P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron, and S. Lefrant, "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 805–806, Jan. 1997.
- [24] M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, and G. Ćirić-Marjanović, "Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 19, pp. 9461–9468, May 2006.
- [25] Y. Şahin, K. Pekmez, and A. Yıldız, "Electropolymerization and in situ sulfonation of aniline in water–acetonitrile mixture containing FSO₃H," *Synth. Met.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 7–14, Nov. 2002.
- [26] K. G. Neoh, M. Y. Pun, E. T. Kang, and K. L. Tan, "Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability," *Synth. Met.*, vol. 73, no. 3, pp. 209–215, Aug. 1995.
- [27] X. Lu, W. Wu, J. Chen, P. Zhang, and Y. Zhao, "Preparation of Polyaniline Nanofibers by High Gravity Chemical Oxidative Polymerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 9, pp. 5589–5595, May 2011.
- [28] C. Özdemir, H. Kaplan Can, N. Çolak, and A. Güner, "Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2182–2192, 2006.
- [29] E. N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, and J. Prokeš, "Polyaniline nanotubes: conditions of formation," *Polym. Int.*, vol. 55, no. 1, pp. 31–39, 2006.
- [30] J. Stejskal and R. G. Gilbert, "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, 2002.
- [31] Y. Şahin, K. Pekmez, and A. Yıldız, "Electrochemical synthesis of self-doped polyaniline in fluorosulfonic acid/acetonitrile solution," *Synth. Met.*, vol. 129, no. 2, pp. 107–115, Jul. 2002.
- [32] S. Bhadra, N. K. Singha, S. Chattopadhyay, and D. Khastgir, "Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters through regression analysis," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 45, no. 15, pp. 2046–2059, 2007.

- [33] B. Sreedhar, M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. P. Mitra, and D. V. M. Rao, "Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 499–508, Jul. 2006.
- [34] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger, "X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb," *Macromolecules*, vol. 25, no. 17, pp. 4364–4372, Aug. 1992.
- [35] J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, and A. G. MacDiarmid, "X-ray structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 24, no. 3, pp. 779–789, May 1991.
- [36] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, "Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 6, pp. 1763–1770, Jun. 2008.

CHAPITRE 5

EFFICACITÉ ANTICORROSION DES POYANILINES PRÉPARÉES EN MILIEU MICELLAIRE

SOMMAIRE

5.1. Introduction	144
5.2. Influence du taux de pigment polyaniline	144
5.2.1. Tenue au brouillard salin	144
5.2.2. Etude électrochimique	151
5.2.2.1. Effet barrière	151
5.2.2.2. Évolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence ($ Z _{0.02\text{Hz}}$)	154
5.2.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	156
5.3. Influence du taux de dopage DcPA	158
5.3.1. Tenue au brouillard salin	158
5.3.2. Etude électrochimique	160
5.3.2.1. Effet barrière : suivi de la capacité	160
5.3.2.2. Evolution des spectres d'impédance	162
5.3.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	164
5.3.2.4. Observations visuelles	166
5.4. Influence de la nature de l'ion dopant	168
5.4.1. Tenue au brouillard salin	168
5.4.2. Etude électrochimique	169
5.4.2.1. Effet barrière	169
5.4.2.2. Analyse des diagrammes de SIE	170
5.4.2.3. Vitesse de formation de sels solubles	182
5.4.2.4. Observations visuelles	182
5.5. Mécanisme de protection anticorrosion de la PANI dopée DcPA	184
5.6. Conclusion	187
5.7. Références	188
5.8. Annexe	192

5.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité anticorrosive des polyanilines préparées dans le milieu aqueux micellaire de DcPA (Chapitre 3) et dans les micelles inverse DcPA/eau/n-heptane : chloroforme (chapitre 4). Dans ce chapitre, ces deux types de polyaniline sous forme émeraude sel seront différenciés par MD, pour « micelles directe » et MI, pour « micelles inverse ». Le mécanisme de protection sera également discuté dans ce chapitre.

Les deux milieux corrosifs testés sont des milieux neutres salins : brouillard salin et solution aqueuse NaCl 3.5%.

La polyaniline sera incorporée sous forme de poudre comme pigment dans un liant polymère polyvinyl butyral (PVB) à une concentration de 0.5, 2 ou 15% en masse. Dans le cas de la polyaniline préparée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA, MD, la dispersion de polyaniline sera également directement appliquée après dialyse sur le substrat acier en couche mince (environ 3 μm), puis revêtue d'une couche de finition polyvinyl butyral ; ce système sera qualifié par la suite de « bicouche ».

Nous aborderons successivement dans ce chapitre :

- l'influence de la teneur en polyaniline incorporée comme pigment dans le polyvinyl butyral sur les propriétés de protection.
- l'influence de la concentration de DcPA utilisée lors de la préparation de la polyaniline sur les propriétés de protection. Les résultats relatifs au système bicouche seront également présentés dans cette partie.
- une comparaison de l'efficacité anticorrosive des polyanilines dopées DcPA par rapport à la polyaniline dopée HCl (PANI-HCl) et par rapport à la polyaniline sous forme émeraude base (PANI-EB).
- Le mécanisme de protection de la polyaniline dopée DcPA.

5.2. Influence du taux de pigment polyaniline

5.2.1. Tenue au brouillard salin

La résistance à la corrosion des films composites PVB-PANI d'épaisseur $25 \pm 4 \mu\text{m}$ a été étudiée par un essai au brouillard salin (BS) sur éprouvettes scarifiées selon la norme NF EN ISO 9227. Les résultats ont été analysés en suivant la norme ASTM D 610 (Tableau 5.1). Les photos des éprouvettes après 360 heures d'exposition au BS sont présentées dans la Figure 5.1.

Tableau 5.1- Degré d'enrouillement en fonction du temps d'exposition au BS

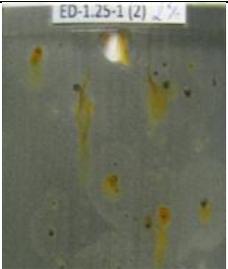
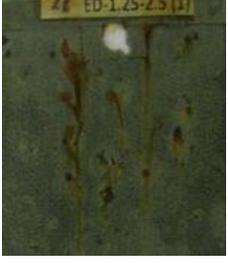
–	Échantillon	Pourcentage de PANI	5h	10h	24h	48h	96h	144h	240h	360h
1	MD-1.25-1	0,5%	10	9G	9G	8G	8G	8G	8G	7G
2		2%	9G	9G	8G	8G	8G	8G	7G	7G
3		15%	10	10	10	9G	9G	9G	9G	7G
4	MD-1.25-1.5	0,5%	9G	9G	8G	8G	8G	8G	8G	7G
5		2%	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G
6		15%	10	10	10	9G	9G	8G	8G	6G
7	MD-1.25-2.5	0,5%	10	10	9G	9G	9G	9G	7G	7G
8		2%	10	10	9G	9G	9G	9G	8G	7G
9		15%	10	10	10	10	9G	7G	5G	5G
10	MD-1.25-5	0,5%	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	9G
11		2%	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G
12		15%	10	10	10	10	10	10	9G	8G
13	MI-0,5-0,5	0,5%	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	9G
14		2%	10	10	10	9G	9G	9G	9G	9G
15		15%	10	10	10	10	10	10	9G	7G
16	MI-0,5-1	0,5%	9G	9G	8G	8G	8G	8G	6G	6G
17		2%	10	10	10	10	10	10	10	9G
18		15%	10	10	10	10	10	10	9G	8G
19	MI-0,5-2	0,5%	10	9G	9G	8G	8G	8G	8G	7G
20		2%	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	9G
21		15%	10	10	10	9S	6G	5G	5G	5G
22	PVB seul		9G	9G	8G	8G	7G	6G	5G	5G

Pour les grades de rouille 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 et 1, les pourcentages de surface rouillées sont 0 ; 0.03; 0.1; 0.3; 1; 3; 10 ; 16; 33 et 50, respectivement, avec S : points de rouille localisés, G : rouille généralisée.

(a) PVB



(b) Films PVB-PANI MD

Echantillons	Pourcentage de PANI		
	0,5%	2%	15%
MD-1.25-1			
MD-1.25-1.5			
MD-1.25-2.5			
MD-1.25-5			

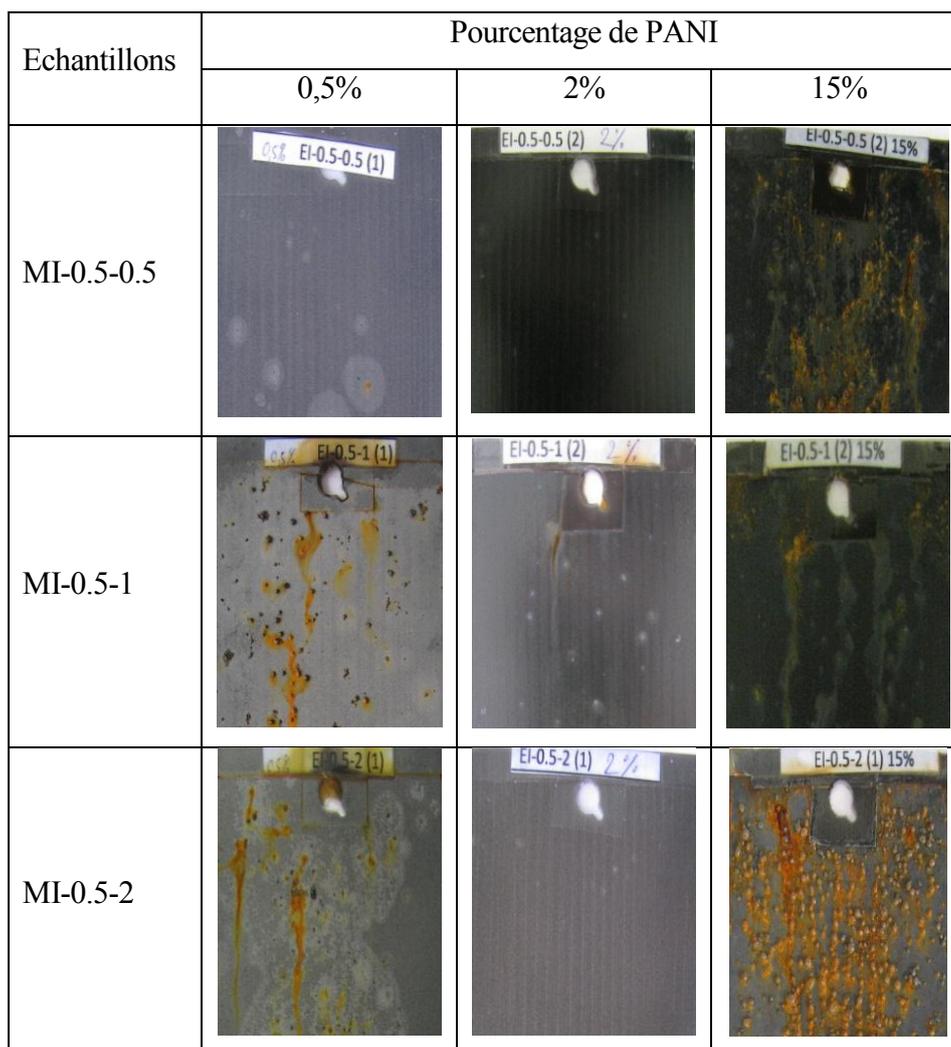
(c) Films PVB- PANI EI

Figure 5.1- Photos après 360 heures d'exposition au BS des éprouvettes en acier revêtues de PVB (a) sans PANI, (b) avec PANI MD et (c) avec PANI MI.

On constate tout d'abord que l'incorporation de polyaniline dopée DcPA dans les films PVB déposés sur acier permet d'améliorer la tenue au BS. Cependant, la polyaniline ne doit pas être incorporée à des taux trop élevés. En effet, les systèmes incorporant 15% de polyaniline ont systématiquement une moins bonne tenue au BS que les systèmes incorporant 0.5 et 2% de polyaniline. On constate que la teneur optimale en PANI (0.5 ou 2%) dépend du type de polyaniline incorporé mais, en général, un degré de protection supérieur est atteint avec un % en masse de PANI de 2% dans le PVB. Le taux de PANI dopée lignosulfonate optimal incorporé dans une matrice époxy, en terme d'efficacité de protection anticorrosion est de 5% [1]. D'après les auteurs, une mauvaise dispersion du pigment pour des taux > à 5% serait à l'origine d'une efficacité inférieure des systèmes à teneur élevée en polyaniline. Le Tableau 5.2 regroupe les paramètres de rugosité R_z et R_a des différents films PVB-PANI. On constate une augmentation de la rugosité pour les films comportant 15% de PANI alors que les films à 0.5 et 2% de PANI

présentent des valeurs de rugosité proches du liant PVB seul. Cette augmentation de rugosité peut être associée à une agglomération de pigments polyaniline à la surface des films, suggérant une moins bonne dispersion de la PANI. Les résultats de propagation de la corrosion à partir d'un défaut existant (scarification) sont présentés dans la Figure 5.2 et le Tableau 5.3. Ces résultats conduisent aux mêmes conclusions que pour la tenue d'un revêtement sans défaut apparent : les pigments PANI dopés DcPA permettent de limiter la propagation de la corrosion à partir d'un défaut et l'efficacité optimale est obtenue pour des taux faibles de polyaniline (0.5 ou 2 % selon les types de PANI).

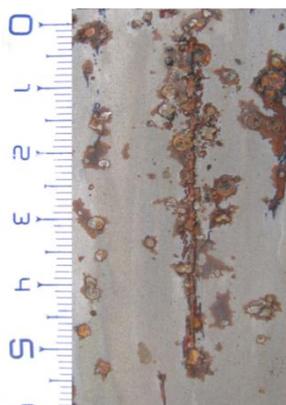
Tableau 5.2- Paramètres de rugosité Rz et Ra des différents films PVB-PANI.

Échantillons	Pourcentage de la PANI	R _z	R _a
MD-1.25-1	0,5%	4,9	0,84
	2%	5,7	1,03
	15%	7,6	1,15
MD-1.25-1.5	0,5%	4,5	0,84
	2%	5,0	0,9
	15%	7,1	1,12
MD-1.25-2.5	0,5%	6,2	1,1
	2%	6,3	1,02
	15%	17,1	2,7
MD-1.25-5	0,5%	3,4	0,67
	2%	5,4	0,96
	15%	19,7	3,4
MI-0,5-0,5	0,5%	6,3	1,05
	2%	5,33	0,94
	15%	13,8	2,1
MI-0,5-1	0,5%	5,7	1,03
	2%	4,9	0,92
	15%	10,5	1,74
MI-0,5-2	0,5%	7,3	1,13
	2%	5,5	0,87
	15%	14,6	2,3
PVB seul		5.61	0.94

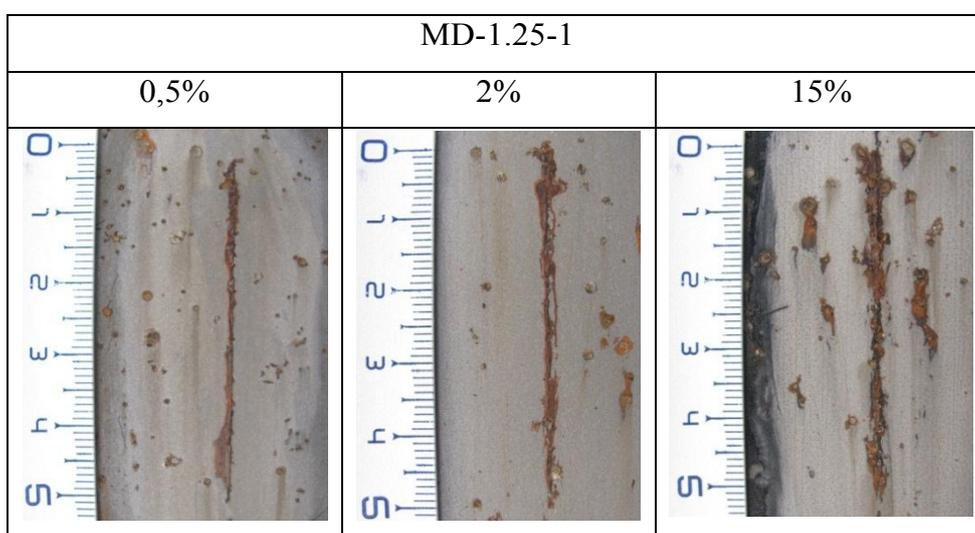
Tableau 5.3- Aire délaminée autour de la zone scarifiée après 360 heures d'essai BS.

Echantillon	Pourcentage de corrosion sur la scarification			
	Pourcentage de la PANI	Aire de la plaque (Ap)	Aire de la scarification (As)	As/Ap (%)
MD-1.25-1	0,5%	6881644	44331	0.64
	2%	6606907	58655	0.89
	15%	5865403	69342	1.18
MD-1.25-1.5	0,5%	6253372	61412	0.98
	2%	5909868	67258	1.14
	15%	5841798	89927	1.54
MD-1.25-2.5	0,5%	6070558	53695	0.88
	2%	6096006	57457	0.94
	15%	6423003	80192	1.25
MD-1.25-5	0,5%	6544000	55676	0.85
	2%	7138715	52412	0.73
	15%	6769509	71030	1.05
MI-0,5-0,5	0,5%	6488354	51801	0.80
	2%	7036873	45173	0.64
	15%	6648612	101625	1.53
MI-0,5-1	0,5%	6129162	54815	0.89
	2%	6471651	45684	0.71
	15%	6751661	63338	0.94
MI-0,5-2	0,5%	6629888	41527	0.63
	2%	6682780	64799	0.97
	15%	6394481	74755	1.17
PVB seul		5918795	108698	1.84

(a) PVB seul



(b) PVB-PANI MD



(c) PVB-PANI MI

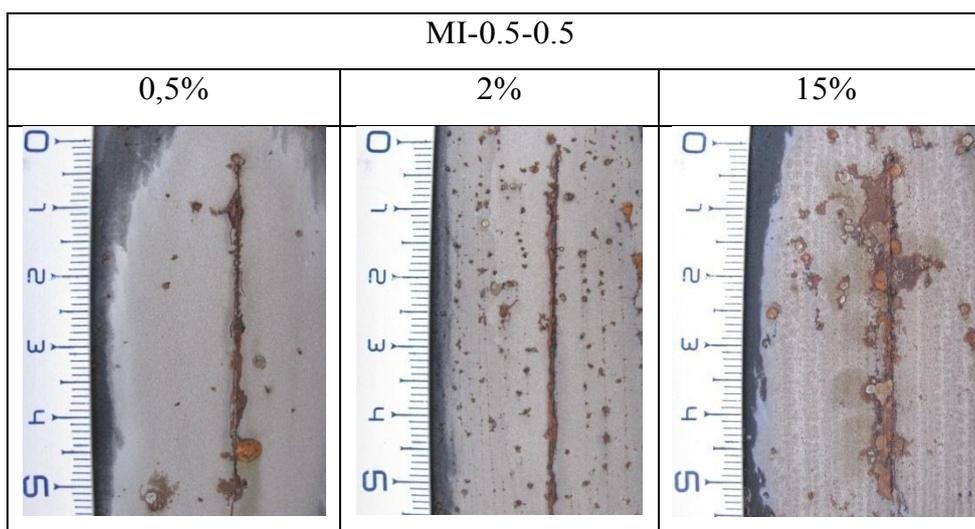


Figure 5.2- Photos des zones scarifiées après 360 heures d'exposition au BS et après décapage du liant PVB pour les films PVB (a) sans PANI, (b) avec PANI MD et (c) avec PANI MI.

5.2.2. Etude électrochimique

5.2.2.1. Effet barrière

L'effet des pigments polyaniline sur les propriétés barrière ont été étudiés par suivi de la capacité du revêtement en solution aqueuse NaCl 3.5%. La détermination de la quantité d'eau absorbée dans les films organiques peut être réalisée par analyse thermogravimétrique, ATG [1], par gravimétrie [2], [3], ou par mesures électrochimiques [4], [5]. Dans notre cas, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) nous ont permis de suivre l'évolution de la capacité des revêtements dans les temps courts d'immersion. La capacité d'un film organique est reliée à sa constante diélectrique par l'équation 2.3 présentée dans le chapitre II. Etant donné qu'il y a une grande différence entre la constante diélectrique de l'eau ($\epsilon_w = 80$ à $T = 20$ °C) et celle du matériau organique (ϵ_r typiquement comprise entre 3 et 8) [6]–[8], une petite quantité d'eau absorbée dans le revêtement peut être facilement détectée par SIE et se traduit par une augmentation de la capacité du revêtement. La figure 5.3 présente l'évolution de la capacité du liant PVB en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5%.

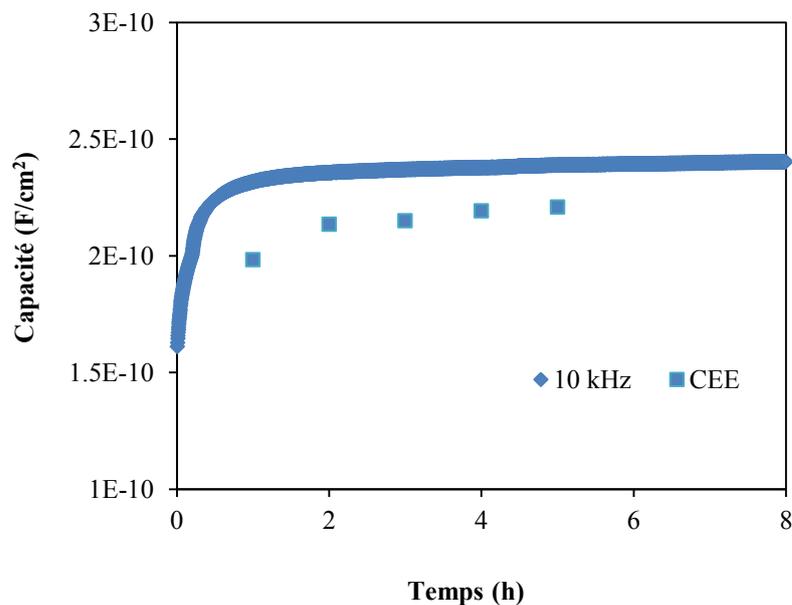
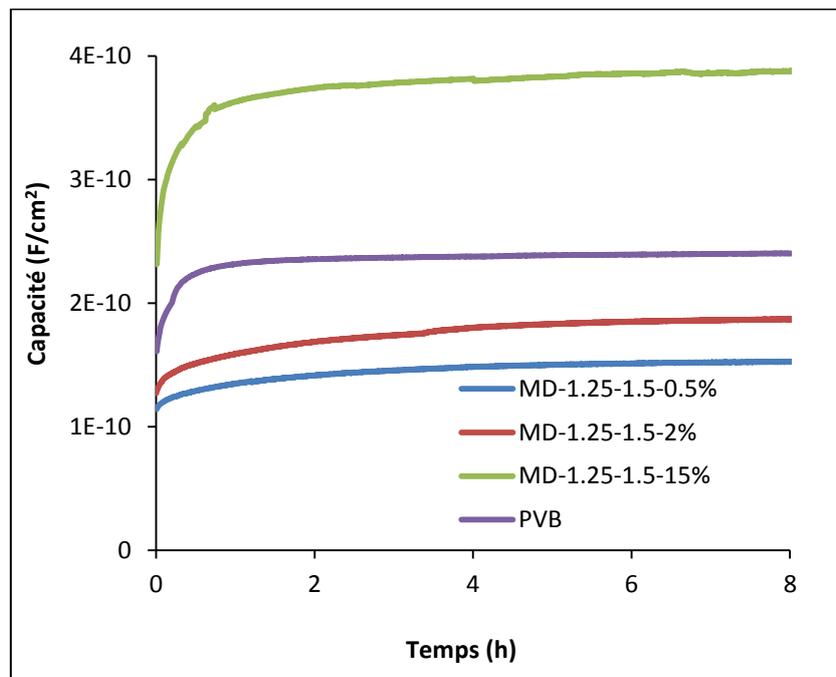


Figure 5.3- Évolution de la capacité en fonction du temps d'immersion d'un film PVB, valeurs de capacité déterminées (♦) à fréquence fixe (=10 kHz), ou (■) par ajustement des données SIE à un circuit électrique équivalent (CEE) RC parallèle.

La courbe d'évolution de la capacité du PVB présente une allure Fickienne à savoir une augmentation de la capacité au cours du temps traduisant l'absorption d'eau par le revêtement, pour atteindre une valeur constante de capacité associée à la saturation du film en eau. Les courbes issues des mesures de capacité à fréquence fixe et des mesures extraites de l'ajustement

des données SIE avec un circuit RC parallèle sont comparables. Par la suite, les valeurs de capacité seront déterminées à fréquence fixe car le temps de mesure réduit dans ce cas permet un meilleur suivi des évolutions de capacité au cours de l'immersion. La figure 5.4 montre que les autres films présentent le même type d'évolution de la capacité que le film PVB non pigmenté.

(a)



(b)

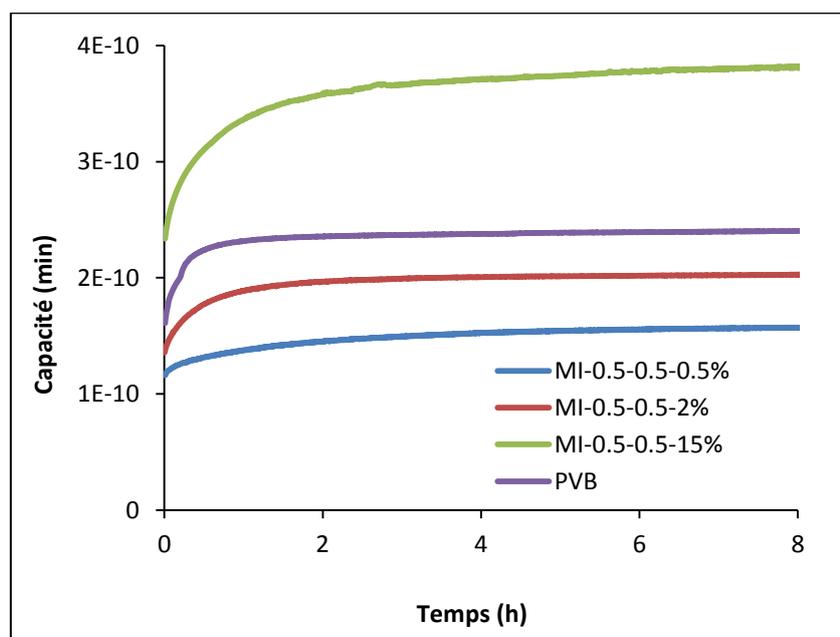
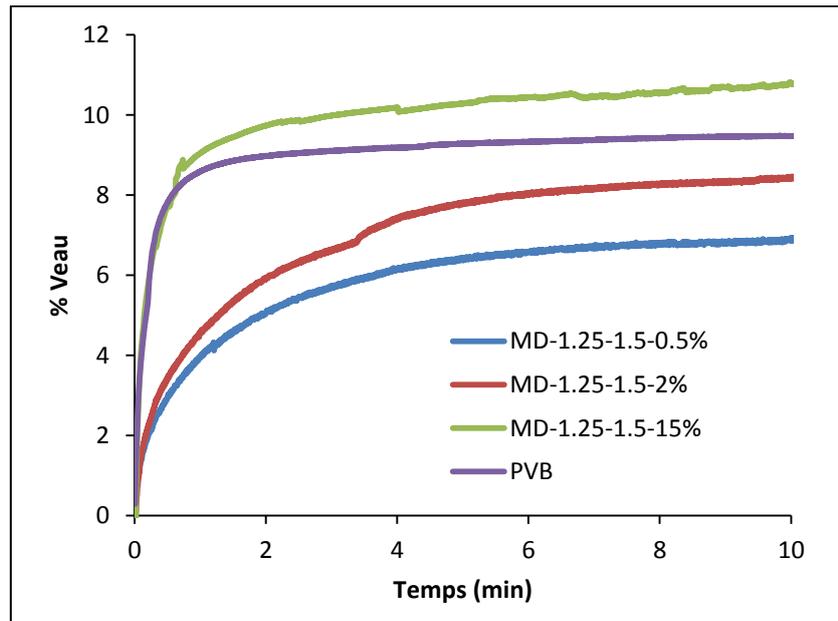


Figure 5.4- Evolution de la capacité au cours de l'immersion dans une solution à 3.5% en NaCl pour les films PVB incorporant les pigments (a) MD-1.25-1.5 et (b) MI-0.5-0.5

A partir de l'évolution de la capacité, la prise en eau des revêtements a été déterminée en utilisant l'équation de Brasher et Kingsbury (BK) [9][5][4]. La figure 5.5 présente l'évolution de la prise en eau en fonction du temps lors de l'immersion des films PVB à base de pigments PANI MD et PANI MI dans la solution de NaCl 3.5%.

(a)



(b)

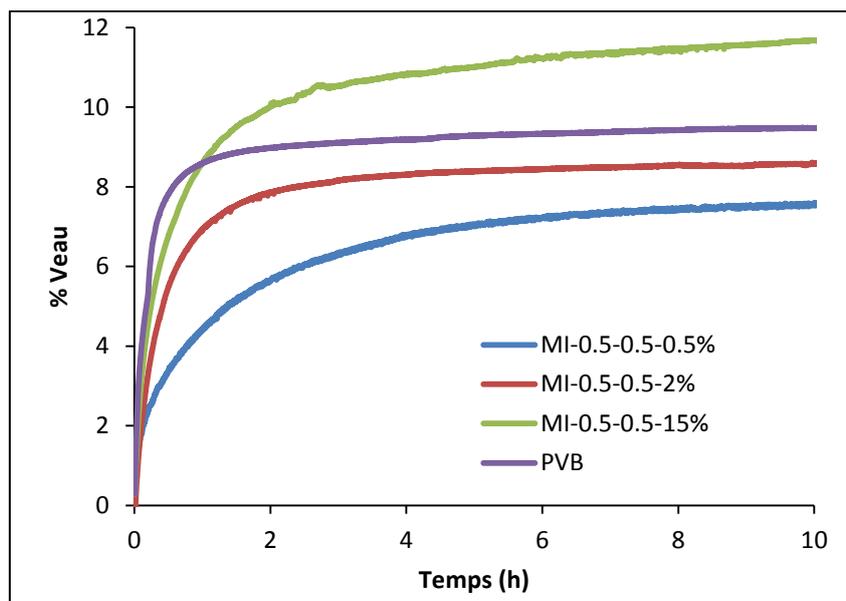


Figure 5.5- Évolution de la prise en eau en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 3.5% pour les films PVB incorporant les pigments (a) MD-1.25-1.5 et (b) MI-0.5-0.5.

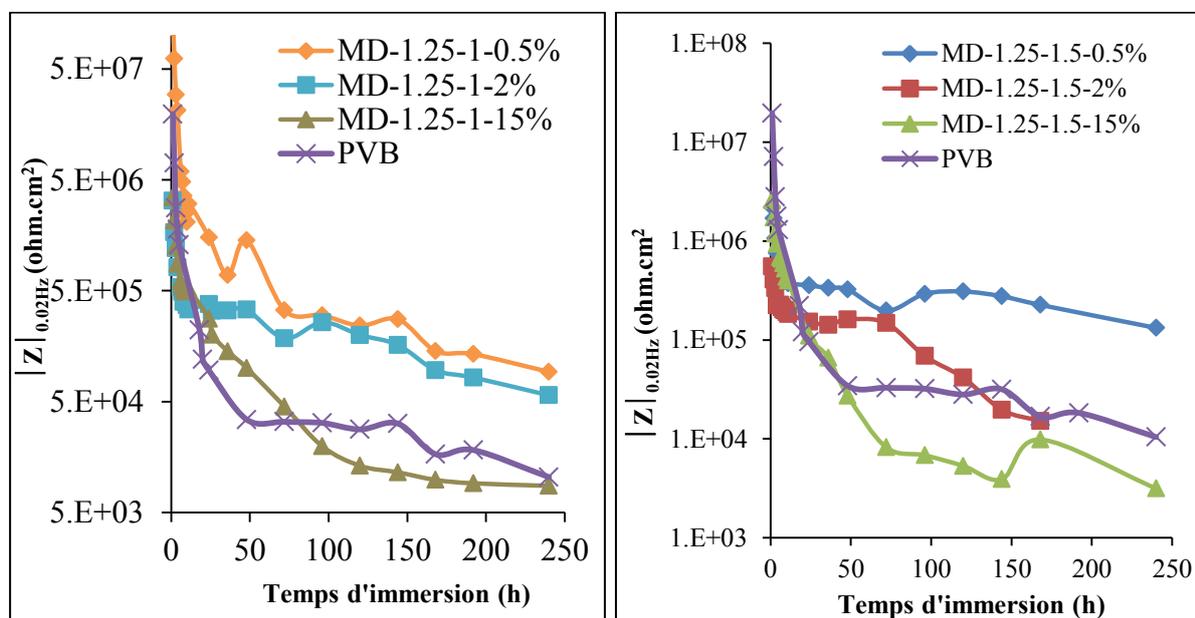
On constate que le film PVB non pigmenté atteint l'état saturé en eau très rapidement (1.5 h). L'incorporation d'une faible proportion (0.5 ou 2%) de PANI dopée DcPA ralentit la vitesse de diffusion de l'eau et diminue la quantité d'eau absorbée à saturation. La PANI dopée DcPA incorporée à de faibles taux dans le liant PVB permet d'améliorer les propriétés barrière du revêtement. Les propriétés barrières optimales sont obtenues avec les films incorporant 0.5% de polyaniline, à savoir la quantité la plus faible de polyaniline testée. Par contre, une teneur élevée en PANI (15%) s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'eau absorbée à saturation, comparée à la valeur d'eau absorbée à saturation pour le liant seul.

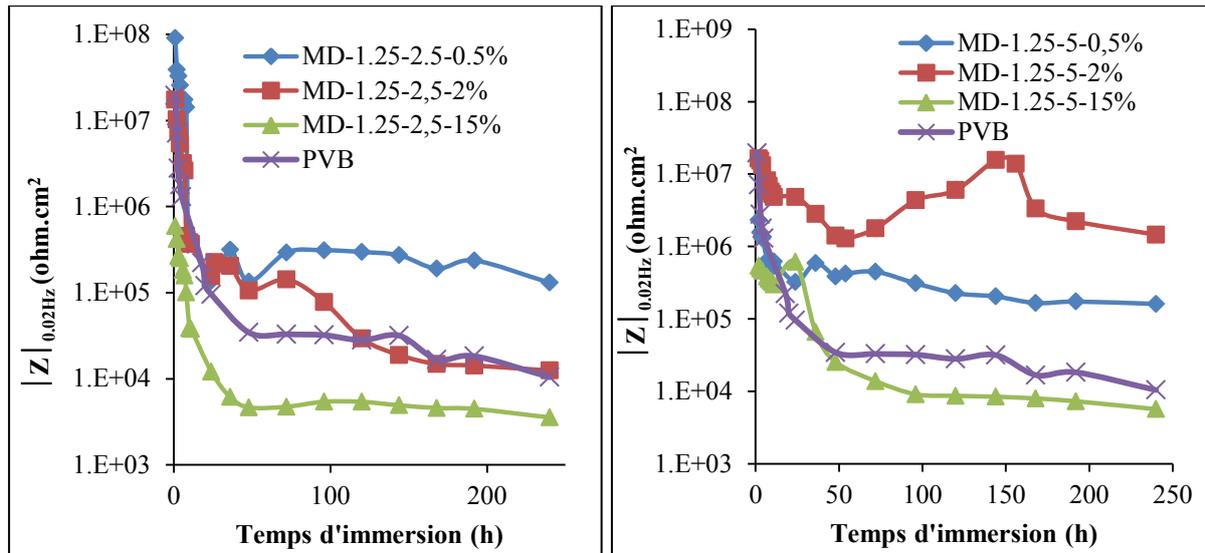
5.2.2.2. Évolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.02\text{Hz}}$)

La valeur du module d'impédance ($|Z|$) à basse fréquence (20 mHz) est un paramètre utile pour caractériser les propriétés de protection d'un revêtement [10]–[13]. En effet, le module d'impédance à basse fréquence représente la résistance globale du système de protection : $|Z|_{0.02\text{Hz}} \sim R_{\text{sol}} + R_{\text{p}} + R_{\text{tc}}$ avec R_{sol} , la résistance de la solution R_{p} , la résistance des pores et R_{tc} , la résistance de transfert de charge.

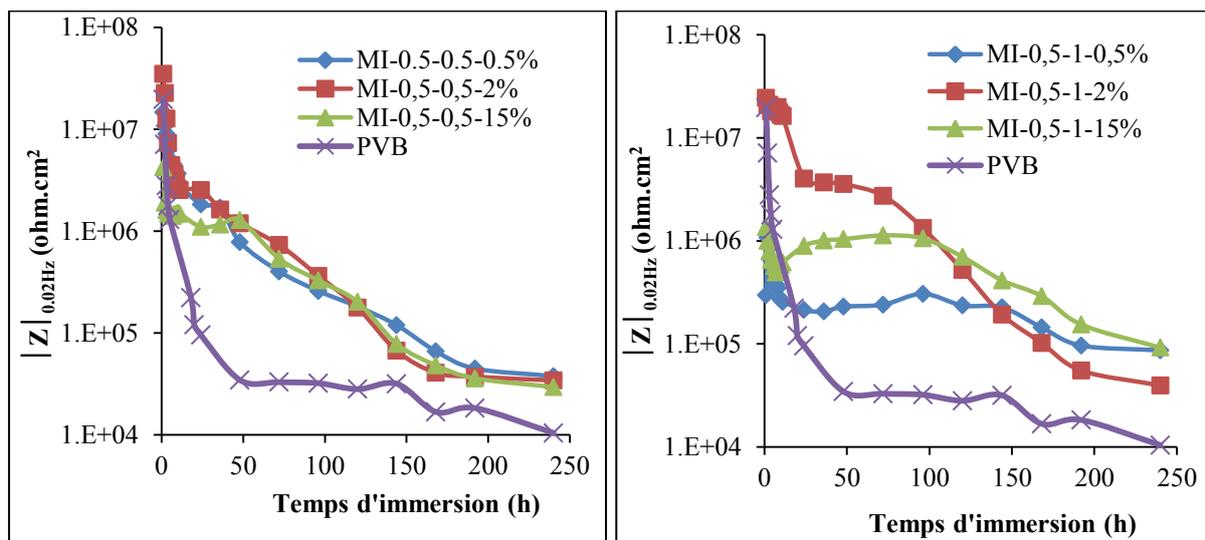
La figure 5.6 montre l'évolution des modules $|Z|_{0.02\text{Hz}}$ en fonction de la durée d'immersion dans la solution de NaCl 3.5% pour des substrats en acier recouverts par des films PVB à base de pigments ED et de pigments EI à des teneurs en PANI différentes.

(a) film PVB-MD





(b) films PVB-MI



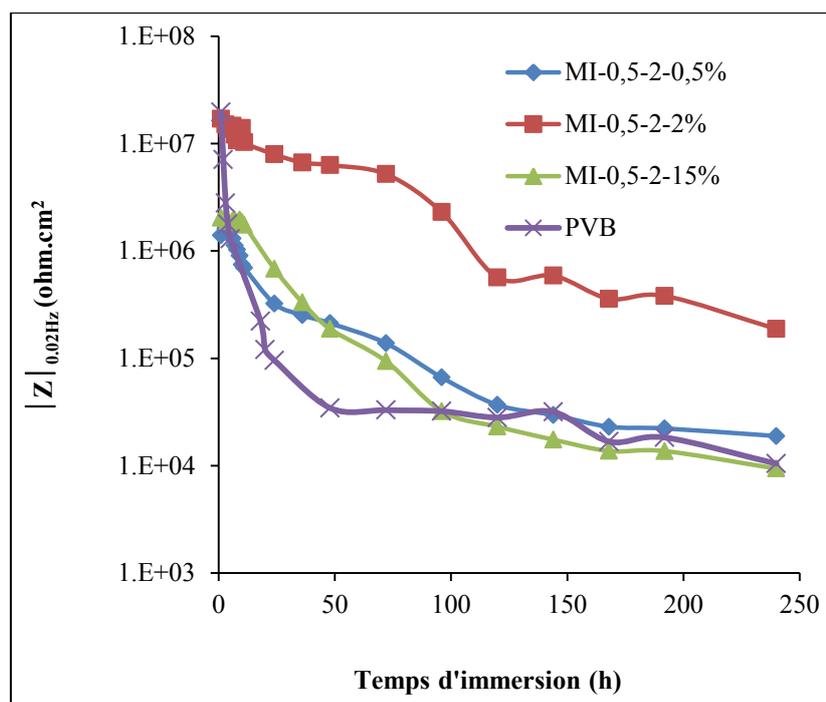


Figure 5.6- Evolution des modules $|Z|_{0,02\text{Hz}}$ à basse fréquence en fonction de la durée d'immersion dans une solution de NaCl 3.5% pour des substrats en acier recouvert par des films PVB à base de (a) pigments MD et (b) pigments MI.

En début d'immersion, les valeurs du module $|Z|_{0,02\text{Hz}}$ représentent la résistance des pores du revêtement. Cette valeur est en général de l'ordre de $10^6 \Omega\text{cm}^2$ pour les revêtements pigmentés avec 15% de PANI alors qu'elle est comprise entre 10^7 et $10^8 \Omega\text{cm}^2$ pour le PVB non pigmenté et le PVB pigmenté avec 0.5 ou 2% de PANI. Ces résultats confirment l'effet négatif de la polyaniline sur les propriétés barrière lorsqu'elle est incorporée à des taux élevés (15%).

Le module $|Z|_{0,02\text{Hz}}$ diminue rapidement pendant les 10 premières heures, puis plus lentement pour les durées d'immersion plus longues. La diminution très rapide aux premières heures du module $|Z|_{0,02\text{Hz}}$ peut être attribuée à la pénétration d'eau dans le revêtement, alors que la diminution plus lente est attribuée à des phénomènes d'évolution de l'interface métal – revêtement, notamment de délamination et corrosion de l'acier [10], [14].

Les films PVB à base de 0.5 ou 2% de PANI présentent des valeurs de $|Z|_{0,02\text{Hz}}$ en général supérieures aux valeurs mesurées sur le film PVB non pigmenté pendant toute la durée d'immersion.

5.2.2.3. Vitesse de formation de sels solubles

La concentration en fer dissous dans le milieu corrosif après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats de la figure 5.7 montrent que la concentration optimale de polyaniline permettant de limiter la vitesse de formation de sels solubles dans le milieu corrosif est de 2%.

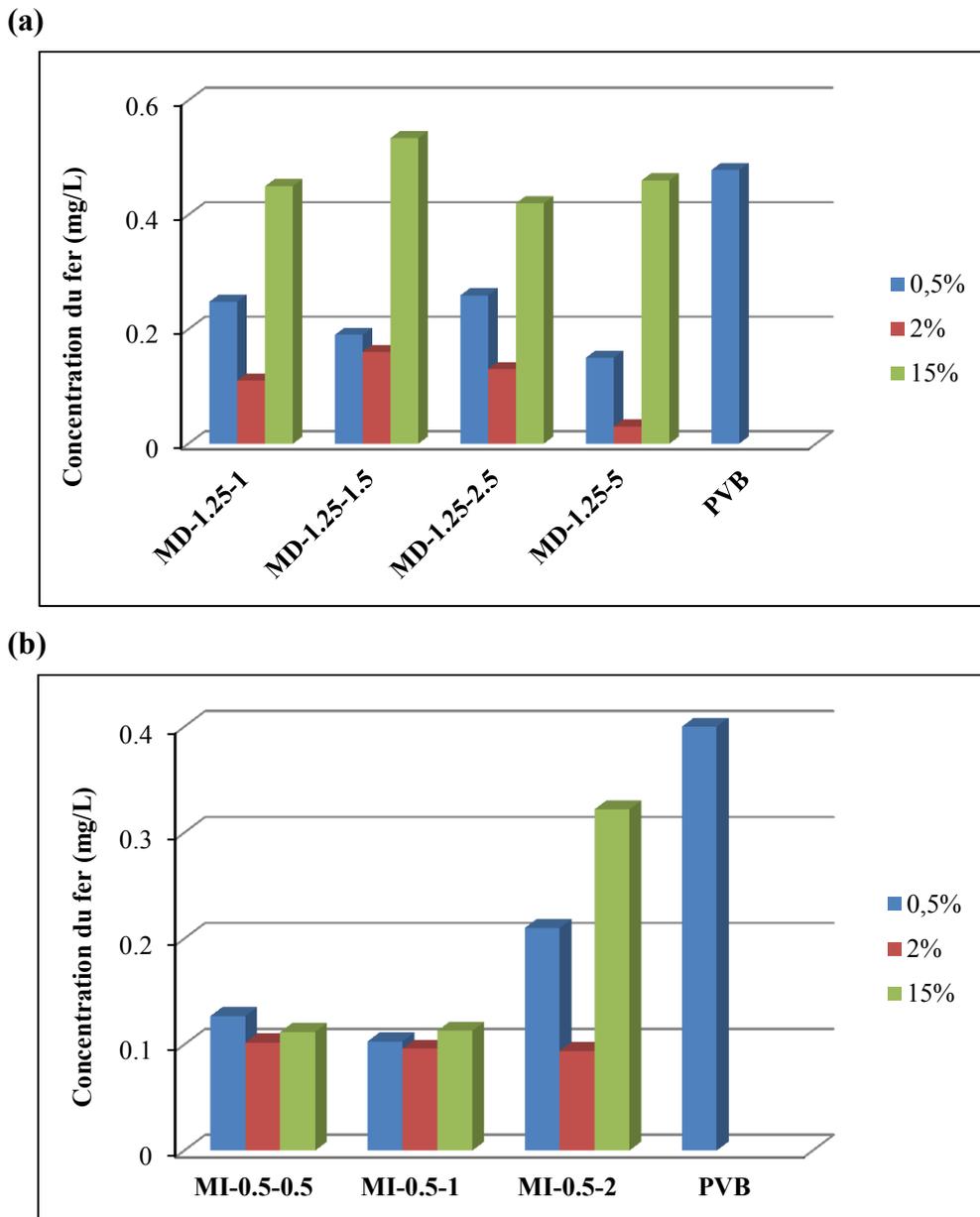


Figure 5.7- Concentration en fer soluble après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% des films PVB à base de (a) pigments MD et (b) pigments MI.

Par contre, lorsque le taux de polyaniline est élevé (15%), la vitesse de formation de sels solubles est comparable à celle mesurée sur les films non pigmentés, en particulier avec la polyaniline MD.

Les résultats de cette partie montrent que la polyaniline dopée DcPA permet d'améliorer la résistance à la corrosion d'un film polymère lorsqu'elle est incorporée à de faibles taux (0.5 ou 2% en masse). Par contre, un taux élevé de polyaniline (15%) conduit à un degré de protection nettement inférieur.

Par la suite, la polyaniline sera incorporée à un taux de 2% dans les systèmes PVB-PANI monocouches.

5.3. Influence du taux de dopage DcPA

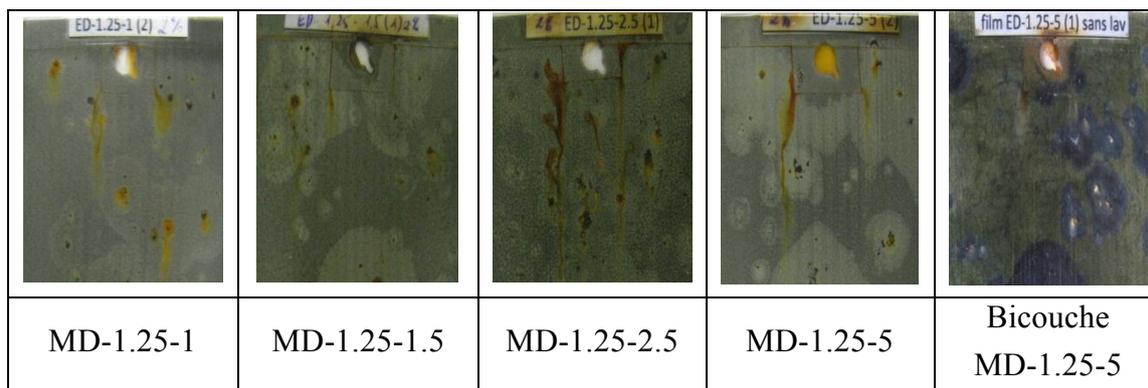
Dans les chapitres 3 et 4, nous avons montré que le taux de dopage en DcPA dans la polyaniline augmentait avec la concentration en DcPA dans le milieu de polymérisation. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à évaluer l'influence du taux de dopage de la polyaniline sur les propriétés de protection des revêtements. Cette étude concernera les systèmes monocouches PVB-PANI MD et PVB-PANI-EI ainsi que les systèmes bicouches PANI MD (3 μ m) /PVB (22 μ m).

5.3.1. Tenue au brouillard salin

La figure 5.8 présente les photos des films composites PVB-PANI MD et PVB-PANI MI ainsi que des films bicouches PANI/PVB après 360 heures d'exposition au BS. Les résultats d'évaluation du degré d'enrouillement des échantillons selon la norme ASTM D 610 après 360 h d'exposition au BS sont présentés dans la figure 5.9.

On constate que la polyaniline incorporée comme pigment ou en couche mince permet d'améliorer dans toutes les configurations la tenue au BS de l'acier revêtu. Par contre, le test apparaît peu discriminant pour évaluer l'influence du taux de dopage sur les propriétés de protection. On peut également noter le changement de coloration du vert au bleu au niveau des points de rouille du système bicouche. Ce changement de couleur traduit le dédopage de la PANI ES en PANI EB. Ce dédopage résulte sans doute des conditions d'alcalinité locales générées par la réduction de O₂ sur les sites cathodiques adjacents aux sites anodiques sièges de l'oxydation du métal.

(a)



(b)

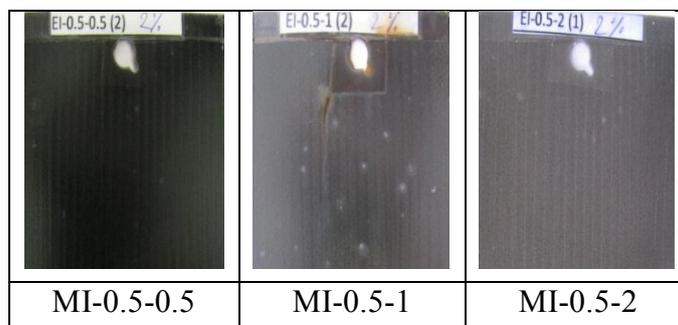


Figure 5.8- Photos des substrats en acier revêtus d'un film de PVB (a) contenant 2% de PANI MD ou déposé sur une couche mince de PANI MD et (b) d'un film PVB contenant 2% de PANI MI

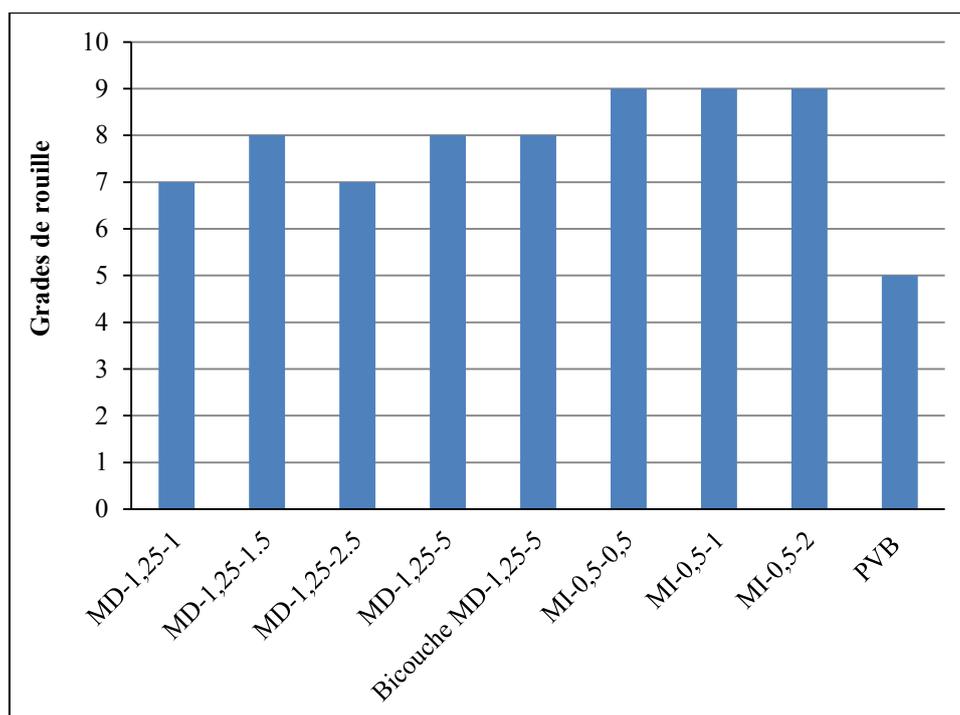


Figure 5.9- Degré d'enrouillement sur une surface sans défaut des systèmes PVB PANI monocouches et bicouches après 360 heures d'exposition au BS. Les grades de rouille 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 et 1, correspondent à des pourcentages de surface rouillée de 0; 0.03; 0.1; 0.3; 1; 3; 10 ; 16; 33 et 50 %.

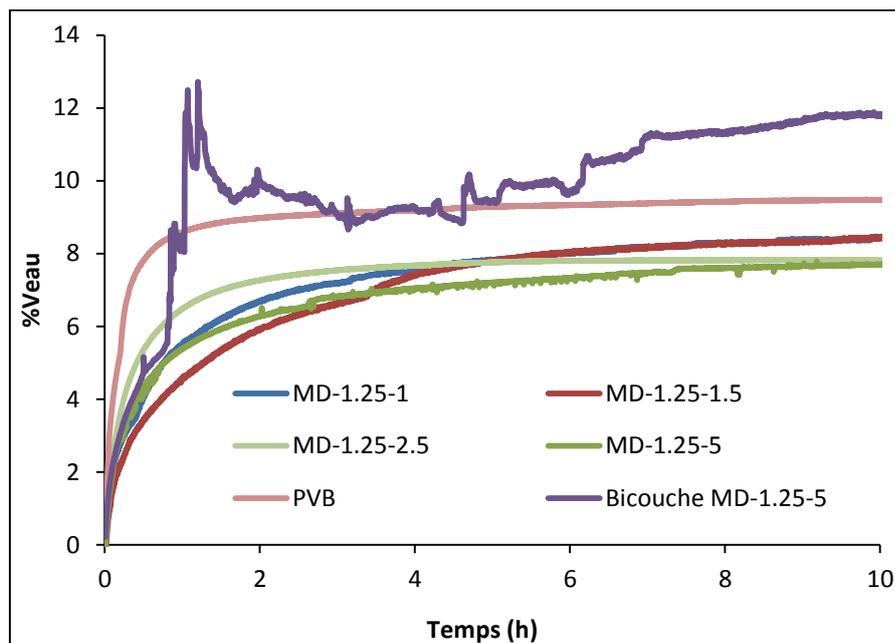
5.3.2. Etude électrochimique

5.3.2.1. Effet barrière : suivi de la capacité

La figure 5.10 présente l'évolution de la prise en eau en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5 % pour les différents systèmes de protection. On constate que l'incorporation de 2% de polyaniline dans le PVB a un effet bénéfique en terme de cinétique d'absorption d'eau et en terme de quantité d'eau absorbée à saturation. Le taux de dopage en DcPA ne présente pas d'influence majeure sur les courbes d'absorption d'eau. Cependant, un taux de dopage en DcPA élevé pour la PANI préparée dans le milieu micellaire aqueux (ED) tend à diminuer sensiblement la quantité d'eau absorbée à saturation. Ainsi, le caractère hydrophobe du film tend à augmenter avec la proportion de DcPA dans la polyaniline. L'échantillon à base de PANI MI 0.5-2 présente un comportement singulier : la cinétique d'absorption d'eau semble ralentie dans les premiers instants d'immersion, puis, après environ 2 h d'immersion, la courbe d'évolution de la capacité présente de nombreuses irrégularités. Cela suggère qu'au-delà de 2 h d'immersion, des phénomènes autres qu'une absorption d'eau avec distribution aléatoire et uniforme des molécules d'eau se produit. Au-delà de 2 h d'immersion, les évolutions de capacité mesurées ne peuvent donc plus être strictement associées à la prise en eau du film. La courbe d'évolution de la capacité sur le système bicouche apparaît également

accidentée. Dans ce cas, cette allure atypique est sans doute liée à la nature de la couche primaire en contact avec le métal, qui n'est pas une couche diélectrique (isolante) mais semi-conductrice (polyaniline sous forme émeraude sel). On retrouve cependant un pallier de saturation à un niveau comparable au film PVB seul. Les propriétés barrière observées dans le système bicouche sont donc principalement déterminées par la couche épaisse de PVB (22 μm).

(a)



(b)

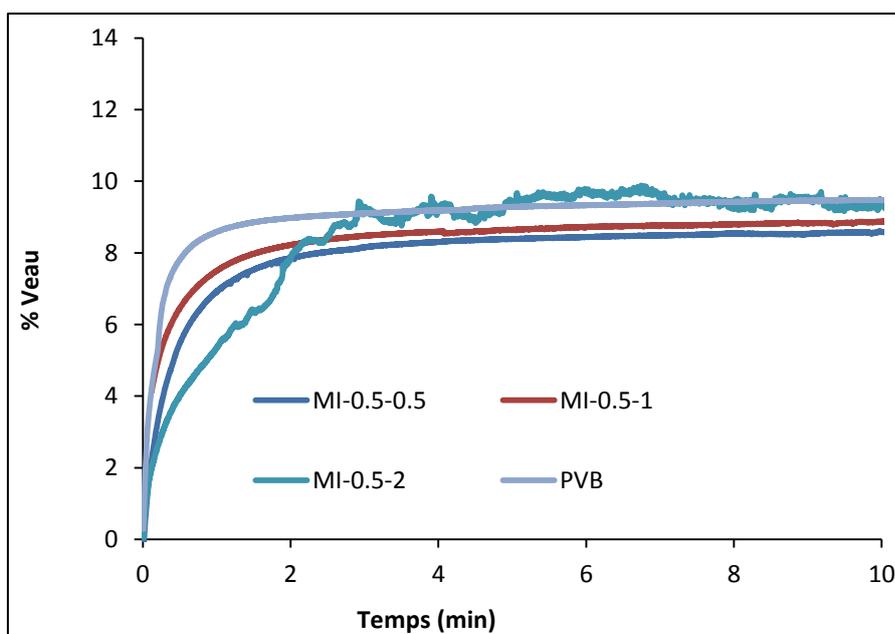


Figure 5.10- Évolution de la prise en eau en fonction du temps d'immersion pour les films à base de (a) PANI MD, et (b) PANI MI.

5.3.2.2. Evolution des spectres d'impédance

Les figures 5.11 et 5.12 présentent les diagrammes de Bode après 1 heure et 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% pour les films à base de PANI MD et pour les films à base de PANI MI, respectivement.

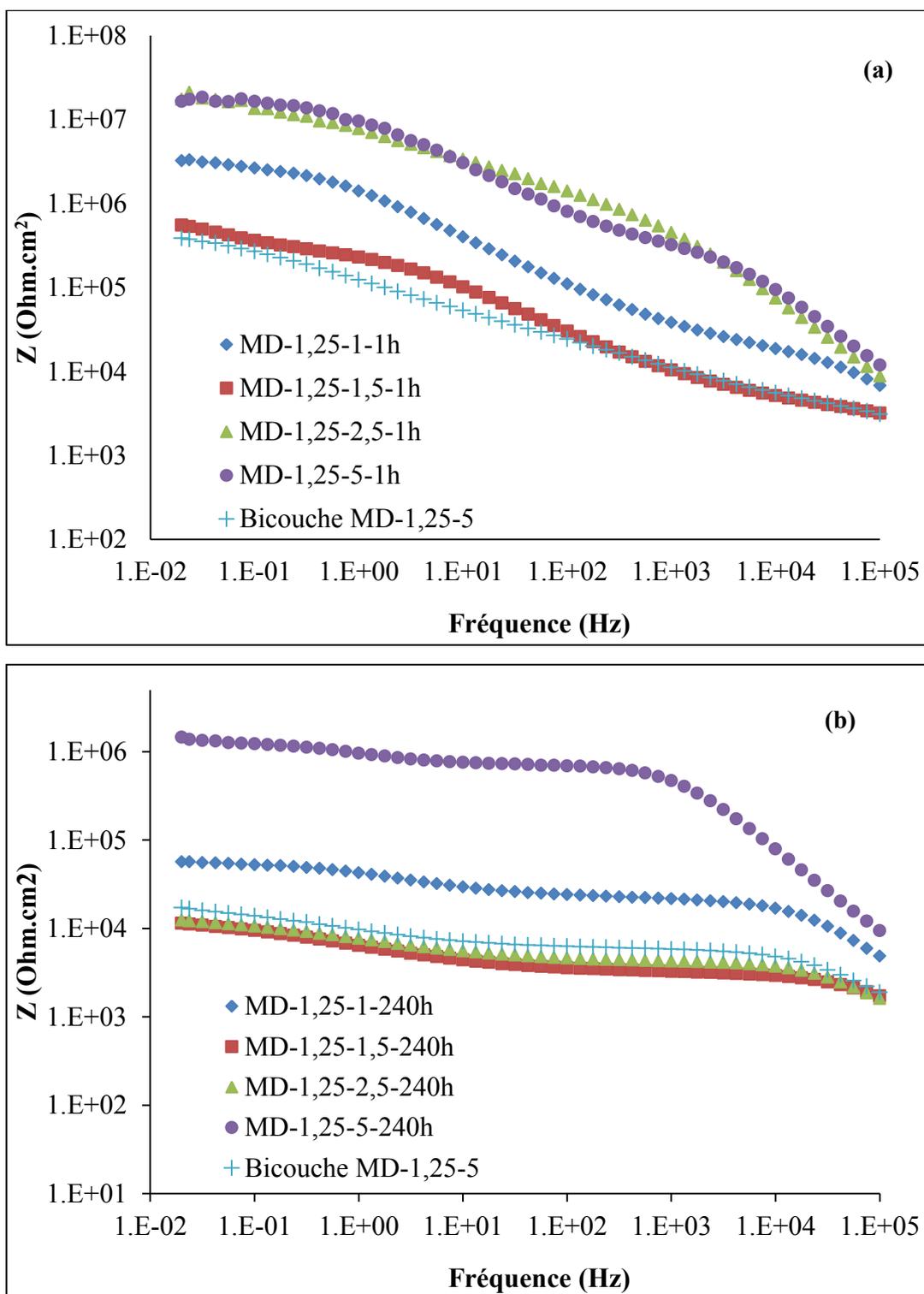


Figure 5.11- Diagrammes de Bode des échantillons à base de PANI MD après 1 heure (a)

et 10 jours (b) d'immersion dans la solution NaCl 3.5%.

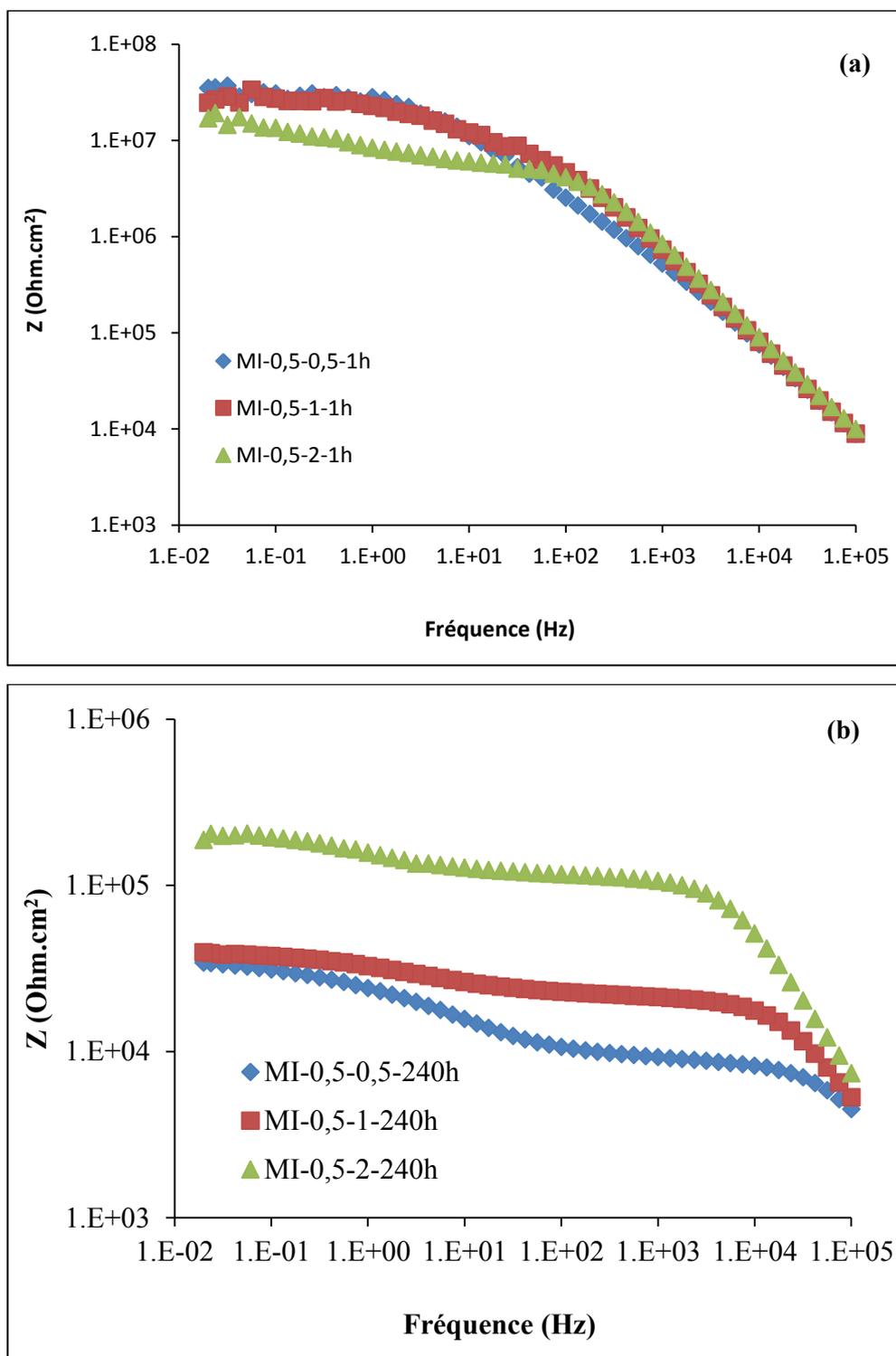


Figure 5.12- Diagrammes de Bode des échantillons à base de PANI MI après: 1 heure (a) et 10 jours (b) d'immersion dans la solution NaCl 3,5%.

Les diagrammes SIE des Figures 5.11 et 5.12 montrent que le taux de dopage de la polyaniline a une influence plus marquée sur le comportement électrochimique à basse fréquence plutôt qu'à fréquence élevée. Par conséquent, le taux de dopage influe plus sur les propriétés de

l'interface métal-revêtement, identifiées dans la partie basse fréquence des diagrammes SIE, plutôt que sur les propriétés barrière propres du revêtement, identifiées dans la partie haute fréquence des diagrammes SIE. Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes concernant l'évolution de la capacité du film au cours de l'immersion. Ainsi, il apparaît que les niveaux d'impédance et donc de protection les plus élevés sont obtenus avec la polyaniline présentant le taux de dopage en DcPA le plus élevé (MD-1.25-5 pour la PANI MD et MI-0.5-2 pour la PANI MI). Enfin, il faut noter que le degré de protection anticorrosion atteint avec le système bicouche est inférieur au système pigmenté avec la polyaniline à taux de dopage maximal en DcPA. La Figure 5.13 présente l'évolution des modules d'impédance à basse fréquence (20 mHz). Les valeurs d'impédance à BF sont supérieures pendant toute la durée d'immersion avec les films à base de polyaniline à taux de dopage maximal en DcPA. On note en particulier une augmentation du module d'impédance pour des durées comprises entre 50 et 150 heures d'immersion pour le PVB pigmenté avec la PANI MD-1.25.5. Ce résultat important suggère une protection active (auto-cicatrisation) de la polyaniline associée à une protection anodique et/ou au caractère inhibiteur du DcPA. Nous reviendrons sur cet aspect lors de la discussion du mécanisme de protection.

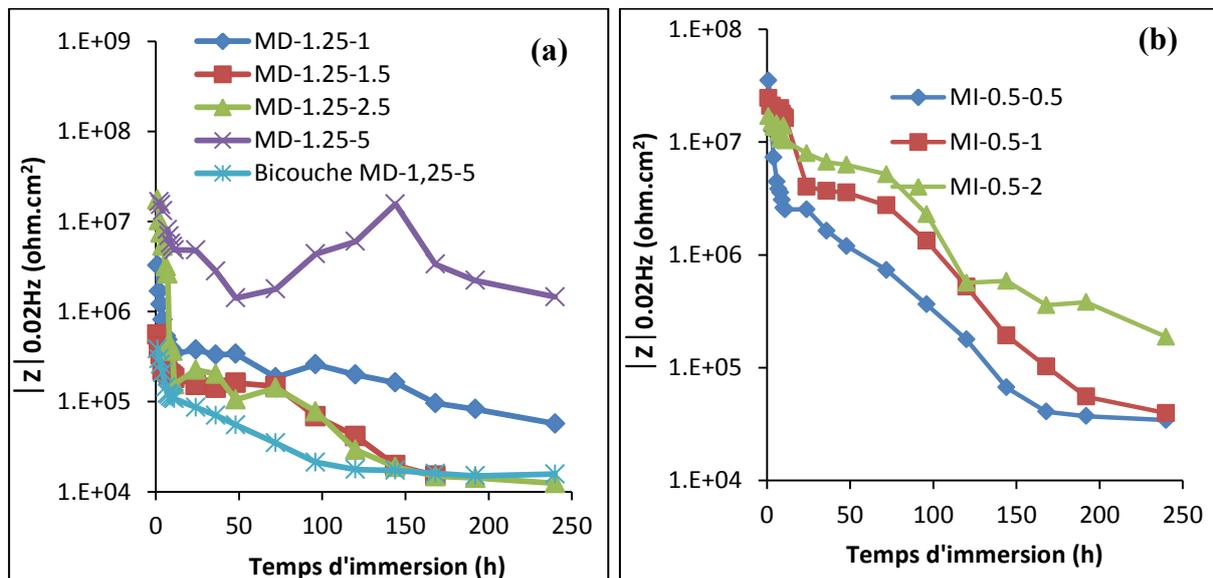


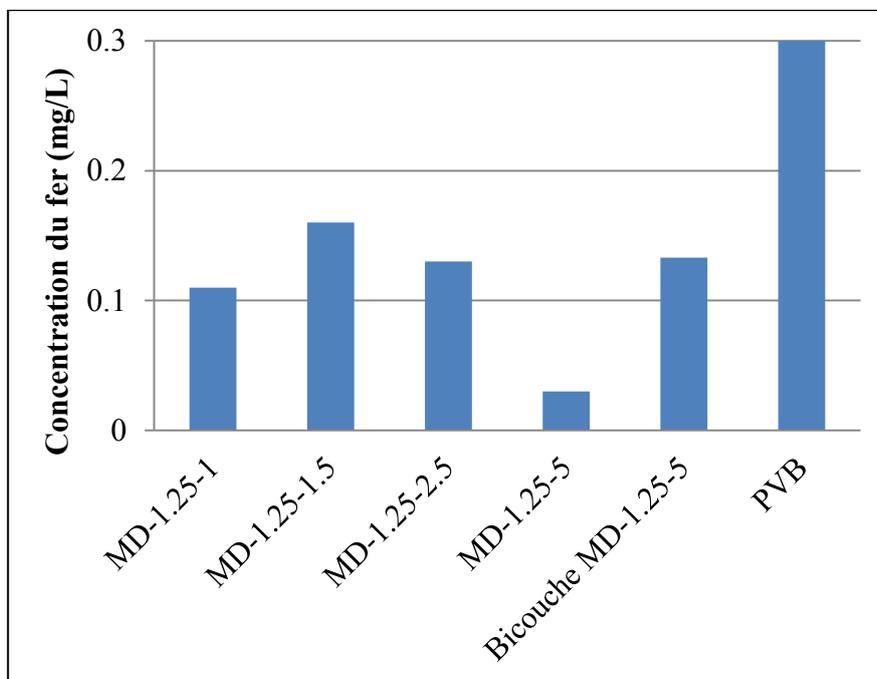
Figure 5.13- Evolution des modules $|Z|_{0.02\text{Hz}}$ à basse fréquence en fonction de la durée d'immersion dans une solution de NaCl 3,5% pour des substrats en acier recouvert par des films à base de (a) PANI MD, (b) PANI MI.

5.3.2.3. Vitesse de formation de sels solubles

La concentration en fer dissous dans le milieu corrosif après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (Figure 5.14). Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats de SIE présentes dans la section 5.3.2.2.

Les systèmes monocouche pigmentés avec la polyaniline présentant le taux de dopage le plus élevé, ont la meilleure efficacité anticorrosion et limitent fortement le relargage dans le milieu corrosif de sels de fer solubles.

(a)



(b)

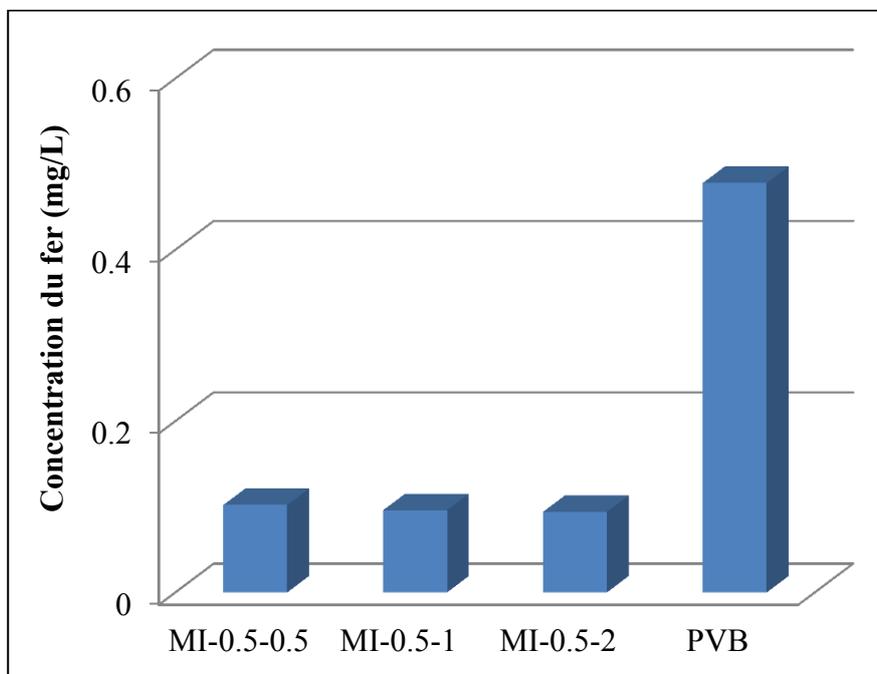
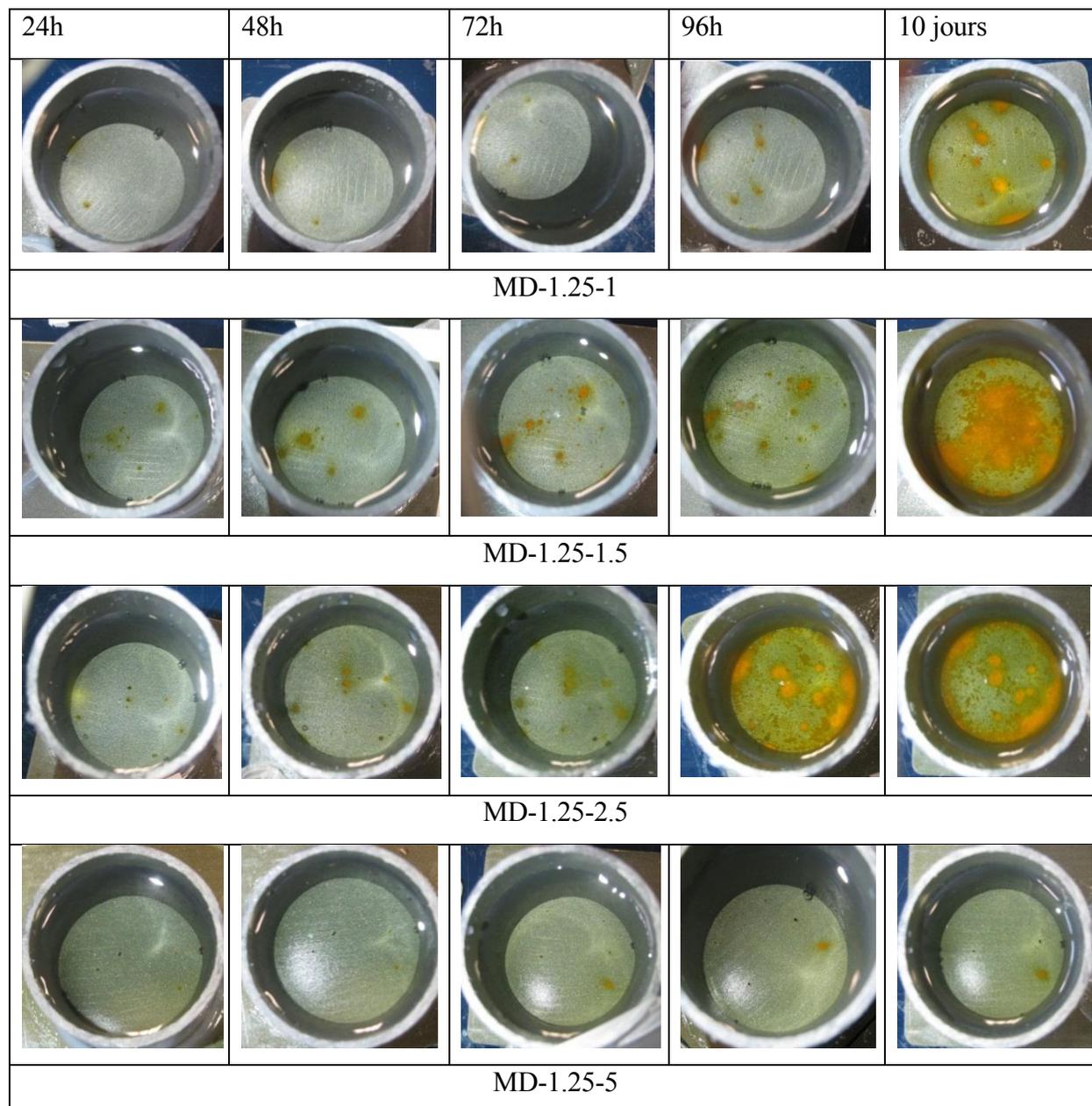


Figure 5.14- Concentration en fer soluble après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3,5% des films à base de (a) PANI MD et (b) PANI MI.

5.3.2.4. Observations visuelles

En plus des mesures électrochimiques, des observations visuelles ont été effectuées au cours de l'immersion dans le milieu NaCl 3.5% (Figures 5.15 et 5.16).

On constate que les films PVB pigmentés avec la polyaniline présentant le taux de dopage le plus élevé (ED -1.25-5 pour la PANI MD et MI-0.5-2 pour la PANI MI) sont moins altérés que les autres films. Ces observations visuelles confirment donc les résultats d'impédance électrochimique et les résultats de dosage des sels de fer solubles.



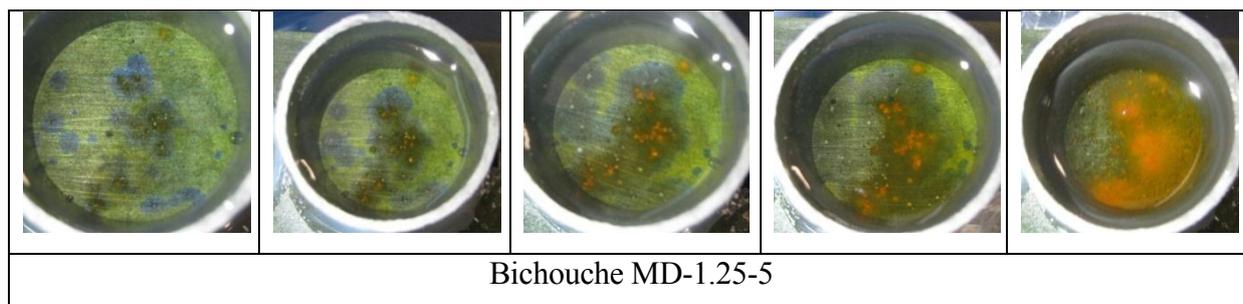


Figure 5.15- Observations visuelles des films à base de PANI MD après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

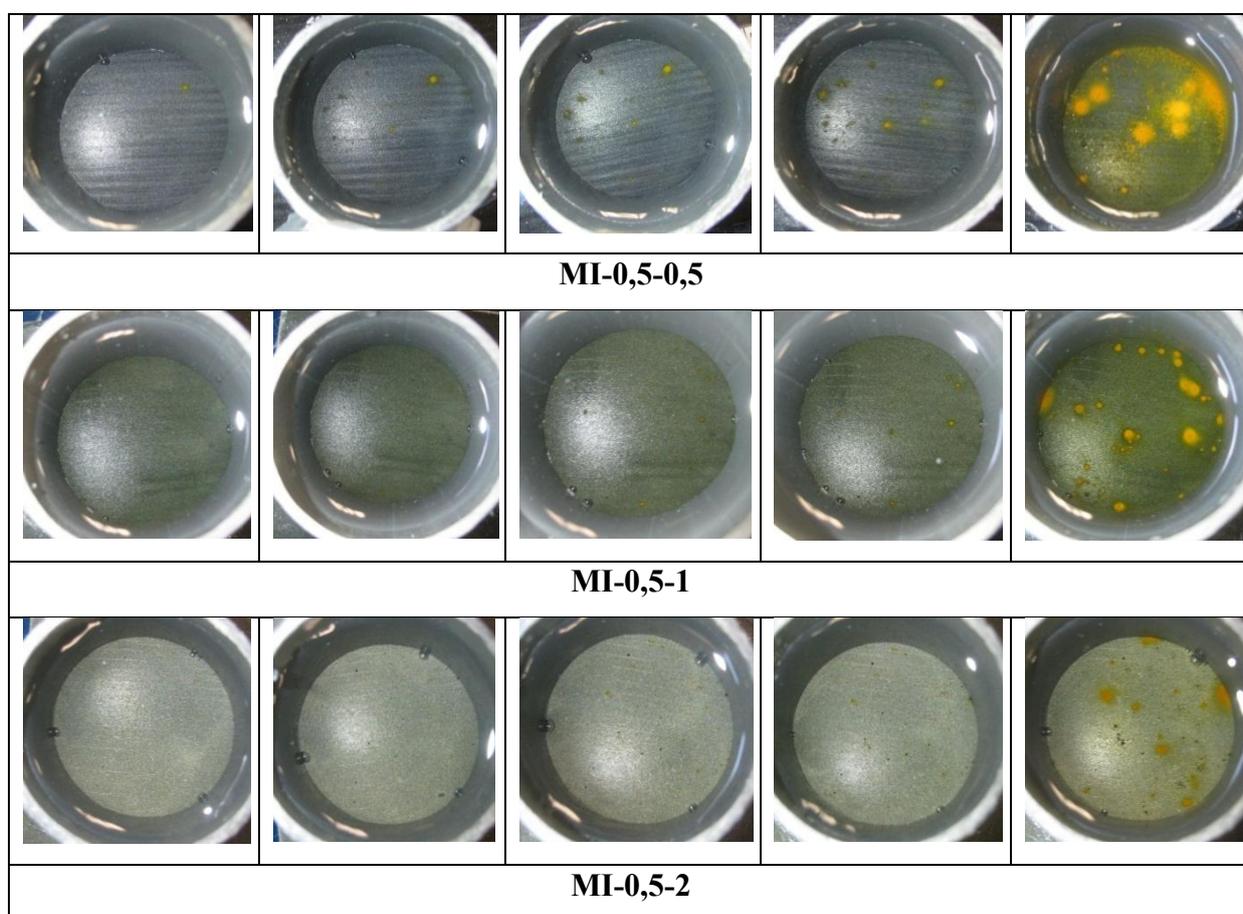


Figure 5.16- Observations visuelles des films PVB contenant 2% de PANI MI, après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d'immersion dans une solution NaCl 3,5%.

5.4. Influence de la nature de l'ion dopant

Nous avons montré dans la partie précédente que les films PVB à base des pigments ED 1.25-5 et MI-0.5-2 offraient un degré de protection élevé à l'acier exposé à des milieux corrosifs neutres. Ces polyanilines sont caractérisées par un taux de dopant DcPA élevé. Afin d'évaluer la contribution du dopant DcPA à la protection du métal, le comportement de ces systèmes PVB-PANI dopée DcPA a été comparé à des films PVB incorporant de la polyaniline sous forme émeraude base (PANI EB) et de la polyaniline dopée HCl (PANI-HCl). Le taux d'incorporation de la polyaniline a été fixé à 2% dans tous les cas. Des essais préliminaires nous ont montré que la teneur optimale pour la PANI EB et la PANI-HCl était de 2%.

5.4.1. Tenue au brouillard salin

Les résultats d'évaluation du degré d'enrouillement des échantillons selon la norme ASTM D 610 après différentes durées d'exposition au BS sont présentés dans le Tableau 5.4. La figure 5.17 présente les photos des films de PVB incorporant 2% de polyaniline dopée DcPA, ED et EI, dopée HCl (PANI HCl) et non dopée (PANI EB) après 360 heures d'exposition au BS. Les résultats indiquent que la polyaniline, dopée ou non dopée, a un effet bénéfique sur la protection anticorrosion du métal. Le degré d'enrouillement des surfaces pour les films à base de PANI dopée DcPA apparaît plus faible que pour les films à base de PANI dopée HCl ou non dopée, en particulier avec la polyaniline préparée en milieu micellaire inverse.

Tableau 5.4- Degré d'enrouillement en fonction du temps d'exposition au BS

Échantillon	5h	10h	24h	48h	96h	144h	240h	360h
PANI-EB	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G
PANI-HCl	10	10	10	9G	9G	9G	9G	8G
MI-0,5-2	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	9G
MD-1.25-5	10	10	9G	9G	9G	9G	9G	8G
PVB	9G	9G	8G	8G	7G	6G	5G	5G

Pour les grades de rouille 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 et 1, les pourcentages de surface rouillées sont de 0 ; 0.03; 0.1; 0.3; 1; 3; 10 ; 16; 33 et 50, respectivement, avec S : points de rouille localisés, G : rouille généralisée.

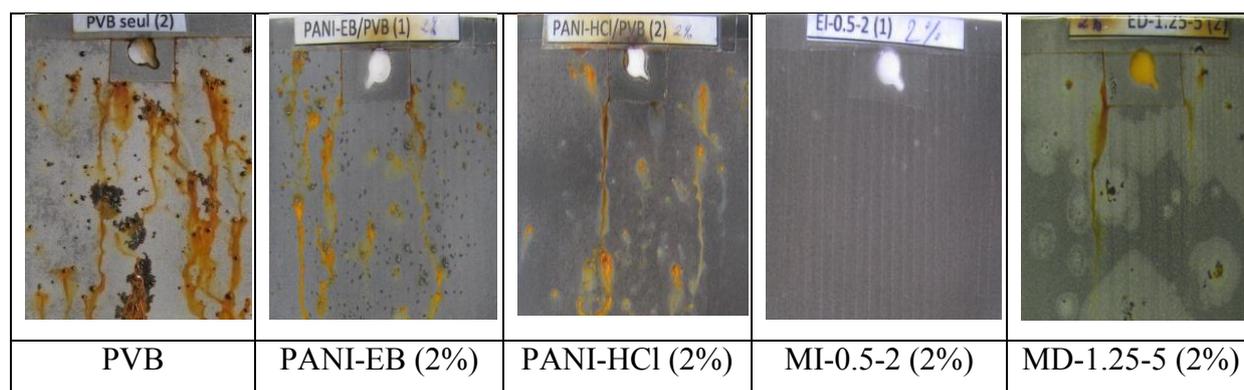


Figure 5.17- Photos des films PVB contenant 2% de polyaniline PANI-EB, PANI-HCl, MI-0.5-2 et MD-1.25-5 après 360 heures de test au BS.

5.4.2. Etude électrochimique

5.4.2.1. Effet barrière

La figure 5.18 présente les évolutions de prise en eau en fonction du temps d'immersion des films PVB pigmentés avec 2% de PANI-EB, PANI-HCl, MI-0,5-2 et MD-1,25-5.

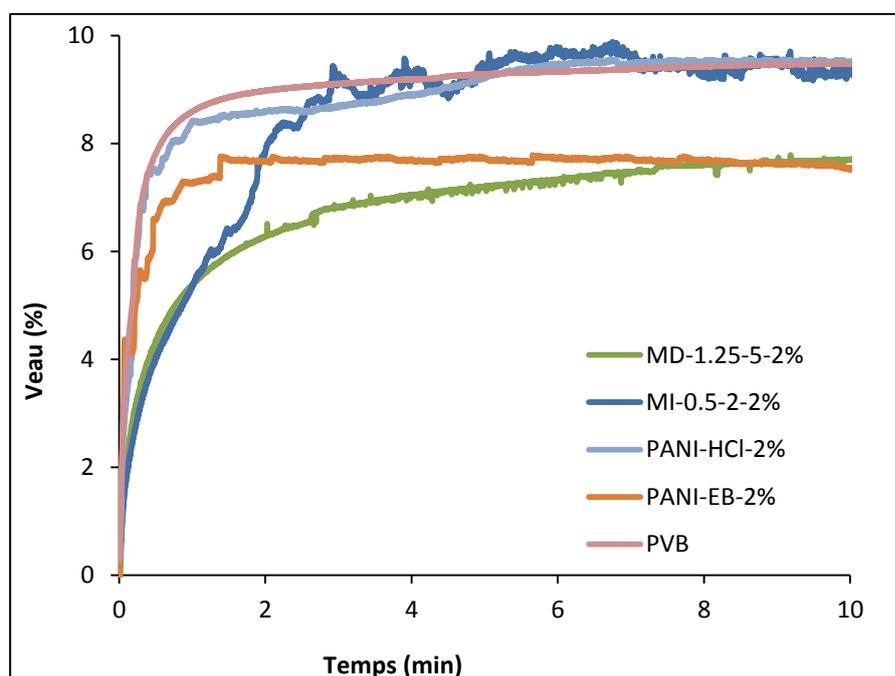
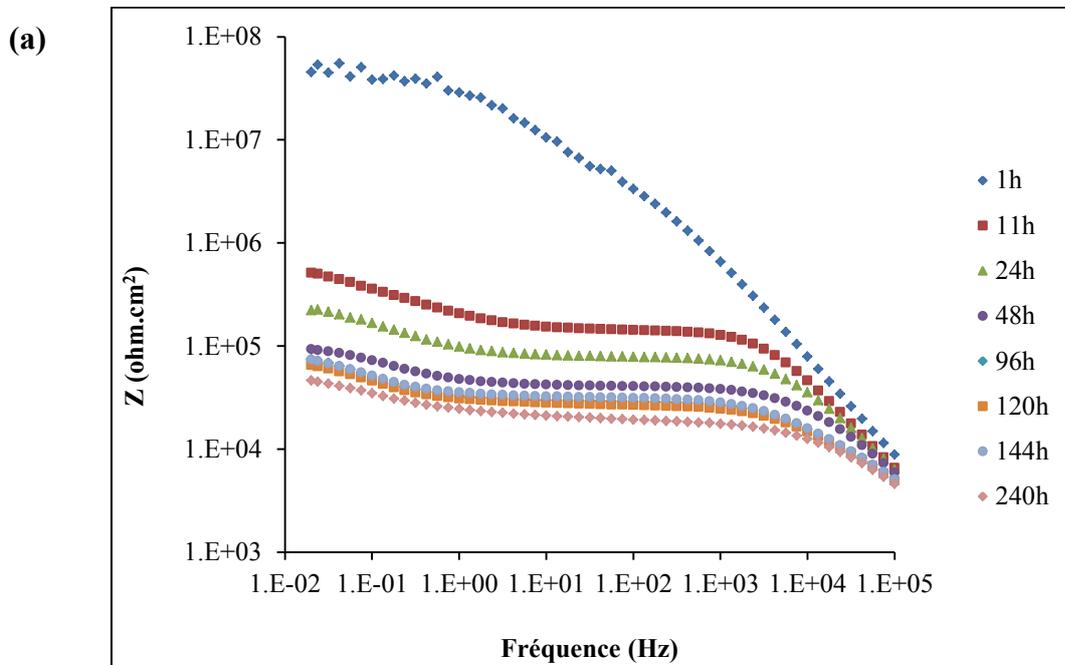


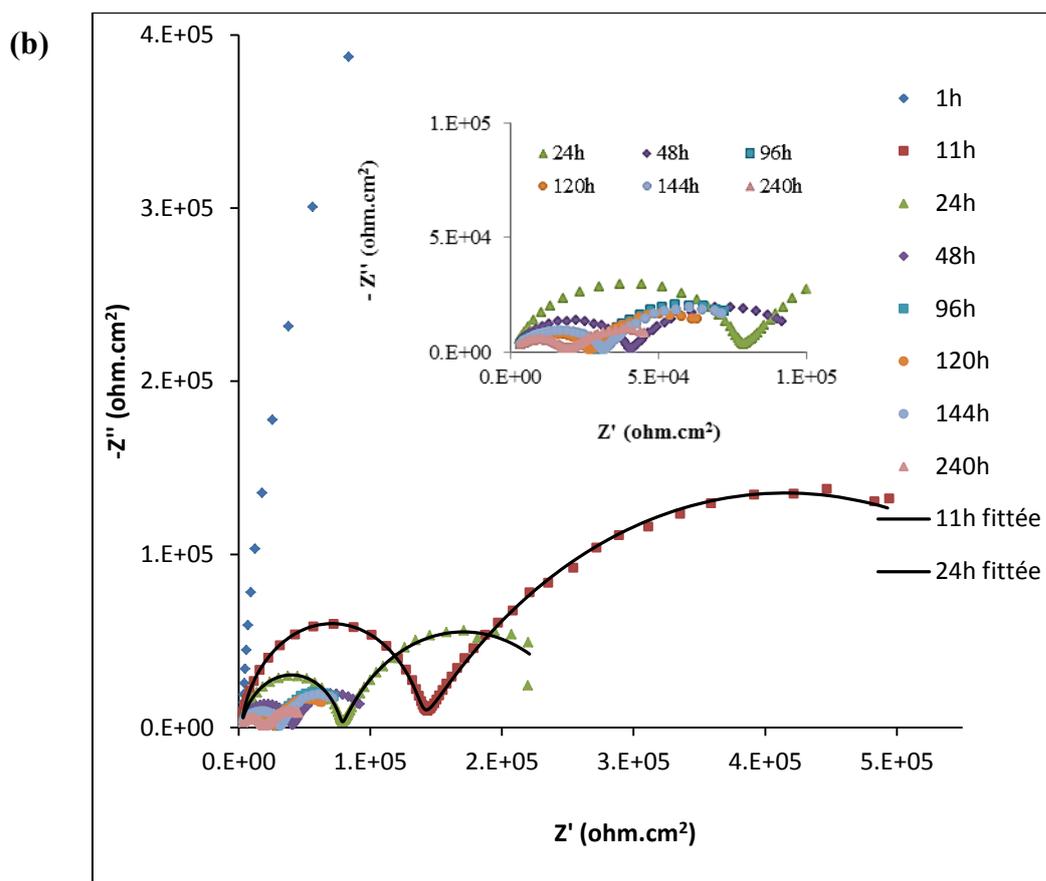
Figure 5.18- Évolution de la prise en eau des films PVB pigmentés avec 2% de PANI-EB, PANI-HCl, MI-0.5-2 et MD-1.25-5 au cours de l'immersion dans une solution aqueuse NaCl 3.5%.

Les films à base de polyaniline sous forme émeraude base apparaissent plus hydrophobes que les films à base de PANI dopée HCl. La nature hydrophile de la polyaniline sous forme émeraude sel facilite l'accès de l'eau dans le revêtement [15], [16]. Par contre, le dopant DcPA, présentant une longue chaîne hydrophobe confère à la PANI émeraude sel un caractère hydrophobe plus marqué. En effet, la quantité d'eau absorbée à saturation pour les films PVB dopés DcPA, MD-1.25-5, est proche de la valeur obtenue avec la polyaniline non dopée. D'autre part, la cinétique d'absorption d'eau pour le film à base de PVB dopé DcPA apparaît plus faible que pour les films à base de polyaniline non dopée ou dopée HCl.

5.4.2.2. Analyse des diagrammes de SIE

La figure 5.19 regroupe les diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus sur un substrat en acier recouvert d'un film PVB après différentes durées d'immersion dans la solution NaCl 3.5%.

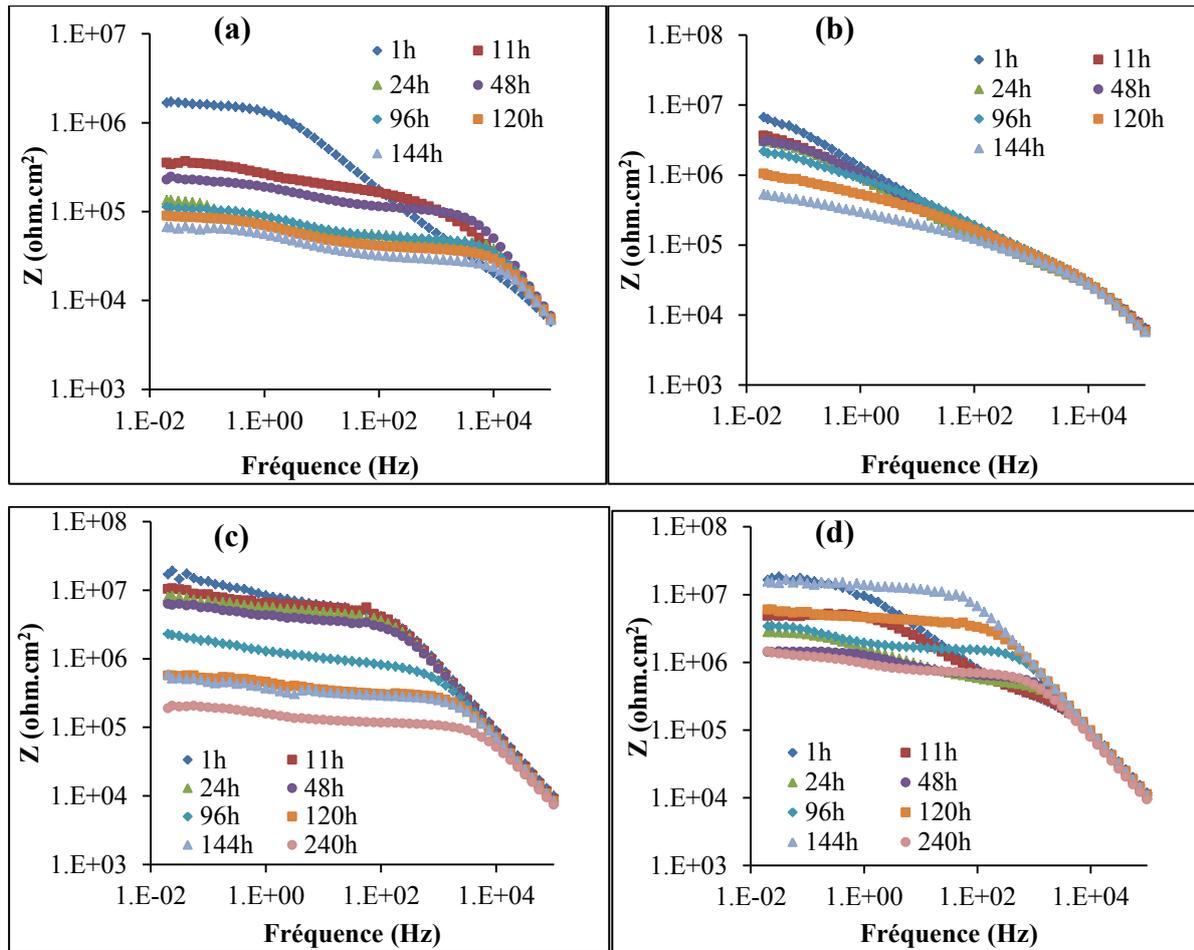




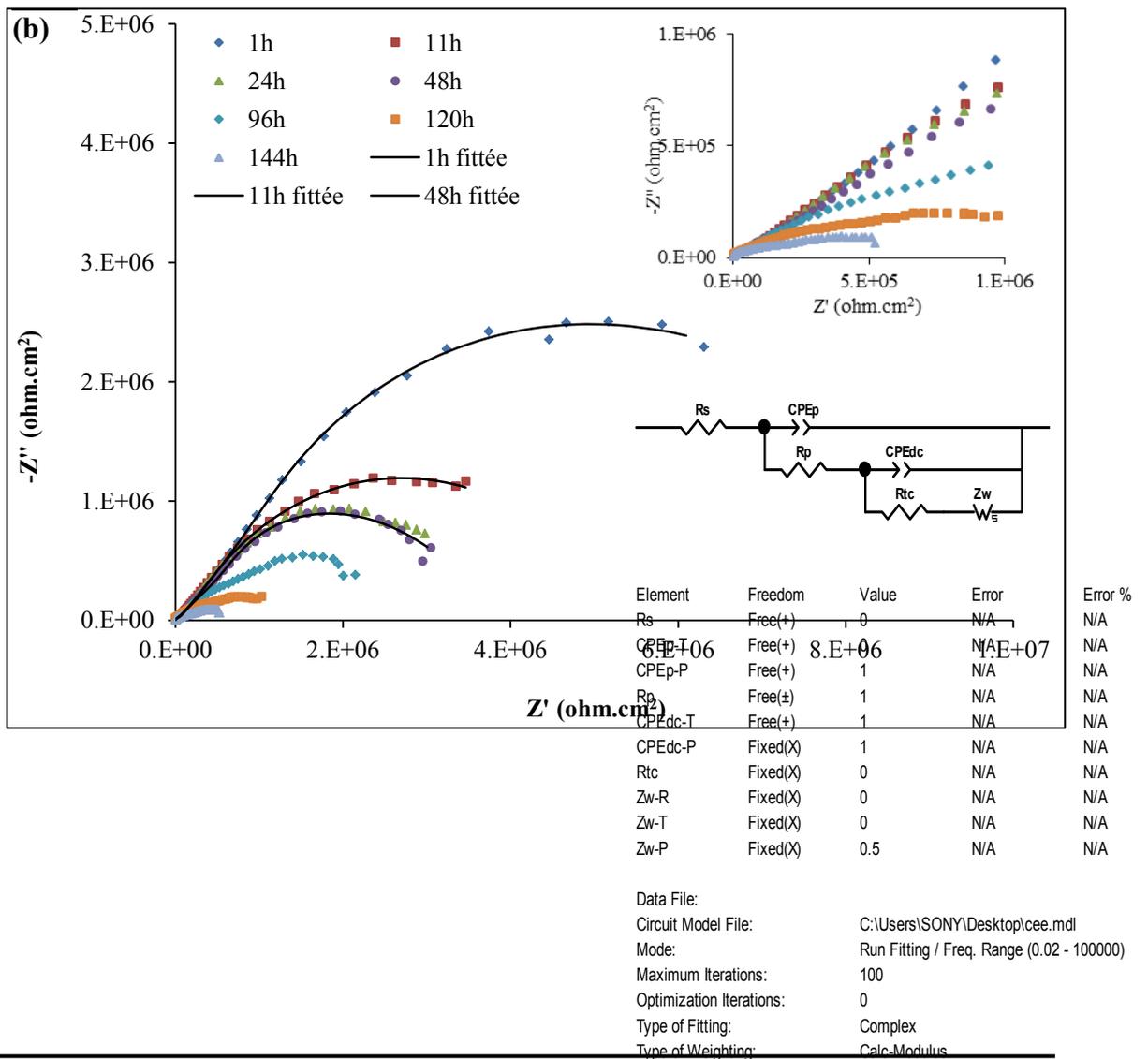
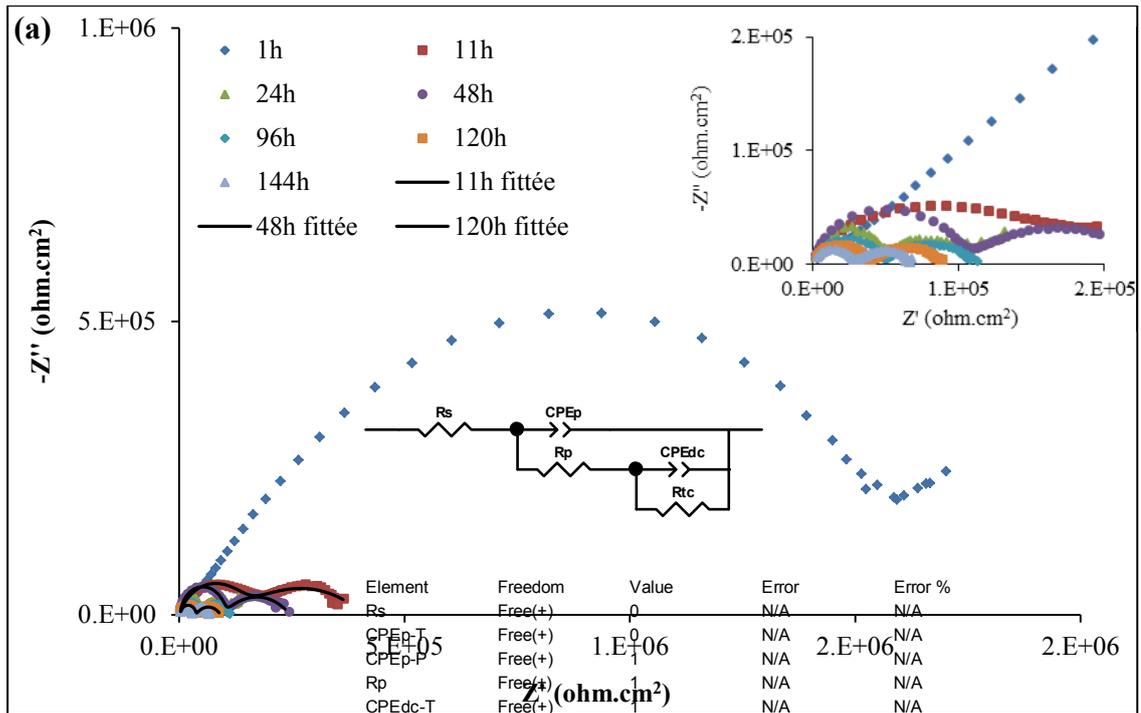
La figure 5.19- Diagrammes de Bode (a) et de Nyquist (b) sur acier revêtu d'un film PVB après différentes durées d'immersion dans une solution NaCl 3.5%.

Dans les deux premières heures d'immersion, le système PVB-acier ne comporte qu'une seule boucle caractéristique des propriétés du revêtement PVB. Après 6 heures d'immersion, une seconde boucle associée à l'interface métal-revêtement est visible sur les diagrammes SIE. L'apparition de cette seconde boucle correspond d'ailleurs à la formation des premiers points de rouille apparents à la surface du métal. Le comportement électrochimique du système PVB sur acier montre que les diagrammes d'impédance peuvent être assimilés à un simple circuit RC dans les premières heures d'immersion puis à un double circuit RC pour des durées plus longues d'immersion (Figure 5.20). Dans ces circuits, R_s est la résistance de l'électrolyte, R_p , est la résistance des pores du revêtement, CPE_p est l'élément de phase constante associé au revêtement, R_{tc} est la résistance de transfert de charge et CPE_{dc} est l'élément de phase constante de la double couche. Des éléments de phase constante, CPE , ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales de SIE plutôt que des capacités pour rendre compte du caractère non idéal des systèmes étudiés. L'impédance d'un élément à phase constante $Z(CPE)$ dépend de 2 paramètres, Y_0 et n selon :

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{équation 5.1}$$



La figure 5.21- Diagrammes de Bode pour les films PVB pigmentés avec 2% de (a) PANI-EB, (b) PANI-HCl, (c) MI-0,5-2, (d) MD-1,25-5 après différentes durées d'immersion dans une solution NaCl 3.5%.



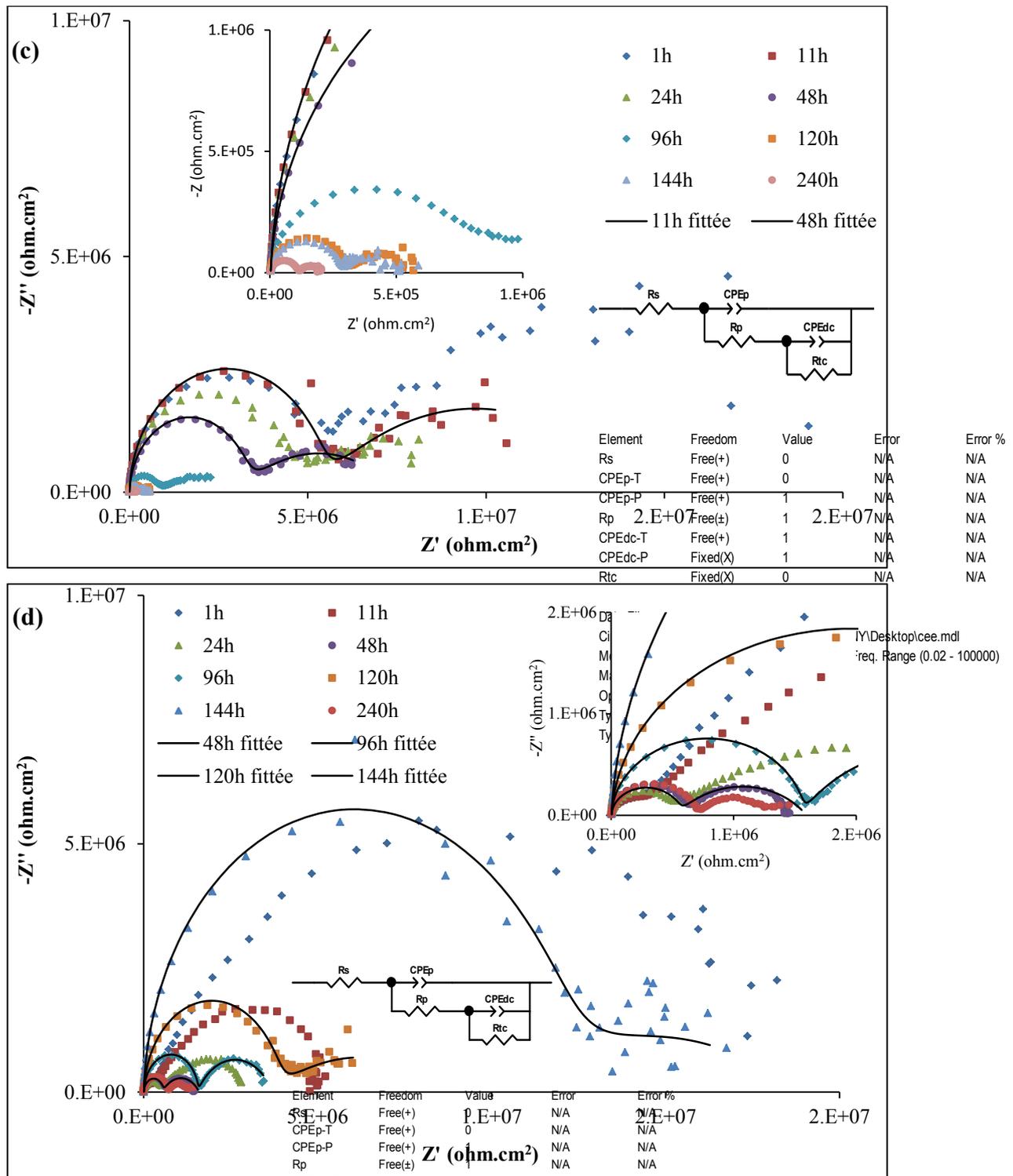


Figure 5.22- Diagrammes de Nyquist pour les films PVB pigmentés avec 2% de (a) PANI-EB, (b) PANI-HCl, (c) MI-0,5-2, (d) MD-1,25-5 après différentes durées d'immersion dans une solution NaCl 3.5%. Les diagrammes d'impédance des films PVB pigmentés avec la polyaniline ont été modélisés avec le même circuit électrique équivalent que le film PVB non pigmenté.

La figure 5.23 présente l'évolution des modules $|Z|_{0.02\text{Hz}}$ à basse fréquence en fonction de temps d'immersion du film PVB sans polyaniline et des films PVB pigmentés avec 2% de PANI-EB, PANI-HCl, MD-1,25-5 et MI-0,5-2.

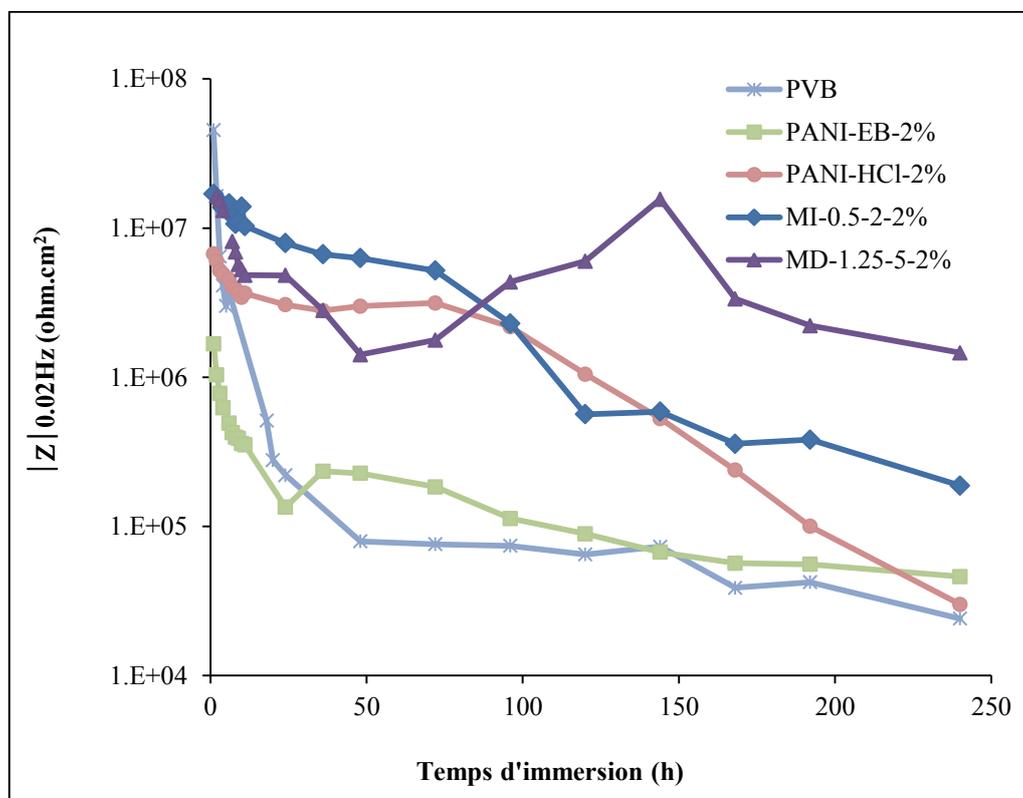


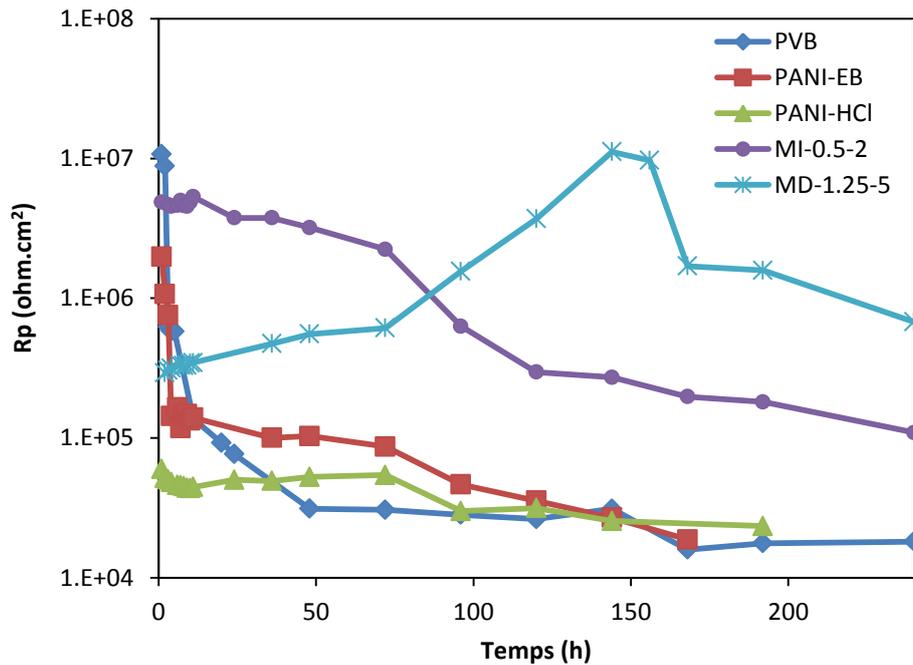
Figure 5.23- Evolution de $|Z|_{0.02\text{Hz}}$ en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5% pour des substrats en acier recouverts par un film PVB non pigmenté (a) ou pigmenté avec 2% de PANI-EB (b), PANI-HCl (c), MD-1,25-5(d) et MI-0,5-2 (e).

Parmi les différents pigments de polyaniline testés, on constate que la polyaniline sous forme émeraude base conduit à des valeurs de module d'impédance à basse fréquence proches du film PVB sans polyaniline. Cela traduit un degré de protection assez limité de la polyaniline émeraude base. Les valeurs de modules pour les films pigmentés avec la PANI dopée HCl et la PANI dopée DcPA, sont du même ordre de grandeur dans les 4 premiers jours d'immersion. Au-delà de 4 jours d'immersion, les films incorporant la polyaniline dopée DcPA présentent des modules plus élevés que les films incorporant la PANI dopée HCl. On note en particulier l'augmentation continue du module d'impédance entre 2 jours et 6 jours d'immersion dans le cas de la polyaniline MD-1.25-5. Le film pigmenté avec 2% de MD-1.25-5 présente après 10 jours d'immersion un écart de module de près de 2 décades avec le film PVB non pigmenté.

L'évolution de la résistance des pores des revêtements (R_p) en fonction de la durée d'immersion dans la solution NaCl 3.5 % est représentée à la Figure 5.24. R_p diminue en

général avec la durée d'immersion en raison de la pénétration de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [18]. Cette décroissance de R_p est le plus souvent rapide dans un premier temps puis plus lente pour les durées plus longues d'immersion. De telles évolutions de R_p ont été obtenues avec le film PVB non pigmenté et avec les films pigmentés avec la polyaniline non dopée ou dopée avec HCl. Par contre, les valeurs de R_p sont plus élevées avec les films pigmentés avec la polyaniline dopée DcPA. On note par ailleurs une augmentation importante de R_p , pour atteindre une valeur maximale de $1.1 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}^2$ après 6 jours d'immersion avec la PANI MD 1.25-5. Une augmentation de la valeur de R_p en cours d'immersion est en général associée à la formation d'une couche passivante de produits de corrosion à l'interface métal/polymère qui bloque les pores du revêtement et empêche le mouvement des ions [19], [20], [21]. Sathiyarayanan et al. ont observé un comportement similaire pour des revêtements époxy-PANI [22] et acrylique-PANI [23]. Le même phénomène a été également observé par Arefinia et al. [24].

(a)



(b)

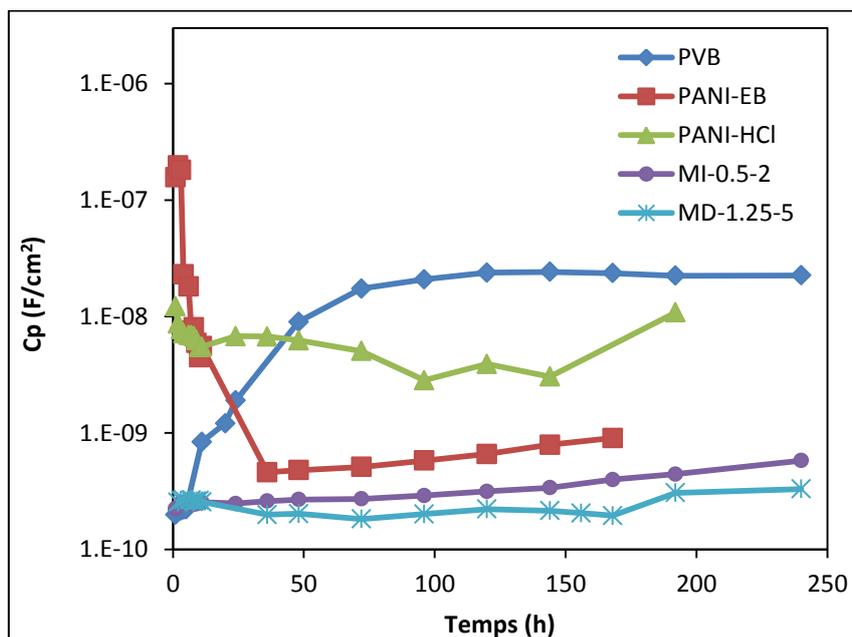


Figure 5.24- Résistance des pores, Rp (a) et capacité des revêtements, Cp (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3,5%.

La Figure 5.24 (b) illustre l'évolution de la capacité des revêtements, C_p , au cours de l'immersion dans la solution NaCl 3.5%. Nous avons vu précédemment que l'absorption d'eau dans le film non dégradé se produisait en quelques heures (entre 1h et 5 h) dans le milieu NaCl 3.5 %. Ces données nous ont permis de comparer les propriétés barrière intrinsèques des différents revêtements testés. Les résultats présentés Figure 5.24 (b) concernent des temps d'immersion plus longs. Dans ce cas, une augmentation de la capacité au cours du temps est en général associée à la détérioration du revêtement : les processus de corrosion amorcés à la surface du métal génèrent des espèces ioniques qui augmentent la solubilité du revêtement dans l'eau ainsi que le gonflement du film [10]. Ces processus de corrosion peuvent provoquer également un décollement du film [25] qui augmente la pénétration de l'électrolyte. Cette augmentation de capacité lors des 50 premières heures d'immersion est observée pour le film PVB non pigmenté. Cela traduit une détérioration des propriétés de protection du film. On constate que la capacité des films PVB pigmentés avec PANI HCl et PANI EB diminue dans les premiers instants puis tend à se stabiliser. Akbarinezhad et al. ont également observé une diminution de la capacité dans des films époxy pigmentés avec de la polyaniline EB mais sans donner d'explication à cette évolution [26]. Enfin, les capacités des films PVB pigmentés avec la polyaniline dopée DcPA évoluent peu pendant toute la durée d'immersion et les valeurs de capacité sont inférieures aux valeurs de capacité des autres films.

Ces résultats suggèrent que les films pigmentés avec la PANI dopée DcPA sont peu dégradés et offrent un degré de protection supérieur par rapport aux autres films testés.

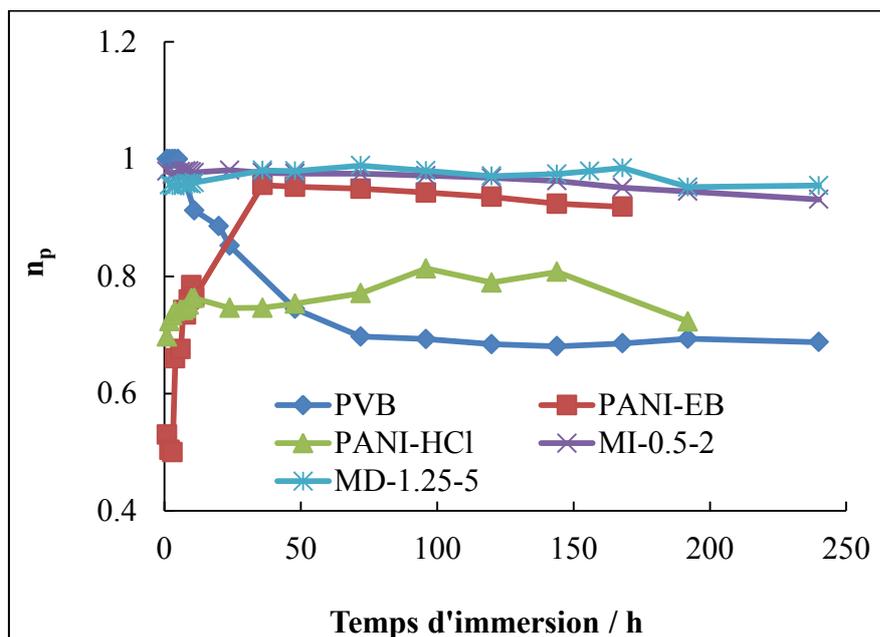
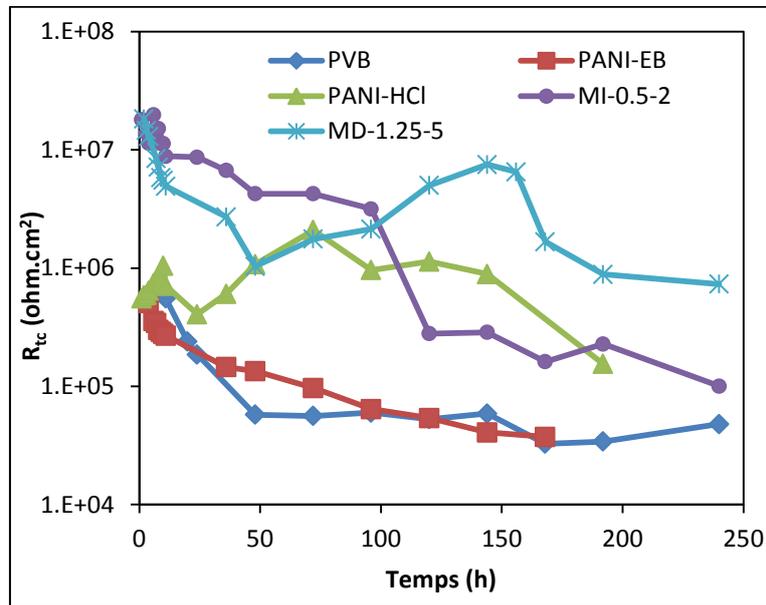


Figure 5.25- Evolution de l'exposant n de l'élément de phase constante CPE_p

Les valeurs de l'exposant n de l'élément de phase constante CPE_p des films PVB non pigmentés diminuent dans les 50 premières heures d'immersion de 1 à 0.7 (Figure 5.25). Le PVB s'écarte donc progressivement d'un comportement de capacité idéal. Cette diminution de la valeur de n indique la détérioration du revêtement qui se traduit par une augmentation de son hétérogénéité (porosité, rugosité). Les valeurs de n pour les films pigmentés avec la PANI dopée DcPA sont proches de 1 pendant toute la durée du test. Le comportement de ces revêtements se rapproche donc d'une capacité pure. Les valeurs de n du film pigmenté avec la PANI-EB augmentent de 0.5 à 0.96 puis se stabilisent à des valeurs proches de 1. Des valeurs de n de l'ordre de 0.5 dans les premiers instants d'immersion suggèrent que des phénomènes de diffusion d'ions interviennent dans la gamme des haute et moyenne fréquences balayées (10⁵ Hz - 1Hz). Au-delà de 50 h d'immersion, le revêtement se comporte comme un diélectrique idéal (capacité pure).

L'évolution des valeurs de la résistance de transfert de charges (R_{tc}) et de la capacité de double couche (C_{dc}) au cours de l'immersion en milieu NaCl 3.5% est présentée dans la Figure 5.26.

(a)



(b)

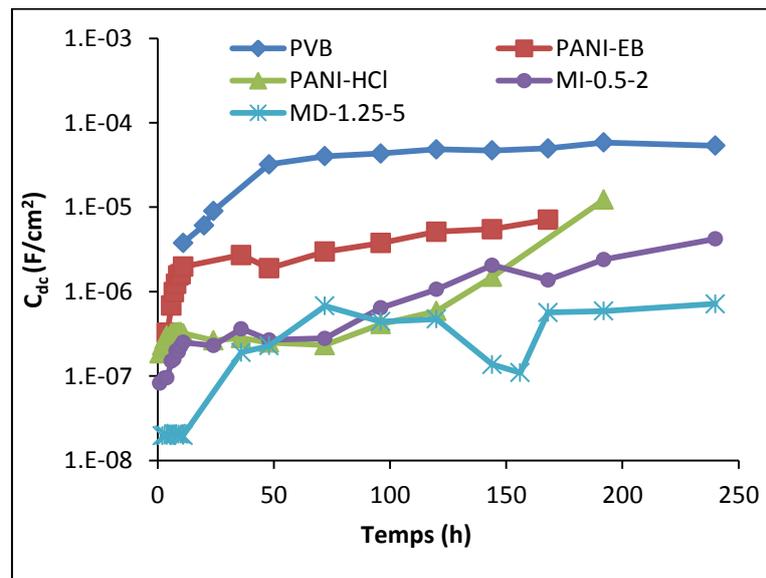


Figure 5.26- Résistance de transfert de charge (R_{tc}) (a) et capacité de double couche, C_{dc} (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3,5% pour les films PVB non pigmentés et pour les films PVB pigmentés avec 2% de PANI

Les valeurs de R_{tc} et de C_{dc} sont directement reliées à l'aire délaminiée ou plus précisément à l'aire électroactive. Les résultats de la figure 5.26 indiquent le même type d'évolution pour R_{tc} que pour R_c . La diminution de R_{tc} et l'augmentation de C_{dc} observées pour le film PVB non pigmenté traduisent l'augmentation de l'aire délaminiée et donc de

l'aire électroactive lors de l'immersion dans le milieu corrosif. Les valeurs de R_{tc} obtenues avec le film pigmenté avec la PANI non dopée sont proches de celles obtenues avec le film non pigmenté. La PANI EB semble donc pas avoir la capacité à diminuer l'aire électroactive que ce soit en diminuant l'aire délaminée et / ou en facilitant la passivation du métal. Pour le film pigmenté avec la PANI dopée HCl, on note une augmentation des valeurs de R_{tc} entre le 1^{er} et le 3^{ème} jour d'immersion. Cette augmentation de R_{tc} pourrait être due à une passivation de zones actives du métal, ce qui suggère une protection anodique de la PANI dopée HCl. Par contre, la couche passive a une stabilité limitée car on observe une forte augmentation de C_{dc} ainsi qu'une diminution de R_{tc} au-delà de 5 jours d'immersion. Les films pigmentés avec la PANI dopée DcPA présentent les valeurs de R_{tc} et C_{dc} respectivement les plus élevées et les plus faibles de l'ensemble des films étudiés. En particulier, on observe une augmentation de R_{tc} entre 2 et 6 jours d'immersion pour le film pigmenté avec ED 1.25-5. Contrairement au film PVB-PANI-HCl, les valeurs de R_{tc} restent élevées pendant toute la durée d'immersion, ce qui traduit la stabilité de la couche passive formée en présence de PANI MD-1.25-5.

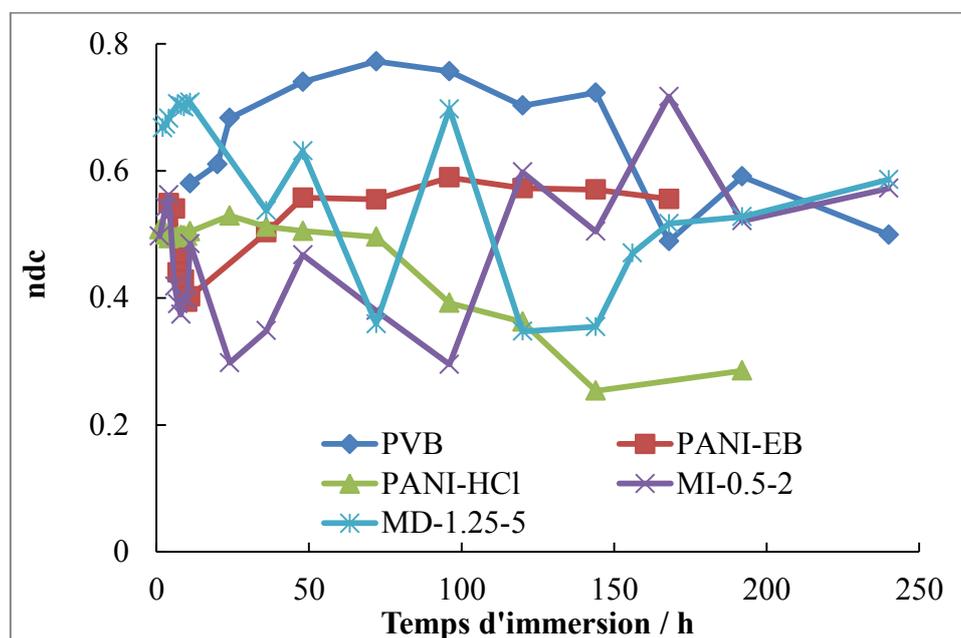


Figure 5.27- Évolution de l'exposant n de l'élément de phase constante CPE_{dc}

Les valeurs de l'exposant n de l'élément de phase constante CPE_{dc} (Figure 5.27) sont nettement inférieures à 1 dans tous les cas : cela traduit le caractère très hétérogène de l'interface métal-revêtement.

5.4.2.3. Vitesse de formation de sels solubles

La Figure 5.28 présente la concentration en fer dissous dans le milieu corrosif après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% pour les différents films étudiés. L'incorporation de polyaniline dans le PVB diminue dans tous les cas la quantité de sels de fer solubles relargués dans le milieu corrosif. On constate que la polyaniline dopée DcPA conduit à un degré d'inhibition de la corrosion plus élevé que la polyaniline dopée HCl ou que la polyaniline non dopée.

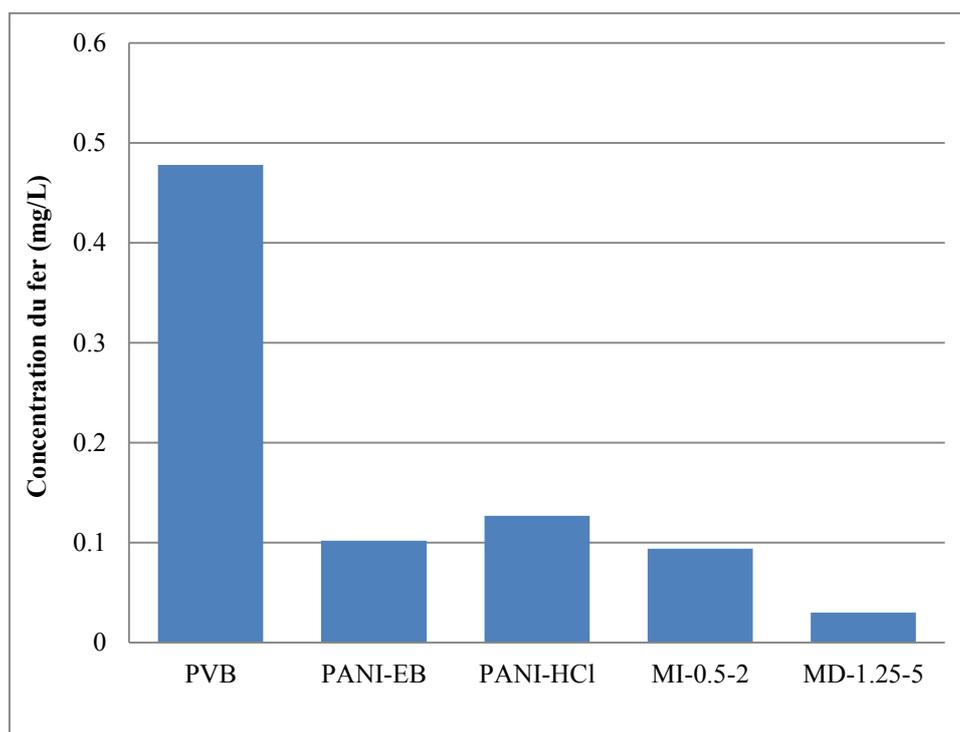


Figure 5.28- Concentration en fer soluble après 10 jours d'immersion dans la solution NaCl 3.5% des films PVB sans et avec 2% de polyaniline.

5.4.2.4. Observations visuelles

Les observations visuelles des échantillons revêtus après différentes durées d'immersion dans NaCl 3.5% (Figure 5.29) confirment que les films à base de polyaniline dopée DcPA sont plus protecteurs que les autres films testés. Les observations visuelles indiquent également que les films à base de PANI dopée HCl ne présentent aucun signe de corrosion après 4 jours d'immersion mais au-delà de 4 jours, on observe une corrosion très rapide qui traduit sans doute une destruction de la couche passive à l'interface métal-revêtement. Le revêtement à base de PANI dopée DcPA, MD-1.25-5 présente des traces de rouille après 24 h d'immersion dans le milieu corrosif. Par contre, au-delà de 24h, aucun signe de corrosion supplémentaire n'est

détecté. La couche passivante formée dans ce cas apparaît donc beaucoup plus stable qu'avec la polyaniline dopée HCl. Les observations visuelles confirment donc les résultats de SIE.

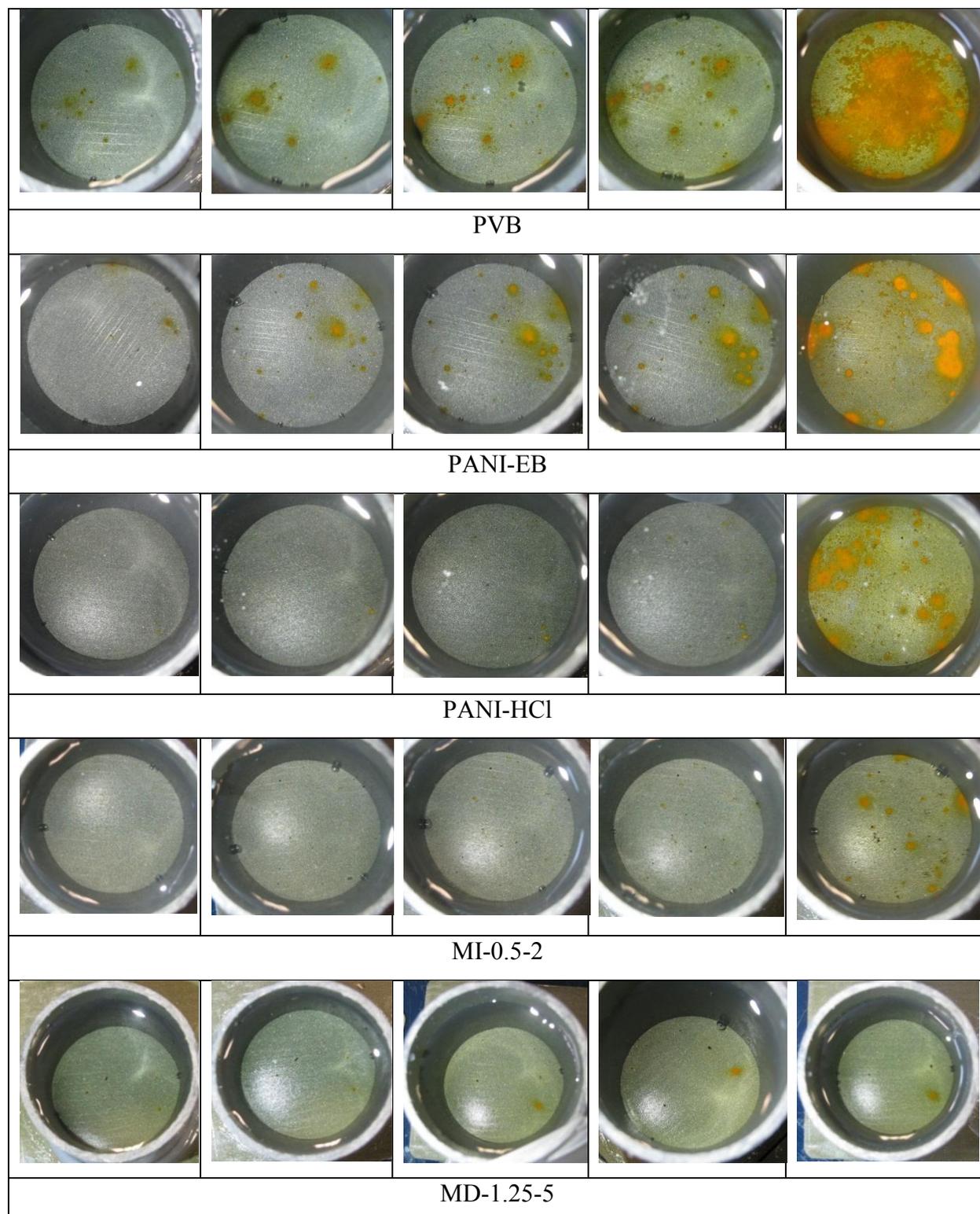


Figure 5.29- Observations visuelles des films PVB avec et sans PANI après 24, 48, 72, 96 heures et 10 jours d'immersion dans une solution NaCl 3.5%.

5.5. Mécanisme de protection anticorrosion de la PANI dopée DcPA

Effet barrière

Contrairement à la polyaniline dopée HCl, la polyaniline dopée DcPA permet d'améliorer les propriétés barrière du revêtement PVB. Cet effet est associé au caractère hydrophobe de la longue chaîne hydrocarbonée du dopant DcPA. Cet effet est cependant mineur et n'explique pas la tenue à long terme des revêtements dans le milieu corrosif.

Protection active

Le mécanisme prépondérant pour expliquer l'efficacité de la polyaniline à protéger un métal est basé sur une protection anodique, à savoir la formation d'une couche passivante stable à la surface du métal par oxydation du métal par la forme émeraude de la polyaniline. Dans cette étude, nous avons montré que la polyaniline dopée DcPA apportait un degré de protection supérieur à de la polyaniline non dopée ou dopée HCl. Le dopant DcPA pourrait donc avoir un rôle actif dans la protection du métal. Nous avons effectué des analyses en spectrométrie IRTF (Figure 5.30) dans la zone scarifiée après vieillissement au BS. Le Tableau 5.5 regroupe les bandes principales des produits de corrosion identifiées en spectrométrie IRTF. Ces analyses montrent que l'oxyde formé dans le cas du film PVB non pigmenté est principalement de la lépidocrocite (γ -FeOOH). Dans le cas des films pigmentés avec la polyaniline dopée DcPA, la nature des oxydes change et on constate la formation de maghémite, γ -Fe₂O₃, et de magnétite, Fe₃O₄. La présence de ces oxydes a été mise en évidence par l'apparition des bandes d'absorption à 655 et 566 cm⁻¹ [27], [28]. Ces résultats suggèrent que la PANI dopée DcPA exerce une protection anodique analogue à l'action des ions chromates. Ce mode d'action se caractérise notamment par un déplacement anodique du potentiel de corrosion dans la région de potentiels du métal passivé. La figure 5.31 montre la variation du potentiel de corrosion dans une solution à 3,5% de NaCl pour les films à base de PANI-DcPA comparée au film PVB non pigmenté. Les résultats obtenus indiquent que les potentiels de corrosion des films à base de PANI-DcPA sont moins négatifs que ceux du film PVB sans PANI. Ce déplacement anodique des potentiels de corrosion est en accord avec une protection anodique du fer par la PANI [29], [30].

D'autre part, la présence de phosphore dans la zone scarifiée a pu être mise en évidence par analyse EDS (Figure 5.32). Par conséquent, le dopant DcPA est libéré pendant l'exposition à l'environnement agressif. L'apparition sur le spectre IRTF de la zone scarifiée d'une bande d'absorption vers 1102 cm⁻¹, attribuée à la vibration P-O-Fe, suggère la formation de sels insoluble Fe-décylphosphonate (figure 5.30) [31], [32].

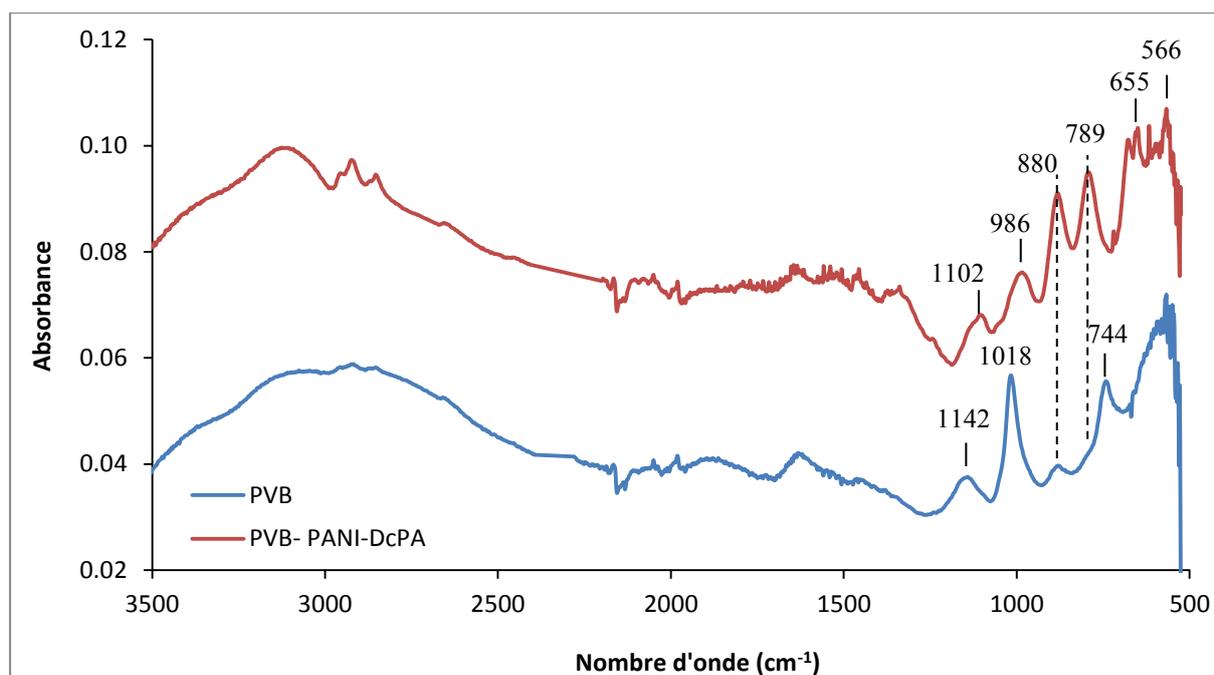


Figure 5.30- Spectre IRTF de la zone scarifiée après exposition au BS pendant 360 h

Tableau 5.5- Bandes d'absorption IRTF des produits de corrosion de la zone scarifiée

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignement	Ref.
1142	Lepidocrocite (γ -FeOOH)	[33]
1102	P-O-Fe	[31], [32]
1018	Lepidocrocite (γ -FeOOH), vibration dans le plan	[27], [28]
986	ν (P-O)	[34]
880	Goéthite (α -FeOOH)	[28]
789	γ (OH), Goéthite (α -FeOOH)	[35]
744	Lepidocrocite (γ -FeOOH), vibration hors du plan	[28]
655	Maghémite (γ -Fe ₂ O ₃)	[27], [28]
566	Magnétite (Fe ₃ O ₄)	[27], [28]

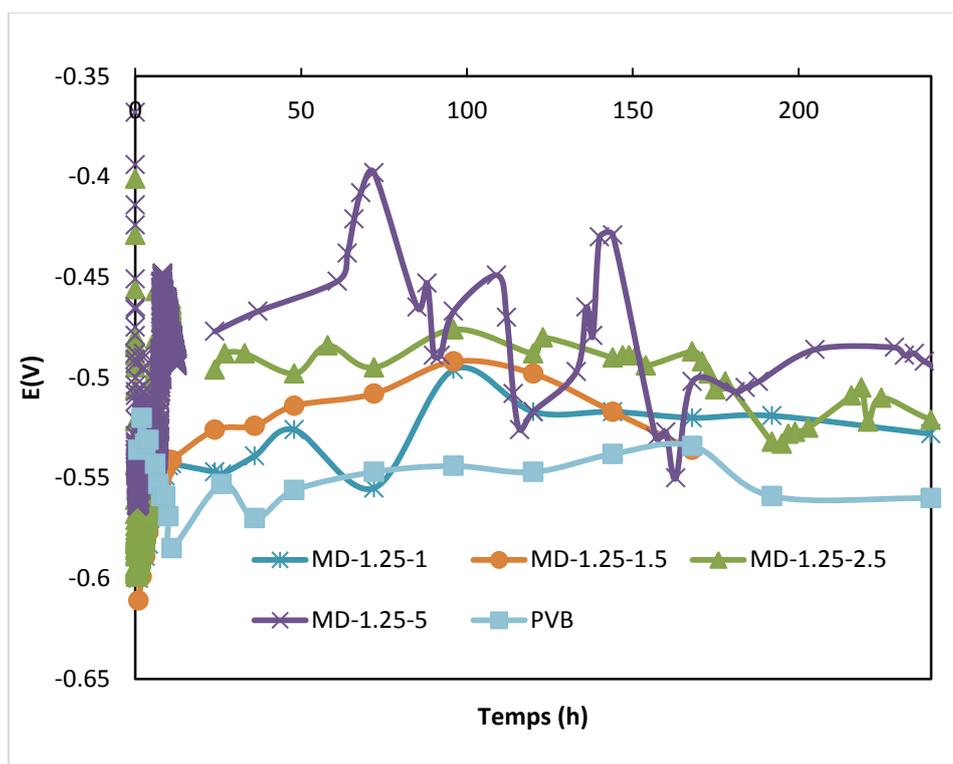


Figure 5.31- Potentiel de corrosion en fonction de temps dans la solution NaCl 3.5% pour l'acier revêtu

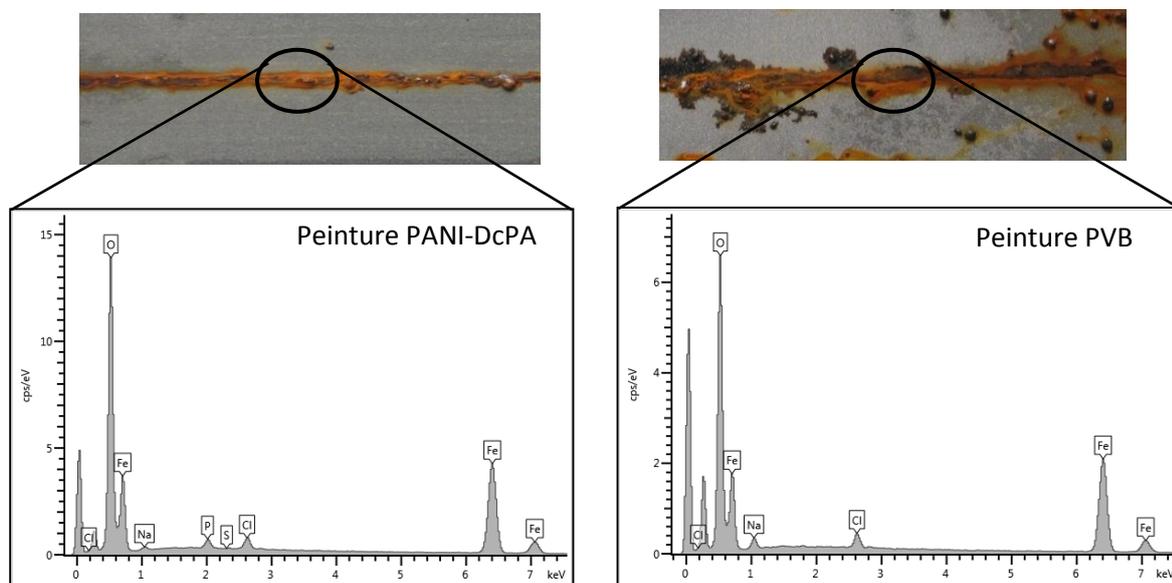


Figure 5.32- Analyses EDS effectuées dans la zone scarifiée du film PVB et du film PVB pigmenté avec MD-1.25-5 après un vieillissement de 360 H au BS

Le dopant DcPA peut être relargué par dédopage de la PANI ES en PANI EB et/ou par réduction de la PANI ES en leucoéméraldine, cette dernière réaction étant associée au mécanisme de protection anodique de la polyaniline. Le changement de coloration du vert au bleu autour de la zone scarifiée confirme bien le dédopage de la PANI ES en PANI EB. Le changement de nature des oxydes formés dans les films à base de PANI DcPA suggère que le

mécanisme de protection anodique de la polyaniline intervient également dans le mécanisme de protection. Le DcPA relargué forme des sels insolubles avec le fer tels que ceux rapportés auparavant lors du traitement d'acier au carbone avec l'acide laurylphosphonique ou le phosphonate d'éthylauryle [32]. Ces sels contribuent à la protection en colmatant les défauts et en bloquant l'accès du métal aux espèces agressives (eau, chlorures, oxygène...).

5.6. Conclusion

Nous avons montré que la polyaniline dopée avec l'acide décylphosphonique, incorporée comme pigment à une matrice organique de type polyvinylbutyral permettait d'augmenter l'efficacité de protection de l'acier en milieu neutre chloruré. Le Schéma ci – dessous illustre le mécanisme de protection extrait des mesures électrochimiques et de l'analyse par spectrométrie IRTF et analyse EDS des produits formés à la surface des défauts du film. Le DcPA contribue à renforcer l'efficacité de la protection par son caractère hydrophobe et en formant des complexes de fer insoluble à la surface des défauts.

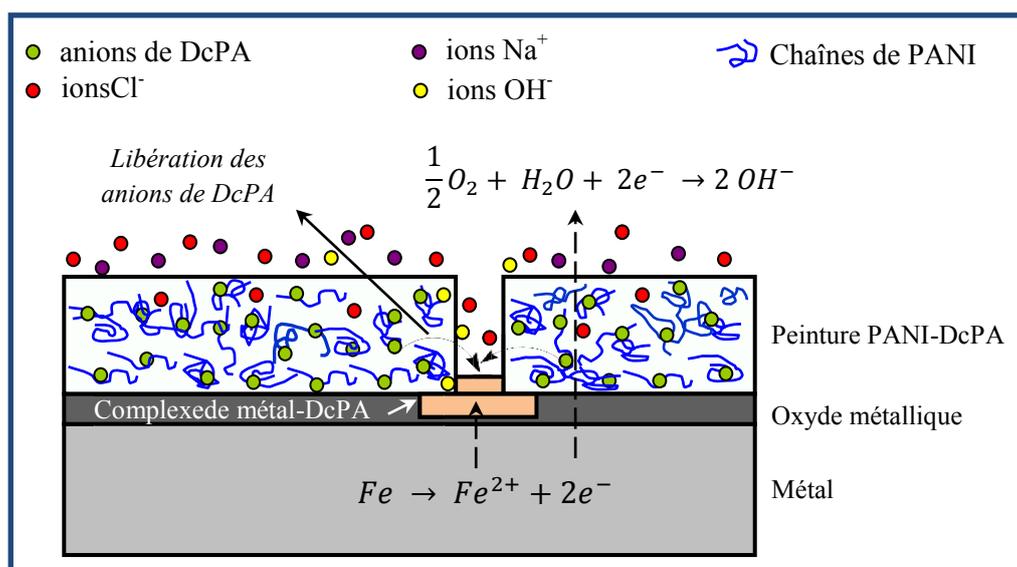


Schéma 5.1- Mécanisme anticorrosion des films à base de PANI dopée DcPA

5.7. Références

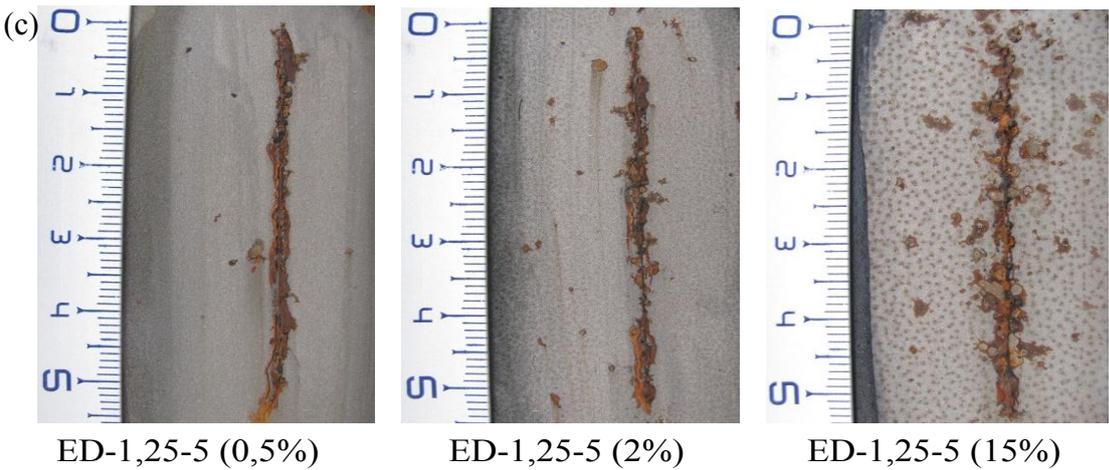
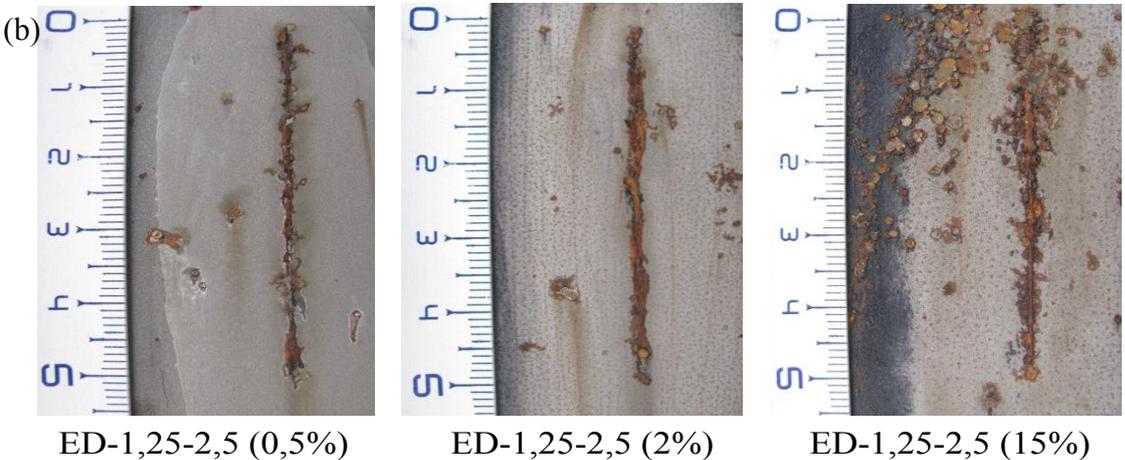
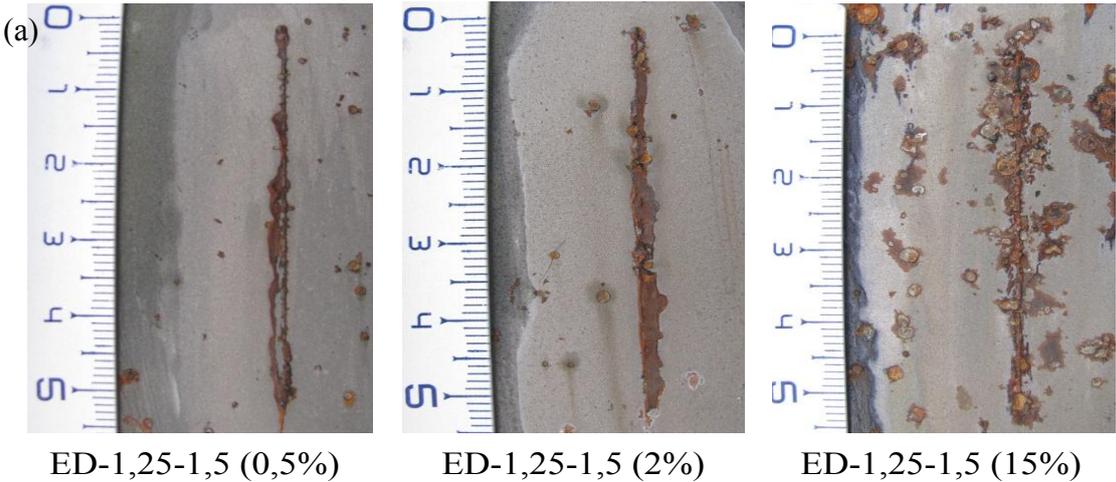
- [1] B. N. Grgur, M. M. Gvozdenović, V. B. Mišković-Stanković, and Z. Kačarević-Popović, “Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 56, no. 2–3, pp. 214–219, Jul. 2006.
- [2] A. Sakhri, “Synthèse et étude de revêtements à propriétés anticorrosives,” Université des Sciences & de la Technologie Houari Boumediene, 2011.
- [3] A. Mostafaei and F. Nasirpouri, “Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 1, pp. 146–159, Jan. 2014.
- [4] A. S. Castela and A. M. Simões, “An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1631–1646, Aug. 2003.
- [5] C. Moreno, S. Hernández, J. . Santana, J. González-Guzmán, R. . Souto, and S. González, “Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, pp. 8444–8457, Sep. 2012.
- [6] V. N. Nguyen, F. X. Perrin, and J. L. Vernet, “Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol–gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 397–412, Feb. 2005.
- [7] J. J. Suay, M. T. Rodríguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio, and J. J. Saura, “The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 2, pp. 121–129, Mar. 2003.
- [8] C. Le Pen, C. Lacabanne, and N. Pébère, “Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 2, pp. 77–83, Mar. 2003.
- [9] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, “Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake,” *J. Appl. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 62–72, 1954.
- [10] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, Aug. 1995.

- [11] A. Sakhri, F. X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric, and A. Benaboura, "Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 901–909, Mar. 2010.
- [12] J. . Park, G. . Lee, A. Nishikata, and T. Tsuru, "Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigment," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 1087–1095, May 2002.
- [13] A. Shi, S. Koka, and J. Ullett, "Performance evaluation on the weathering resistance of two USAF coating systems (standard 85285 topcoat versus fluorinated APC topcoat) via electrochemical impedance spectroscopy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 52, no. 3, pp. 196–209, Mar. 2005.
- [14] A. Adhikari, P. Claesson, J. Pan, C. Leygraf, A. Dédinaité, and E. Blomberg, "Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 12, pp. 4239–4247, May 2008.
- [15] T. V. Shishkanova, I. Sapurina, J. Stejskal, V. Kral, and R. Volf, "Ion-selective electrodes: polyaniline modification and anion recognition," *Anal. Chim. Acta*, vol. 553, no. 1–2, pp. 160–168, Nov. 2005.
- [16] T. P. McAndrew, S. A. Miller, A. G. Gilicinski, and L. M. Robeson, "Polyaniline in Corrosion-Resistant Coatings," in *Organic Coatings for Corrosion Control*, vol. 689, G. P. Bierwagen, Ed. Washington, DC: American Chemical Society, 1998, pp. 396–408.
- [17] C. H. Hsu and F. Mansfeld, "Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance," *Corrosion*, vol. 57, no. 9, pp. 747–748, Sep. 2001.
- [18] V. B. Mišković-Stanković, D. M. Dražić, and Z. Kačarević-Popović, "The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 9, pp. 1513–1523, Sep. 1996.
- [19] R. Mafi, S. M. Mirabedini, R. Naderi, and M. M. Attar, "Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3280–3286, Dec. 2008.
- [20] A. F. Baldissera, D. B. Freitas, and C. A. Ferreira, "Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent," *Mater. Corros.*, vol. 61, no. 9, pp. 790–801, 2010.

- [21] S. de Souza, "Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7574–7581, May 2007.
- [22] K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. S. Azim, and G. Venkatachari, "Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment," *Prog. Org. Coat.*, vol. 59, no. 2, pp. 160–167, May 2007.
- [23] S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, and G. Venkatachari, "Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions," *Prog. Org. Coat.*, vol. 55, no. 1, pp. 5–10, Jan. 2006.
- [24] R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, and J. Neshati, "Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system," *Prog. Org. Coat.*, vol. 75, no. 4, pp. 502–508, Dec. 2012.
- [25] G. Gupta, N. Birbilis, A. B. Cook, and A. S. Khanna, "Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3," *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 256–267, Feb. 2013.
- [26] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, and H. R. Faridi, "Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 361–364, Mar. 2009.
- [27] T. Schauer, A. Joos, L. Dulog, and C. . Eisenbach, "Protection of iron against corrosion with polyaniline primers," *Prog. Org. Coat.*, vol. 33, no. 1, pp. 20–27, Jan. 1998.
- [28] H. Namduri and S. Nasrazadani, "Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 2493–2497, Sep. 2008.
- [29] W.-K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling, "Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline," *Synth. Met.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 2163–2166, Apr. 1995.
- [30] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, and S. Yläsaari, "Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties," *Synth. Met.*, vol. 85, no. 1–3, pp. 1333–1334, Mar. 1997.
- [31] Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy, and T. Bouissou, "A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association," *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1823–1837, Nov. 1995.

- [32] X. H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, and Y. Hervaud, "A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 10–11, pp. 1925–1934, Oct. 1997.
- [33] H. Antony, L. Legrand, L. Maréchal, S. Perrin, P. Dillmann, and A. Chaussé, "Study of lepidocrocite γ -FeOOH electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °C," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 745–753, Nov. 2005.
- [34] D. Boczula, A. Cały, D. Dobrzyńska, J. Janczak, and J. Zoń, "Structural and vibrational characteristics of amphiphilic phosphonate salts," *J. Mol. Struct.*, vol. 1007, pp. 220–226, Jan. 2012.
- [35] S. Krehula, S. Popović, and S. Musić, "Synthesis of acicular α -FeOOH particles at a very high pH," *Mater. Lett.*, vol. 54, no. 2–3, pp. 108–113, May 2002.

5.8. Annexe



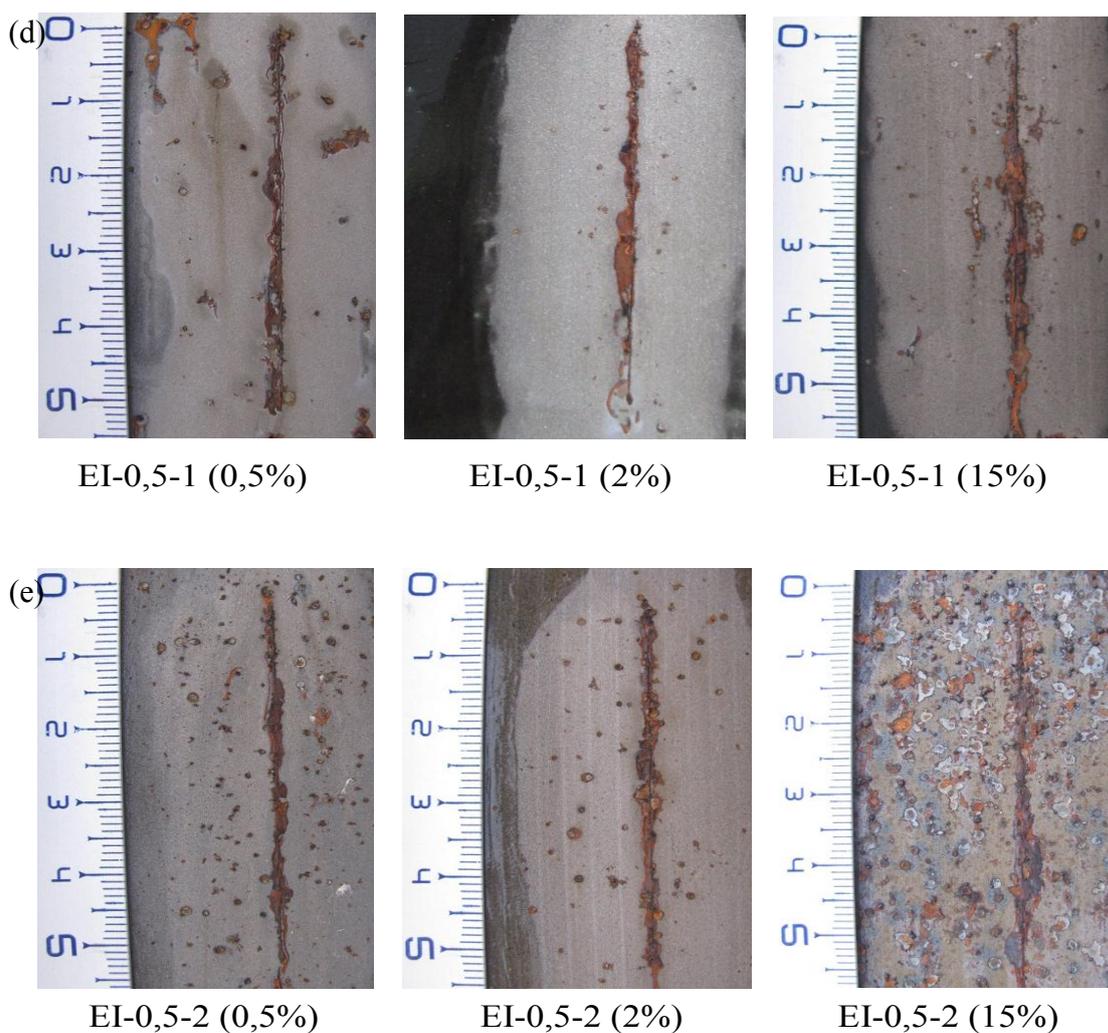


Figure 5.33- Photos des zones scarifiées après 360 heures d'exposition au BS et après décapage du liant PVB pour les films PVB avec (a) MD-1,25-1,5, (b) MD-1,25-2,5, (c) MD-1,25-5, (d) MI-0,5-1, (e) MI-0,5-2.

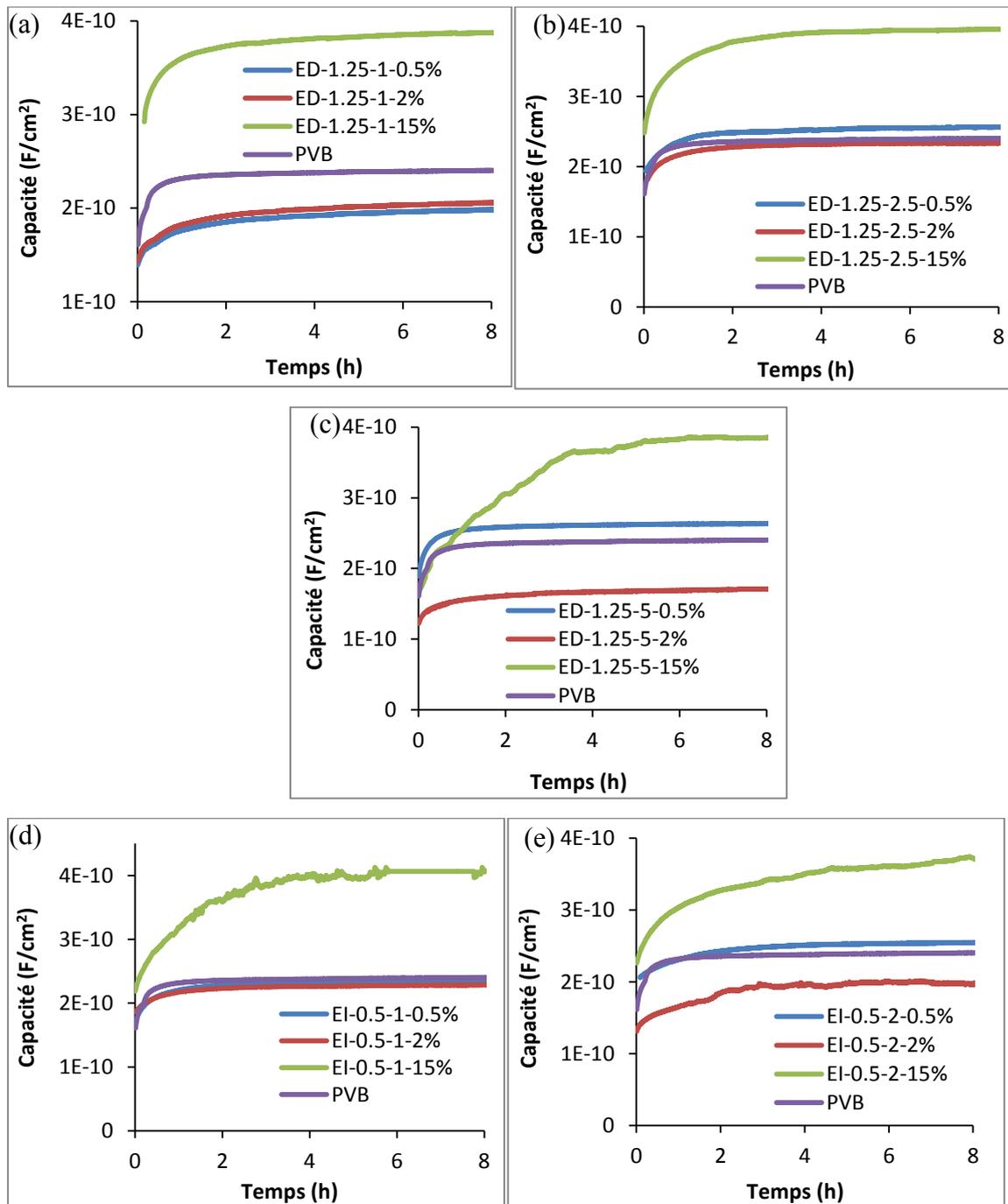


Figure 5.34- Evolution de la capacité des films PVB pigmentés avec 2% de (a) MD-1,25-1, (b) MD-1,25-2,5, (c) MD-1,25-5, (d) MI-0,5-1 et (e) MI-0,5-2 lors de l'immersion dans une solution 3,5% de NaCl.

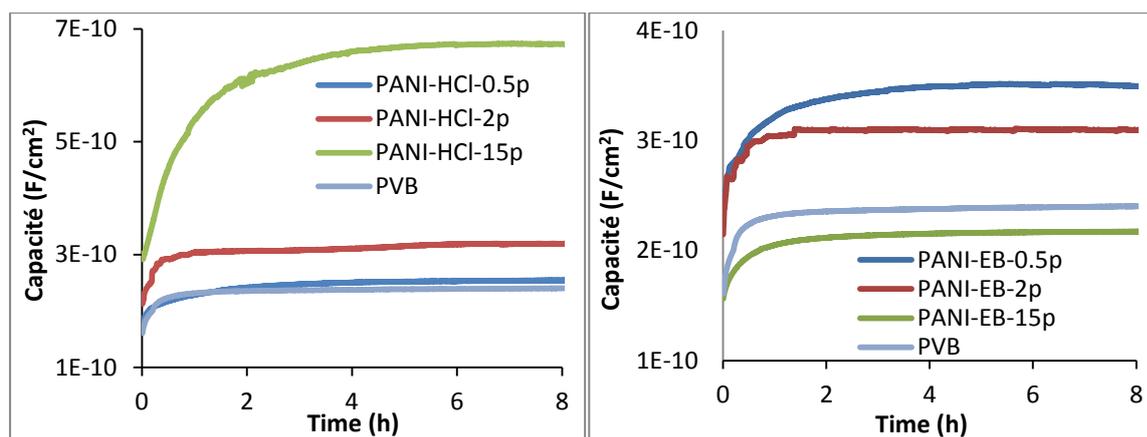


Figure 5.35- Evolution de la capacité films PVB pigmentés avec PANI-HCl (a) et avec PANI-EB (b).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail était de synthétiser la polyaniline dopée par l'acide décylphosphonique (DcPA). Dans les méthodes de synthèse adoptées, le DcPA joue le rôle de tensioactif pendant la polymérisation. La polyaniline dopée DcPA a été préparée en milieu micellaire eau-DcPA et dans des micelles inverse eau-DcPA- n-heptane : chloroforme (2 : 1 v : v).

La synthèse de dispersions de polyaniline en milieu micellaire eau : DcPA a été étudiée de façon détaillée dans le chapitre 3. Nous avons en particulier étudié l'influence du rapport DcPA/aniline et du rapport oxydant/aniline sur la stabilité du milieu réactionnel et sur les propriétés de la polyaniline obtenue. Des dispersions constituées de particules de polyaniline sous forme émeraude sel de 270 à 380 nm de diamètre ont été préparées. Ces dispersions sont stables et aucun précipité n'est observé plus d'un an après leur préparation. La vitesse de polymérisation dans le système micellaire de DcPA est beaucoup plus lente que la polymérisation de l'aniline dans l'eau en l'absence de tensioactif. Des mesures de potentiel zêta à différents pHs ont montré que la forme émeraude sel de la polyaniline était stable sur une plage de pH plus large que la polyaniline dopée HCl. Le rendement de polymérisation et la conductivité dépendent du ratio molaire APS/aniline. Le rendement et la conductivité les plus élevés sont obtenus dans les conditions stoechiométriques (rapport molaire APS/aniline = 1.25). En présence d'un excès d'oxydant, le rendement chute, en raison d'une suroxydation des chaînes de PANI et la formation préférentielle d'oligomères éliminés lors de l'étape de filtration. Les analyses ATG ont montré que la polyaniline dopée DcPA présentait une stabilité thermique dans l'air nettement supérieure à la polyaniline dopée HCl. La conductivité électrique maximale a été obtenue avec un ratio DcPA/Aniline dans le milieu de polymérisation de 2.5. Une concentration supérieure en DcPA (DcPA/Aniline =5) conduit à un excès de DcPA dans la structure de la PANI dopée DcPA, qui s'accompagne d'une diminution de la conductivité électrique du produit final. La conductivité électrique maximale obtenue est de 3.6 S.cm^{-1} . Cette valeur de conductivité est plus élevée de 4 ordres de grandeur comparée à la conductivité électrique de PANI dopée DcPA préparée par post-traitement de la PANI EB avec une solution de DcPA ($2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).

La synthèse de dispersions de polyaniline en milieu micellaire inverse a été étudiée dans le chapitre 4. De même que pour le chapitre 3, nous avons étudié l'influence du rapport DcPA/aniline et du rapport oxydant/aniline sur la stabilité du milieu réactionnel et les propriétés de la polyaniline obtenue. Contrairement au système aqueux micellaire, la vitesse

de réaction du système micellaire inverse augmente lorsque la concentration en DcPA dans le milieu réactionnel diminue. Ce résultat est selon nous relié à des différences de compacité de la couronne hydrophobe des micelles inverse, qui impactent la diffusion de l'aniline au cœur des gouttelettes d'eau, le lieu préférentiel de la polymérisation. Différentes morphologies de polyaniline ont été obtenues selon les conditions de synthèse et en particulier selon le rapport $Y = \text{DcPA} : \text{aniline}$: nanosphères et nanofeuillets pour $Y=1$, nanotubes et nanofeuillets pour $Y=1.5$, et association des nanotubes en fagots pour $Y=2$. Les morphologies citées sont cependant associées à d'autres morphologies pour chaque condition de synthèse, ce qui traduit la complexité des mécanismes mis en jeu dans la formation de ces structures supramoléculaires. Les conditions optimales de synthèse en terme d'homogénéité du milieu réactionnel, de masse molaire de la polyaniline, de cristallinité, de conductivité, de solubilité et de stabilité thermique ont été déterminées : elles correspondent à l'utilisation d'un excès de DcPA et à une quantité sous-stoechiométrique d'oxydant. La valeur maximale de conductivité électrique, 0.19 S/cm^{-1} , est inférieure à la conductivité de polyaniline préparée en milieu micellaire eau- DcPA mais reste largement supérieure à la conductivité électrique de la PANI dopée DcPA préparée par post-traitement de la PANI EB avec une solution de DcPA ($2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$).

La capacité de la polyaniline dopée DcPA à protéger les métaux contre la corrosion des métaux en milieu neutre chloruré a été étudiée dans le Chapitre 5. La polyaniline a été incorporée sous forme de poudre comme pigment dans un liant polymère polyvinyl butyral (PVB). Dans le cas de la polyaniline préparée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA, la dispersion de polyaniline a été directement appliquée après dialyse sur un substrat acier en couche mince, puis revêtue d'une couche de finition polyvinyl butyral (PVB). Deux milieux corrosifs ont été testés : une exposition au brouillard salin et une immersion en solution aqueuse NaCl 3.5%. Lorsque la polyaniline est incorporée comme pigment du PVB, nous avons montré que le taux optimal de PANI est de 0.5 à 2% et qu'un taux excessif de PANI conduit à des propriétés de protection inférieures. D'autre part, à partir de mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique, nous avons mis en évidence que l'efficacité de la protection de la polyaniline dopée DcPA augmentait avec le taux de dopant DcPA du polymère. Ces résultats suggèrent un rôle actif du DcPA dans le mécanisme de protection. Ce rôle actif du DcPA a été démontré par analyse de la surface métallique après exposition qui a révélé la présence de sels de phosphonates de fer insoluble. L'implication du DcPA est confirmée par le fait que l'efficacité de la protection apportée par la polyaniline dopée DcPA est supérieure à la polyaniline non dopée ou à la polyaniline dopée HCl.

Par la suite, il serait intéressant d'étudier l'influence de la morphologie de la polyaniline (nanosphères, nanotubes, nanofibres, nanofeuillets ou autres) sur les propriétés de protection. En effet la taille des objets PANI-DcPA élaborés dans cette thèse (submicroniques mais >100 nm) ne se trouve pas strictement dans le domaine nanométrique et plusieurs morphologies sont combinées pour une condition de synthèse définie. La taille nanométrique de la polyaniline peut en effet permettre d'augmenter la surface électrochimiquement active et permettre d'augmenter l'efficacité de la protection anticorrosion en utilisant des taux faible de polyaniline.

Résumé

Dans cette étude nous avons étudié la polymérisation de l'aniline en milieu aqueux micellaire eau-acide décylphosphonique (DcPA) ainsi qu'en milieu micellaire inverse acide décylphosphonique/eau/n-heptane : chloroforme (2 :1 v/v). Contrairement au système aqueux micellaire, la vitesse de polymérisation dans le système micellaire inverse augmente lorsque la concentration en DcPA dans le milieu réactionnel diminue. Ce résultat a été attribué à des différences de compacité de la couronne hydrophobe des micelles inverse, qui impactent la diffusion de l'aniline au cœur des gouttelettes d'eau, le lieu préférentiel de la polymérisation. La conductivité électrique maximale obtenue est de 3.6 S.cm^{-1} . Cette valeur de conductivité est plus élevée de 4 ordres de grandeur comparée à la conductivité électrique de PANI dopée DcPA préparée par post-traitement de la PANI EB avec une solution de DcPA ($2.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont révélé une structure lamellaire de la polyaniline préparée en milieu micellaire eau-DcPA dans laquelle les chaînes de polyaniline sont séparées par les longues chaînes alkyle du DcPA. Cette organisation diminue les interactions interchaînes de la polyaniline et contribue à l'augmentation de la solubilité en milieu organique de la polyaniline.

La polyaniline dopée DcPA a été incorporée comme pigment dans un liant polymère polyvinyl butyral (PVB), puis appliqué sur un acier à faible teneur en carbone. Dans le cas de la polyaniline préparée dans le milieu aqueux micellaire de DcPA, la dispersion de polyaniline a été également appliquée après dialyse sur acier en couche mince, puis revêtue d'une couche de finition PVB. Les films PVB-PANI ont été exposés à des environnements neutres chlorurés (brouillard salin et milieu NaCl 3.5%). A partir de mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique, nous avons montré que l'efficacité de la protection anticorrosion de la polyaniline dopée DcPA augmentait avec le taux de dopant DcPA du polymère. Ces résultats suggèrent un rôle actif du DcPA dans le mécanisme de protection. Ce rôle actif du DcPA a été confirmé par analyse de la surface métallique après exposition qui a révélé la présence de sels de phosphonates de fer insoluble. La protection anticorrosion apportée par polyaniline dopée DcPA apparaît supérieure à la polyaniline non dopée ainsi qu'à la polyaniline dopée HCl.