

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

Option : Génie des polymères

Par

**M<sup>elle</sup> DJETOUI ZOHRA**

Thème :

**CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES DE LA DEGRADATION THERMIQUE  
DU POLY (N-VINYLCARBAZOLE), PNVK MODIFIE PAR DES METHODES  
NUMERIQUES DIFFERENTIELLES ET INTEGRALES**

Soutenu le :31/10/ 2007

Devant le jury :

Président	Dr. M. BOUNEKHEL	M. C.	UFA.SETIF
Rapporteur	Dr. B. BOUZERAFA	M. C.	UFA.SETIF
Examineurs	Dr. M. T. BENANIBA	M. C.	UFA.SETIF
	Dr. A. MERZOUKI	M. C.	UFA.SETIF

## REMERCEMENTS

Je commence à remercier Dieu, le grand puissant, pour m'avoir laissé en vie et m'a permis à nouveau de continuer mes études.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur le docteur Brahim BOUZERFA, d'avoir accepté de m'encadrer ainsi pour toute son aide durant la réalisation de ce travail.

J'exprime également mes sincères remerciements à monsieur le docteur Mahmoud BOUNEKHEL, qui me fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.

Je remercie également Messieurs le docteur M. Tahar BENANIBA et le docteur Abdelhafidh MERZOUKI qui ont accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Enfin, je remercie ma famille et tous ceux qui ont parfois vécu ma thèse avec moi et m'ont apporté leur soutien et leur amitié.

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance à mon petit cher frère Billel, à ma copine Chaoui Saliha ainsi que Ghania qui ont été toujours disponibles à chaque fois que je les sollicite.

## LISTE DES TABLEAUX

	<b>Page</b>
<b>Tableau 1 :</b> Conductivités de quelques polymères conjugués	20
<b>Tableau 2 :</b> Fonctions cinétiques $f(X)$ et $g(X)$ des différents processus à l'état solide	50
<b>Tableau 3:</b> Energies d'activation obtenues pour le polyméthylphénylsiloxane contenant des groupes de méthacryloyl à différentes conversion selon la méthode de Flynn-Wall-Ozawa	68
<b>Tableau 4:</b> Valeurs de l'ordre de la réaction et de l'énergie d'activation obtenues par la méthode de Coats-Redfern Redfern pour leHDPE), le LDPE et le LLDPE	69
<b>Tableau 5:</b> Valeurs des énergies d'activation des copolymères de phénolphtaléine modifiés par polyarylène nitrile éther obtenues par la méthode de Coats-Redfern Redfern	71
<b>Tableau 6:</b> Valeurs des paramètres cinétiques pour le polyimide obtenues par la méthode de van Krevelen	72
<b>Tableau 7:</b> Valeurs moyennes des paramètres cinétiques obtenus pour le polyimide par les trois méthodes : 1) Coats-Redfern, 2) MacCallum-Tanner et 3) Van Krevelen.	73
<b>Tableau 8:</b> Valeurs de l'ordre de réaction ( $n$ ), du facteur pré-exponentiel ( $A$ ) et de l'énergie d'activation ( $E$ ) des dérivés de la phénothiazine obtenues par les trois méthodes : 1) Coats-Redfern, 2) Horowitz-Metzger	77
<b>Tableau 9:</b> Energies d'activation obtenues pour les polymères fonctionnels contenant le phénylène et le bithiophène par la méthode de Kissinger et de MacCallum-Tanner	80
<b>Tableau 10:</b> Valeurs d'énergie d'activation $E$ et du facteur pré-exponentielle $A$ obtenues pour le poly (méthacrylate de méthyle) et le poly (téréphtalate éthylène) par la méthode de Friedman	81
<b>Tableau 11:</b> Echantillons utilisés pour l'étude de la dégradation thermique dans le cas de la polyamide-6,6 renforcée par la silice et le tétraéthoxysilane	82
<b>Tableau 12:</b> Energies d'activation obtenues thermique dans le cas de la polyamide-6,6 renforcée par la silice et le tétraéthoxysilane par la méthode de Kissinger	83
<b>Tableau 13 :</b> Valeurs de $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ et $I_p$ des fractions $F_1$ et $F_2$ déterminées par GPC	86

<b>Tableau 14</b> : Attribution des bandes apparues dans les spectres IRTF des différents échantillons	89
<b>Tableau 15</b> : valeurs de $\lambda_{\max}$ des bandes des bandes d'absorption l'UV-visible des différents échantillons	90
<b>Tableau 16</b> : valeurs de $10^3/T$ , $d(1-X)/dt$ et de $\text{Ln}[-d(1-X)/dt]$ Calculées pour $(1-X) = 0.30, 0.35$ et $0.40$	107
<b>Tableau 17</b> : valeurs de $10^3/T$ , $d(1-X)/dt$ et de $\text{Ln}[-d(1-X)/dt]$ Calculées pour $(1-X) = 0.50, 0.60, 0.65$ et $0.70$	108
<b>Tableau 18</b> : $T_{\max}$ du PNVK-P-Fe(III)taPc expérimentale et calculée tirées à partir de des thermogrammes différentiels	109
<b>Tableau 19</b> : Calcul de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mole <sup>-1</sup> ) et du facteur pré exponentiel $A$ (s <sup>-1</sup> ) pour l'étape principale de la dégradation thermique du PNVK modifié selon la méthode de Chatterjee-Conrad :	
a) d'ordre 1	112
b) d'ordre 2	113
<b>Tableau 20</b> : Calcul de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mole <sup>-1</sup> ) et du facteur pré exponentiel $A$ (s <sup>-1</sup> ) pour l'étape principale de la dégradation thermique du PNVK modifié selon la méthode de MacCallum-Tanner :	
a) d'ordre 1	115
b) d'ordre 2	116

## LISTE DES FIGURES

	Page
<p><b>Figure 1 :</b> Spectres infra- rouge à transformée de Fourier de :</p> <p style="margin-left: 40px;">(a) : PNVK</p> <p style="margin-left: 40px;">(b) : [Fe (III) taPc]</p> <p style="margin-left: 40px;">(c) : [Fe (III)tcPc-PNVK-P]</p>	88
<p><b>Figure 2 :</b> Thermogramme de DSC du PNVK non-modifié obtenu à 20°C/min sous atmosphère d'azote</p>	91
<p><b>Figure 3 :</b> Thermogrammes de DSC obtenus à 20°C/min sous atmosphère d'azote de Fe(III)taPc</p>	92
<p><b>Figure 4 :</b> Thermogrammes de DSC obtenus à 20°C/min sous atmosphère d'azote de [Fe(III)taPc-PNVK-P]</p>	93
<p><b>Figure 5:</b> Thermogramme et thermogramme différentiel du PNVK non-modifié obtenu sous atmosphère d'azote à 10 °C.min<sup>-1</sup></p>	94
<p><b>Figure 6:</b> Courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles réalisées dans une atmosphère d'azote à 10 °C.min<sup>-1</sup> pour : Fe(III)taPc (a)</p>	95
<p><b>Figure 7:</b> Courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles réalisées dans une atmosphère d'azote à 10 °C.min<sup>-1</sup> pour : [Fe(III)taPc-PNVK-P]</p>	96
<p><b>Figure 8:</b> Courbes thermogravimétriques (TG) de [Fe(III)taPc-PNVK-P] décomposé sous atmosphère d'azote aux vitesses de chauffe suivantes : 2, 5, 7.5, 10, 20, 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup></p>	97
<p><b>Figure 9:</b> Courbes thermogravimétriques différentielles (TGD) de [Fe(III)taPc-PNVK-P] décomposé sous atmosphère d'azote aux vitesses de chauffe suivantes : 2, 5, 7.5, 10, 20, 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup></p>	98
<p><b>Figure 10 :</b> Tracé de <math>\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)</math> en fonction de <math>\frac{1}{T_{\max}}</math> selon la méthode de Kissinger</p>	110
<p><b>Figure 11:</b> Courbes cinétiques du PNVK modifié obtenus aux vitesses de chauffe : 2; 5; 7.5; 10; 20; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte d'azote selon la méthode de Chetterjee-Conrad</p>	111
<p><b>Figure 12:</b> Courbes cinétiques du PNVK modifié obtenus aux vitesses de chauffe : 2; 5; 7.5; 10; 20; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte d'azote selon la méthode de MacCallum-Tanner</p>	114

## LISTE DES SCHEMAS

<b>Schéma 1</b> : Ordre de grandeurs de la conductivité de différents matériaux	6
<b>Schéma 2</b> : Structure du carbazole	25
<b>Schéma 3</b> : Structure de l'anthracène	25
<b>Schéma 4</b> : Structure du N-vinylcarbazole	26
<b>Schéma 5</b> : Structure du poly (N-vinylcarbazole)	26
<b>Schéma 6</b> : Mécanisme de création des trous d'électrons sous l'effet des radiations UV : a) Polymères contenant le carbazole, b) Poly (N-vinylcarbazole)	27
<b>Schéma 7</b> : Procédé technologique de purification pour l'obtention du N-vinylcarbazole et du poly(N-vinylcarbazole)	28
<b>Schéma 8</b> : Synthèse du PNVK par irradiation microonde	30
<b>Schéma 9</b> : Description des étapes de formation du complexe polymérique ( $C_{60}^{-}$ -NVK $^{+}$ )	31

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS</b>	
<b>I.1- Généralités sur les polymères semi-conducteurs</b> .....	3
1.1-Différents types de polymères semi-conducteurs.....	3
1- Polymères conducteurs intrinsèques.....	3
2- Polymères conducteurs extrinsèques.....	3
2.1- Composite avec les métaux.....	3
2.2- Composites avec le noir de carbone.....	3
3- Polymères photoconducteurs.....	4
4- Polymères conducteurs ioniques.....	4
5- Dispositifs organiques à émission de la lumière O-LEDs.....	4
1.2- Propriétés des polymères conducteurs et semi-conducteurs .....	5
1- Propriétés optiques .....	5
2- Propriétés électriques .....	5
2.1- Conductivité des polymères.....	5
2.1.1- Types de conductivité .....	7
1.1- Effet du rayonnement.....	7
1.1.1- Effets de photoconductivité réversibles.....	7
1.1.2- Effets de photoconductivité irréversibles.....	7
1.2- Effet de la pression hydrostatique.....	8
1.3- Effet de la pyrolyse .....	8
3- Propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs organiques .....	8
4- Propriétés de transport de charges.....	13
4.1- Chaleur spécifique.....	13
4.2- Conductivité thermique.....	13
5- Propriétés diélectriques des polymères à l'état solide .....	13
5.1- Comportement diélectrique des polymères.....	13
5.1.1- Bases interprétatives .....	14
1- Théorie de Debye.....	14
2- Relaxations $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ et liquide-liquide (-II) observées dans les polymères amorphes à chaînes flexibles .....	14

2.1- Introduction.....	14
2.2- Détermination de la température $T_{\beta}$ , des paramètres relatifs à la transition $\beta$ et leur signification physique.....	15
2.3- Transition vitreuse $\alpha$ et sa relation avec la transition $\beta$ .....	16
2.4- Transition liquide-liquide (transition $T_{ll}$ ).....	17
2.4.1- Méthodes de détection de la transition $T_{ll}$ et sa relation avec d'autres caractéristiques thermiques.....	17
2.4.2- Détection de la transition liquide-liquide par DSC.....	18
3- Constante diélectrique.....	19
4- Résistivité .....	19
5- Rigidité diélectrique .....	19
1.3- Synthèse de polymères semi-conducteurs.....	19
1- Introduction.....	19
2- Techniques de fabrication des films de polymère.....	23
3- Dopage et nature du dopant.....	23
4- Description du procédé technologique de l'obtention du N-vinylcarbazole et de sa polymérisation.....	25
4.1- Propriétés physiques, thermodynamiques, préparation et caractérisation du poly (N-vinylcarbazole).....	25
1- Le monomère N-vinylcarbazole.....	25
2- Le poly (N-vinylcarbazole) (PNVK).....	25
3- Le poly (N-vinylcarbazole) modifié par le fullerène $C_{60}$ .....	29
<b>I.2- Synthèse de polymères à base d'unités carbazole pendantes.....</b>	<b>31</b>
2.1- Introduction.....	31
2.2- Différents modes de synthèse utilisés.....	32
1- Cas d'homopolymères.....	32
2- Cas de copolymères.....	32
3- Modification chimique des polymères contenant des unités carbazole pendantes.....	33
4- Modification du PNVK.....	33
5- Résines échangeuses d'ions.....	33
5.1- Résines échangeuses de cations.....	33
5.2- Résines échangeuses d'anions.....	33

6- Complexes à transfert de charge.....	34
7- Copolymère contenant des unités donneurs-accepteurs.....	34
8- Polymères contenant des unités carbazole dans la chaîne principale.....	34
2.3- Exemples de polymères obtenus par différentes voies de synthèse.....	35
1- Synthèse d'homopolymères par polymérisation métathèse.....	35
2- Synthèse de copoly (Py-NVK) à partir du pyrrole et du N-vinylcarbazole.....	36
3- Modification chimique du poly (N-vinylcarbazole) par un halogène.....	37
4- Formation d'un complexe à transfert de charge, de copolymères contenant des unités donneurs-accepteurs et des résines échangeuses d'ions.....	38
4.1- Formation d'un CTC entre le PNVK (donneur) et le fullerène (C <sub>60</sub> ) (accepteur).....	38
4.2- Synthèse de systèmes de copolymères (NVK-MMA) et (NVK-MA).....	39
4.3- Formation de résine échangeuse d'ions entre le poly (N-vinylcarbazole) et le phosphore.....	40
5- Polymères photoréfractifs contenant des unités carbazole dans la chaîne principale.....	41
<b>I.3- Application des polymères semi-conducteurs et conducteurs.....</b>	<b>42</b>
3.1- Applications des polymères semi-conducteurs .....	42
1- Diodes électroluminescentes organiques (OLED) .....	42
2- Transistors à effet de champ organique (OFET) .....	43
3- Panneaux solaires .....	43
4- Fenêtres intelligentes.....	44
3.2- Applications des polymères conducteurs.....	44
1- Batteries.....	44
2- Blindage électromagnétique.....	44
3- Transport électrique.....	45
4- Electrochromes (des cellules de visualisation).....	45
5- Condensateurs.....	45
6- Encres conductrices.....	45
3.3- Application du PNVK.....	46

## **CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES NUMERIQUES DIFFERENTIELLES ET INTEGRALES POUR LE CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES**

<b>II.1- Introduction</b> .....	47
<b>II.2- Analyse théorique</b> .....	47
<b>II.3- Mécanisme de réaction</b> .....	49
<b>II.4- Méthodes intégrales et différentielles utilisées lors de l'étude du comportement thermique des matériaux polymériques</b> .....	51
4.1- Méthodes intégrales.....	51
1- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa.....	51
2- Méthode Coats-Redfern .....	52
3- Méthode de Van Krevelen et col. ....	53
4- Méthode de Horowitz-Metzger.....	54
5- Méthodes de MacCallum-Tanner.....	55
4.2- Méthodes différentielles.....	57
1- Méthode de Friedman.....	57
2- Méthode de Kissinger.....	58
3- Méthodes- de Chatterjee et Conrad .....	60

## **CHAPITRE III : THERMOSTABILITE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DE QUELQUES POLYMERES A BASE DE NVK MODIFIES**

<b>III.1- Cinétique de la dégradation thermique des macromolécules semi-rigides</b> .....	61
1.1- Cas du poly (N-vinylcarbazole).....	61
1- Influence des conditions de préparation sur la dégradation thermique du PNVK.....	61
2- Influence du poids moléculaire sur la dégradation thermique du PNVK.....	62
1.2- Cas du poly (N-vinylcarbazole) substitué.....	62
1.3- Dopage du poly (N-vinylcarbazole) par les halogènes.....	64
<b>III.2- Etude de la dégradation thermique de quelques polymères par les différentes méthodes numériques</b> .....	67

2.1- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa .....	67
2.2- Méthode Coats-Redfern .....	69
2.3- Méthode de Van Krevelen et col. ....	72
2.4- Méthode de Horowitz-Meltzger.....	76
2.5- Méthodes de MacCallum-Tanner .....	78
2.6- Méthode de Friedman .....	80
2.7- Méthode de Kissinger .....	82

## **CHAPITRE IV : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

<b>IV.1- Matériaux utilisés.....</b>	<b>85</b>
<b>IV.2- Fractionnement du PNVK et détermination des masses moléculaires moyennes .....</b>	<b>86</b>
<b>IV.3- Description du procédé de greffage des unités tétramidophthalocyanine sur le poly (N-vinylcarbazole).....</b>	<b>86</b>
3.1- Synthèse de la molécule 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phthalocyanine [Fe(III)-taPc].....	86
3.2- phosphorylation et insertion des molécules [Fe(III)-ta Pc] dans le PNVK.....	86
<b>IV.4- Caractérisation spectroscopique (UV-vis./ IRTF) et thermique (DSC, ATG/DTG) des échantillons.....</b>	<b>87</b>
4.1 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	87
4.2 Spectroscopie UV-visible.....	87
4.3- Analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC.....	87
4.4- Analyse thermogravimétrique et thermogravimétrique différentielle (ATG/TGD).....	87

## **CHAPITRE IV : RESULTATS CINETIQUES ET INTERPRETATION**

<b>V.1- Caractérisation spectroscopique.....</b>	<b>88</b>
1.1- spectroscopie infrarouge (IRTF).....	88
1.2- spectroscopie UV-visible.....	90
1.3- Analyse des thermogrammes obtenus par DSC.....	91
1- PNVK non modifié.....	91
2- Fe(III)taPc .....	92

3- PNVK modifié.....	93
1.4- Analyse et traitement mathématique des thermogrammes (TG/DTG) des échantillons respectifs.....	94
4.1- Analyse des thermogrammes (TG/DTG).....	94
1- Cas du PNVK non-modifié.....	94
2- Cas du Fe(III)taPc.....	95
3- Cas du PNVK greffé.....	96
4.2- Traitement mathématique des courbes thermogravimétriques (TG-DTG).....	99
1- Introduction.....	99
2- description du programme Pascal calculant la variation du poids résiduel $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$ ou de la conversion $\left\{\frac{d(1-X)}{dt}\right\}$ .....	99
2.1- Principe et objectif.....	99
1- Programme Pascal qui calcule $\ln\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$ .....	100
2- programme permettant le calcul de: $\left\{\log\left[-\frac{d(1-X)}{dt}\right]-n\log(1-X)\right\}$ .....	103
2.3- Résultats thermogravimétriques traités.....	106
2.4- Courbes cinétiques obtenues par les méthodes différentielles et intégrales.....	109
1- Méthodes différentielles.....	109
1.1- Méthode de Kissinger.....	109
1.2- Méthode de Chatterjee-Conrad.....	111
2- Méthode Intégrale.....	113
2.1- Méthode de MacCallum-Tanner.....	113
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>119</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>126</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Alan Heeger, Alan Mac Diarmid et Hideki Shirakawa sont les trios chercheurs nobélisés en 2000 pour leur découverte des polymères conducteurs, qui ont été lancés dans le monde de la microélectronique [1]. Parmi les polymères conjugués insaturés on peut citer le polyacétylène, qui est synthétisé pour la première fois en 1977. Son dopage avec un donneur ou accepteur d'électrons peut augmenter sa conductivité à une valeur qui dépasse  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Lorsqu'ils ne sont pas dopés, les polymères conjugués peuvent être décrits comme des semi-conducteurs organiques [2]. Les progrès scientifiques et technologiques, ainsi que la facilité de leur fabrication et de leur mise en œuvre ont permis en quelques dizaines d'années, de mettre sur le marché les écrans à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [3].

Actuellement, plusieurs autres systèmes ont été élaborés, tous caractérisés par une conductivité électronique assez élevée à température ambiante. Parmi ces matériaux techniquement important, éventuellement capable de concurrencer les métaux classiques, on distingue le poly (N-vinylcarbazole), PNVK. Son utilisation est très avantageuse pour diverses applications comme la radio-xérogaphie ou l'optoélectronique et sa stabilité thermique est souhaitée. Cependant, l'absorption du PNVK se fait entièrement dans la région de l'ultra-violet ( $\lambda < 350 \text{ nm}$ ), l'une des possibilité de vaincre ses limitations est ajouter une charge conductrice par exemple un métal ou de former un complexe à transfert de charge (CT-complexe) entre le PNVK (donneur d'électron), et les dopants (accepteurs d'électrons) [4].

Dans ce contexte, le poly (N-vinylcarbazole), PNVK, est modifié par voie chimique par dopage d'unités 2,9,16,23-tétramide phtalocyanine [Fe(III)taPc]. Le caractère de la phtalocyanine influence directement l'effet catalytique de la thermostabilité du PNVK.

La dégradation thermique des polymères est un phénomène très complexe, comprenant plusieurs réactions compétitives difficiles à séparer d'une part et à analyser d'autre part. C'est pour cette raison que nous faisons appel aux modèles mathématiques simulant les processus de la dégradation thermique des polymères.

Dans cette objectif, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement thermique du PNVK modifié en évaluant les paramètres cinétiques par deux méthodes différentielles et une méthode intégrale. Pour estimer les paramètres cinétiques, nous avons développé un programme en langage pascal qui permet d'évaluer à tout moment la perte de poids par rapport au temps.

Le plan de rédaction que nous avons adopté est le suivant :

D'abord une introduction générale.

- Le premier chapitre décrit une revue bibliographique sur les polymères conducteurs et semi-conducteurs.

- Dans le second chapitre, nous avons développé les méthodes numériques différentielles et intégrales permettant le calcul des paramètres cinétiques des processus de la dégradation thermique des matériaux polymériques.

- Le chapitre trois traite la thermostabilité et les propriétés électriques de quelques polymères modifiés. Le chapitre quatre décrit la caractérisation des matériaux utilisés principalement par les techniques thermiques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétriques dynamiques (TG/DTG).

Dans le chapitre cinq, nous exposons l'interprétation des résultats cinétiques obtenus par les deux types de méthodes mathématiques. Enfin, nous déterminons notre mémoire par une conclusion générale et perspective.

# **CHAPITRE I**

## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS**

## **I.1- Généralités sur les polymères semi-conducteurs**

### **1.1-Différents types de polymères semi-conducteurs**

L'apparition de la haute conductivité électronique au sein des matériaux macromoléculaires organiques au début des années 1980 a été liée à l'accroissement du nombre d'électrons  $-\pi$  délocalisés. L'évolution de ces polymères conducteurs et semi-conducteurs possédant des propriétés électriques, électrochimiques, physiques intéressantes et leur grande stabilité thermique a permis de remplacer les métaux conducteurs et semi-conducteurs par les polymères comportant des doubles liaisons conjuguées, dont on peut citer :

#### **1- Polymères conducteurs intrinsèques**

Formés de molécules porteuses de liaisons conjuguées dont la conductivité résulte de l'introduction de dopants et de la délocalisation des électrons sur toute la chaîne organique.

#### **2- Polymères conducteurs extrinsèques**

Dans ces produits, la conductivité électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans le polymère isolant.

Les additifs sont des charges conductrices qui peuvent exister sous forme de :

##### **2.1- Composites avec les métaux**

Formés de la dispersion de fines particules de métaux dans une matrice polymérique dont la conductivité dépend de la concentration des particules conductrices dans le polymère. Une forte concentration (de l'ordre de 20 % en volume de métal), le matériau devient conducteur; à plus forte concentration, le matériau perd ses propriétés mécaniques, il devient cassant.

##### **2.2- Composites avec le noir de carbone**

Certains noirs de carbone conduisent à des conductivités appréciables. Signalons essentiellement leur application dans l'emballage de composants électroniques, de produits explosifs grâce à la possibilité de l'élimination de l'électricité statique [5,6].

### **3- Polymères photoconducteurs**

Ce sont les dérivés vinyliques de certains composés aromatiques dont le plus représentatif est le poly (N-vinylcarbazole) (PNVK), la conductivité des complexes du PNVK est de l'ordre de  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et passe à  $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  sous illumination [5,6].

### **4- Polymères conducteurs ioniques**

Ils possèdent des pores dans lesquels se déplacent les ions, il existe trois types:

- Polymères porteurs de groupes ioniques (polyélectrolytes): Ils portent soit des groupes acides (sulfoniques, carboxyliques) qui sont des échangeurs de cations, soit des groupes basiques qui sont des échangeurs d'anions.
- Polymères gonflés de solutions ioniques : ce sont des polymères amorphes qui sont capable d'incorporer des solvants polaires.
- Électrolytes polymères solides: ce sont les liquides organiques qui dissolvent des sels comme le perchlorate de lithium, en formant des solutions conductrices ioniques [2].

### **5- Dispositifs organiques à émission de la lumière O-LEDs**

Présentant le phénomène d'électroluminescence qui consiste à l'émission de la lumière sous l'action d'un courant électrique [7].

Une OLED se compose d'une couche organique luminescente déposée par tournette "spin-coating" sur l'anode, prise en sandwich entre deux électrodes: une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium (ITO) et une cathode métallique. Lorsqu'un courant électrique passe d'une électrode à l'autre, le matériau organique émet de la lumière dont la couleur dépend du matériau utilisé. Le principe des OLED est d'utiliser le phénomène de recombinaison de charges négatives (électrons) et de charges positives (trous) injectées par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode au sein du polymère pour produire une énergie électromagnétique dont la longueur d'onde est directement reliée à la largeur de la bande interdite de la couche active (100 nm). Les quatre processus physiques fondamentaux conduisant à l'électroluminescence sont: l'injection des porteurs de charge, leur transport vers la zone d'émission suivie de la formation d'excitons et l'émission radiative. L'injection des porteurs est limitée par la hauteur des barrières de potentiel aux interfaces polymères-électrodes (entre le plus haut niveau de la bande de valence (LUMO) du polymère et le niveau de Fermi du métal de la cathode pour l'injection des électrons, et le plus bas de la

bande de conduction (HOMO) et le niveau de Fermi de l'anode d'ITO pour les trous), ainsi les tensions de fonctionnement peuvent atteindre quelques dizaines de volts [2].

## **1.2- Propriétés des polymères conducteurs et semi-conducteurs**

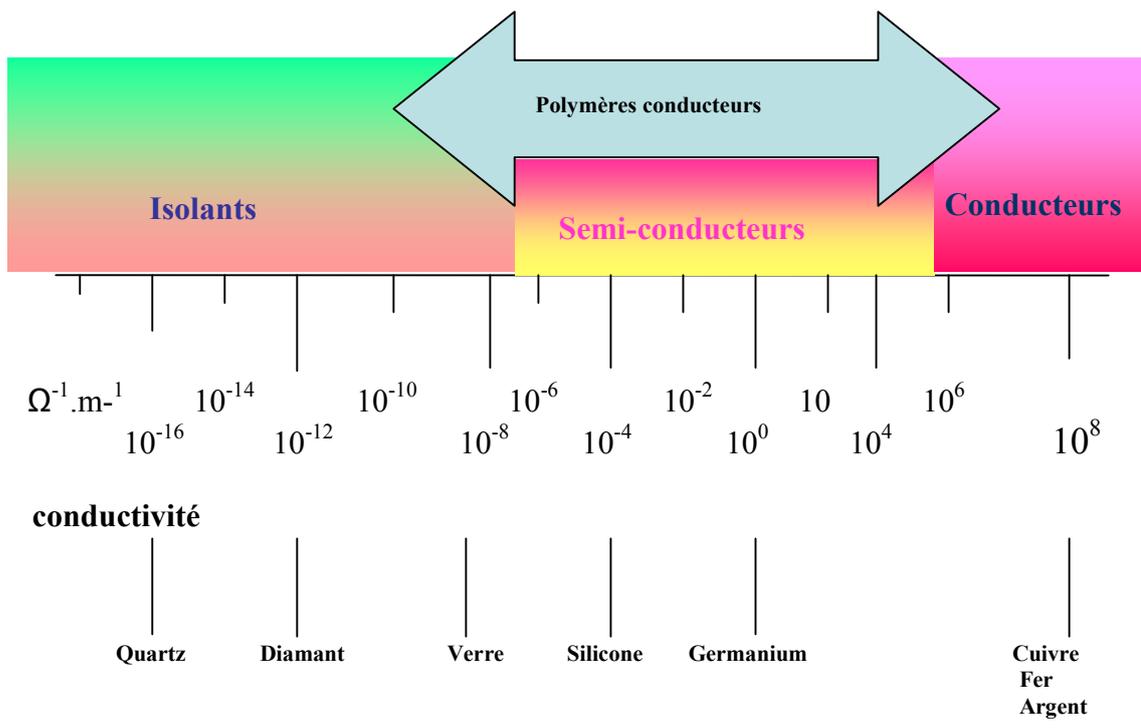
### **1- Propriétés optiques**

Un matériau polymérique transparent doit être nécessairement isolant. Les domaines d'absorption se situent essentiellement dans l'U.V. (absorption liée aux états excités des électrons). Pour un matériau isotrope, la vitesse de propagation de la lumière est la même (même indice de réfraction), la dispersion augmente avec l'indice de réfraction, et elle est plus importante que celle des verres inorganiques dans le domaine du spectre visible. Le dichromisme est une traduction de l'anisotropie, due à la variation du coefficient d'absorption avec la direction de la polarisation, également la biréfringence apparaît par orientation des chaînes à l'état fondu (l'indice de réfraction n'est pas le même pour chacune des deux ondes). Dans le cas du poly (N-vinylcarbazole), l'existence de phénomènes non linéaires permet de créer des transitions optiques et des amplificateurs non linéaires, leur traitement nécessite la conversion des signaux optiques en signaux électriques qui est plus rapide que celui des signaux électroniques ; son intérêt est dû à l'utilisation massive de fibres optiques pour le transfert d'informations [7].

### **2- Propriétés électriques**

#### **2.1- Conductivité des polymères**

La plupart des matériaux suivent la loi d'Ohm  $U = RI$  pour des tensions relativement faibles. A des valeurs élevées, les semi-conducteurs ont un comportement qui dévie par rapport à cette loi. La conductivité qui est l'inverse de la résistivité se mesure en  $\Omega^{-1}.m^{-1}$  ou  $S.m^{-1}$ . Dans les semi-conducteurs les porteurs de charge à considérer sont les électrons et les trous. D'après le schéma 1, un matériau est considéré comme semi-conducteur lorsque sa conductivité  $\sigma$  est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^5 \Omega^{-1}.m^{-1}$  [8]. La conductivité des polymères semi-conducteurs est suffisamment importante, de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ . La conductivité du silicium est égale à  $10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$  et celle des polymères dopés peut atteindre  $10^5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$  [7].



**Schéma 1 :** Ordre de grandeurs de la conductivité de différents matériaux [7].

### **2.1.1- Types de conductivité**

Il existe deux types de conductivité possibles:

-Une conductivité électronique due à un déplacement d'électrons qui se ferait par le transfert des charges électroniques le long du réseau macromoléculaire conjugué. Certains composés peuvent être donneurs impliquant une conductivité de type n, ou accepteurs conduisant à une conductivité de type p selon la nature du polymère absorbant.

-Une conductivité ionique due à une migration d'ions qui implique un processus élémentaire d'oxydo-réduction d'espèces chimiques assimilable à celle des solutions aqueuses d'électrolytes. Les composés susceptibles d'être échangés peuvent être classés soient en oxydants ou en doublets d'acide de Lewis, soient en réducteurs ou en doublets de base de Lewis [9,10].

En général, la conductivité augmente avec la teneur en eau absorbée, la présence de plastifiant joue un rôle analogue à celui de l'eau. Par contre, lorsque la cristallinité augmente, la conductivité diminue. On peut énumérer d'autres facteurs influençant la conductivité électrique des polymères conducteurs tels que :

#### **1.1- Effet du rayonnement**

On peut distinguer deux types d'effet de rayonnement selon que ces effets introduisent des variations réversibles ou non de la conductivité. Par ailleurs, la longueur d'onde des radiations mises en œuvre conduit à une distinction entre ces deux effets.

##### **1.1.1- Effets de photoconductivité réversibles**

Ils apparaissent à l'état pur pour les radiations de faible énergie telles que les rayons X ou  $\gamma$  qui correspondent à une diminution de la conductivité, ces effets disparaissent graduellement après que l'irradiation ait été supprimée, au-delà de cette limite, les effets permanents apparaissent.

##### **1.1.2- Effets de photoconductivité irréversibles**

Les effets irréversibles correspondent à un changement de structure définitive du matériau à haute énergie de radiation ionisante. Celle-ci peut provoquer la dégradation du matériau par destruction de la molécule et plus particulièrement des groupes chimiques responsables de la conductivité [9].

## 1.2- Effet de la pression hydrostatique

L'influence de la pression sur la conductivité des systèmes de molécules poly conjuguées augmente le recouvrement d'orbitales  $\pi$  et le nombre de porteurs de charges ou leur mobilité qui sont responsables de la conduction.

## 1.3- Effet de la pyrolyse

Au-delà de 800 °C, un processus de graphitisation commence pour tous les matériaux polymériques. D'une façon générale, la pyrolyse conduit dans le matériau traité à la formation de systèmes à liaisons doubles conjuguées qui confèrent au matériau transformé une conductivité de type non ionique. Donc, pour les semi-conducteurs ou les isolants la conductivité augmente lorsqu'on augmente la température, c'est un comportement observé inverse à celui des métaux [9].

## 3- Propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs organiques

Les propriétés thermodynamiques des polymères solubles ont un intérêt scientifique et technologique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est généralement utilisée pour l'étude qualitative de la miscibilité des mélanges de polymère-polymère. L'étude approfondie menée par cette technique permet d'obtenir des informations sur les interactions dans le cas du mélange additif-polymère, le paramètre de solubilité est défini comme la racine carrée de la densité de l'énergie de cohésion, qui est une mesure des interactions moléculaires ou inter-atomiques. Il est connu, en littérature que, les paramètres de solubilité identiques, entraînant des interactions intermoléculaires proches favorisent la miscibilité des matériaux. Une meilleure compréhension du paramètre de solubilité peut être obtenue en examinant l'équation de l'énergie libre du mélange, selon l'équation suivante:

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (I.1)$$

Où,  $\Delta G$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement l'énergie libre, la variation de l'enthalpie et la variation d'entropie du mélange et T la température absolue. Thermodynamiquement, la miscibilité d'une réaction spontanée a lieu lorsque l'énergie libre du mélange est négative. Dans le cas des mélanges de polymère, l'entropie prendra une valeur très basse et l'énergie

libre du mélange dépend de la valeur de  $\Delta H_m$  du mélange qui peut être obtenue à partir de l'expression suivante:

$$\Delta H_m = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 V_m \quad (I.2)$$

Où,  $V_m$  est le volume total du mélange ;  $\Phi_1, \Phi_2$  et  $\delta_1, \delta_2$  sont respectivement les fractions volumiques et les paramètres de solubilité des composants 1 et 2.

Le fait que, les paramètres de solubilité des deux matériaux sont les mêmes, conduit donc à une chaleur nulle et à une énergie libre négative du mélange et par conséquent à une miscibilité des composants. Le concept du paramètre de solubilité a été précédemment aussi appliqué pour déterminer l'efficacité d'un plastifiant. Des études [11,12] ont été focalisées sur l'obtention des informations sur la thermodynamique du polyéthylène glycol aqueux (PEG) et le poly (vinylpyrrolidone) (PVP), dans lesquelles le PEG est utilisé en biotechnologie; dans ce sens, les propriétés thermodynamiques telles que: l'équilibre vapeur-liquide, la densité et la viscosité ont été obtenues. Dans le cas du PVP aqueux, une donnée semblable est obtenue et l'hydratation du PVP a permis de mesurer la viscosité, la densité et la chaleur de solution. Cependant, les données correspondantes sont limitées à la température de 298.15 K et ont été données en forme graphique [12]. Récemment, quelques données de densité et d'activité de l'eau à 278.15, 293.15 et 303.15 K ont été données par Kany et col. [12]. Ces auteurs ont obtenu quelques autres propriétés thermodynamiques en utilisant les techniques du laser, de dispersion de la lumière et l'osmométrie de membrane. Le PVP a été aussi choisi dans le revêtement des solides en raison de son utilisation étendue dans des formulations d'enduction. La majorité des travaux s'est concentrée sur l'importance des films obtenus à partir des mélanges de polymère-polymère. L'addition d'une faible quantité d'additif peut soit se dissoudre dans la solution en formant le film d'enduction ou d'émigrer vers la surface de celui-ci ou encore se présenter en tant qu'élément de la formulation, exemple cas des granulés chargés par produit. En conclusion, dans cette étude l'addition de l'un des produits pharmaceutiques au polymère peut entraîner une diminution de la valeur de  $T_g$  des films de PVP. Les résultats de l'IRTF ont permis d'établir un rapport entre l'effet de plastification et la présence de la liaison hydrogène entre ces additifs et le PVP, et une corrélation faible entre l'effet de plastification et la différence dans le paramètre de solubilité entre ces produits et le PVP a été observée. Ces résultats peuvent avoir une importance dans le processus

d'enduction, particulièrement quand il implique la migration de l'additif du noyau au film ou sa pulvérisation dans les solutions d'enduction.

La recherche en science de polymères continue à se développer donnant de nombreux nouveaux élastomères, polymères, adhésifs, revêtements, et fibres. Les propriétés thermodynamiques, cinétiques, et de la structure de chaîne de polymère sont liées entre-elles pour renforcer les connaissances de la science de polymères. Dans plusieurs applications industrielles ou durant le processus d'extrusion ou dans différents usages de matériaux, les polymères sont toujours soumis aux conditions extrêmes de température et de pression. En outre, ils sont souvent en contact avec des gaz ou fluides, soient dans des contenaires, pipes ou encore dans des procédés intermédiaires tels que: le moulage ou le revêtement. Par conséquent leur caractérisation doit être faite le long de leur cycle de vie. En plus, la variation de leurs propriétés en fonction de la température ou de la pression doit être bien établie afin de réaliser un contrôle optimal de leur procédé de transformation. Cela explique que pour les transitions de phase, la non-reconnaissance du diagramme de phases, en particulier aux conditions de pression et de température extrêmes et de la réactivité chimique restent les facteurs limitant le développement des processus industriels comme les transitions sol-gel, la polymérisation en solution dans des conditions super-critiques durant les processus micro et nano des revêtements, sans doute, les techniques thermiques et calorimétriques sont montrées essentielles pour la caractérisation de ces matériaux en bloc ou dans les transitions de phase. Dans ce contexte, la mesure des propriétés thermophysiques des polymères dans différents environnements gazeux et dans des gammes étendues de température et de pression s'avère intéressante et nécessaire dans le but d'améliorer la durée de vie de ces polymères. Les balayages de pression (isotherme), de volume (isotherme), de température (isobare) et de température (isochore) donnent respectivement les valeurs de l'expansion thermique isobare  $\alpha_p$ , la compressibilité  $K_T$ , la valeur du coefficient thermique isochore  $\beta_v$  et la compressibilité  $K_T$ , la capacité calorifique isobare  $C_p$ , l'expansion thermique isobare  $\alpha_p$ , enfin la capacité de la chaleur isochore  $C_v$  et le coefficient de pression isochore  $\beta_v$ .

L'apparition de nouvelles techniques calorimétriques à température modulée ont permis un élargissement dans les domaines d'application en thermodynamique des polymères, surtout l'utilisation de ces nouvelles techniques a un apport considérable dans l'élucidation des propriétés thermophysiques des polymères en présence de fluide incompressible (cas du mercure) ou en présence de gaz fortement compressible. Le second aspect est relatif à l'effet de la pression en présence ou en absence de gaz à des températures excédant les différentes étapes de transitions: fusion-cristallisation et transition vitreuse. Le troisième aspect peut être

éclairci par l'utilisation des techniques spectroscopiques de transition (spectrotransitiometry) dans le contrôle de la synthèse de particules fines à l'échelle des micro et nano-particules.

Grâce aux progrès récents des techniques expérimentales, il est possible de faire des mesures dans les trois gammes d'état physique incluant le point critique (au moins dans le cas des gaz et des liquides). Dans ce sens, la mesure des propriétés thermophysiques de certains polymères a étendu la gamme de température et de pression dans différentes atmosphères de gaz afin d'améliorer le temps de vie des polymères. La connaissance de la solubilité, de la diffusivité des gaz dans les polymères et le gonflement s'est avérée fondamentale pour déterminer les interactions entre polymère-gaz. Ces techniques nouvelles sont en mesure d'apporter des informations additionnelles valables dans les transitions des systèmes complexes, et dans les procédés industriels. Elles contribuent non seulement, à la description complète du système étudié, mais permet également de réaliser des études sur les systèmes dont la stabilité est limitée dans les transitions irréversibles. Par une variation externe de la variable de contrôle, il est possible d'empêcher ou d'arrêter à n'importe quel degré d'avancement l'altération du polymère en utilisant un enregistrement simultané de la température et de la variation des variables mécaniques telles que la calorimétrie à balayage en température, ou la spectrocalorimétrie.

La technique de balayage transitiométrique introduite, par Randzio a permis de poser les principes fondamentaux thermodynamiques par l'usage des variables d'état (P, V et T) dans les mesures calorimétriques à balayage. Cette technique permet la détermination simultanée des réponses thermiques et mécaniques du système étudié en imposant une variation à une variable thermodynamique indépendante, alors que l'autre reste constante [13].

R. Lopera et col. [14] ont étudié le comportement thermodynamique des systèmes ternaires solvant/solvant/polymère. Une approche thermodynamique basée sur la théorie de Flory-Huggins (HF) et de l'association des équilibres (AE), a été appliquée dans le but d'élucider les interactions des liaisons hydrogène respectivement dans les deux systèmes suivants: méthanol (A)/1,4-dioxane(B)/poly(alkylméthacrylate)(C) et n-alcool(A)/heptan-3-one(B)/poly(vinyle pyrrolidone)(C). Le solvant (A) est un donneur de proton, (B) est un accepteur de proton alors que le polymère (C) est un accepteur de protons.

Il a été montré dans cette étude que la miscibilité de tels systèmes est atteinte par l'intermédiaire des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les groupes hydroxyle et carbonyle. L'application de la théorie de l'association des équilibres permet de prédire l'équilibre de sorption dans le système benzène/méthanol/poly (méthyle méthacrylate) dans lequel il y a des interactions de liaison hydrogène entre l'alcool et le polymère. Pour le second

système cité auparavant, ces mêmes auteurs ont pu tirer un rapport théorique entre le paramètre de solubilité et les constantes d'association correspondant à tous les équilibres simultanés participant au processus de mélange. Il a été trouvé aussi que, les interactions spécifiques sont de nature enthalpique et entropique et sont déduites de la théorie classique de la thermodynamique des modèles de lattice de la théorie de Flory-Huggins. L'approche nouvelle qui est une combinaison des modèles de FH et AE contribue à l'évaluation des interactions binaires entre les différents composants du système et prévoit convenablement la formation de liaisons hydrogène dans ces systèmes. Ces mêmes auteurs ont démontré que les interactions entre le système C et le solvant A sont toujours plus fortes que celles entre les solvants A et B dans toute la gamme de composition chimique. Les interactions entre le polymère C et le solvant augmentent avec l'augmentation du nombre de groupes d'espèce H et la constante d'association des équilibres.

Les polymères moléculairement imprimés (MIPs) utilisés en tant que phase stationnaire fortement énanti-sélective en chromatographie liquide. Les sites hétérogènes des polymères imprimés par des molécules ont été étudiés par l'analyse thermodynamique. Les interactions thermodynamiques de deux polymères, l'un imprimé Fmoc-L-Tryptophane (Fmoc-L-Trp), l'autre non imprimé utilisé comme référence (point de contact) ont été étudiées par l'analyse frontale qui a permis d'obtenir des mesures précises d'isothermes d'adsorption dans la gamme de 40 à 70 °C pour des concentrations d'échantillon allant de 0.005 à 40 mM. Les MIP<sub>s</sub> sont des polymères très stables chimiquement et physiquement, ils adsorbent sélectivement les molécules des espèces présentes dans la solution pendant leur polymérisation. Les modèles développés ont montré que la sélectivité énantiomérique ne change pas de manière significative en fonction de la température, alors que l'affinité des substrats de MIP et le point de contact diminuent considérablement avec l'accroissement de la température. Ces effets ont été éclaircis en déterminant les fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre standard de Gibbs, l'entropie et l'enthalpie issues de l'équation de Van't Hoff. Egalement, la théorie de Flory-Huggins a été développée en vue d'élucider la compatibilité des polymères en présence de nanoparticules sphériques [15].

Gomez et col. [16] ont également étudié l'influence des nanoparticules sur le comportement thermodynamique des systèmes constitués de mélange de polymère 1/ polymère 2. La théorie de Flory-Huggins décrit parfaitement la séparation de phases des solutions de polymères, des mélanges et des blends thermoplastiques thermodurcissables. L'étude menée par ces auteurs concerne le mélange époxy/polystyrène, dans lequel il est supposé que la bonne dispersion des nanoparticules donne une amélioration des propriétés des matrices qui dépendent de la

stabilité thermodynamique du mélange et de la morphologie globale du matériau. Les nanoparticules changent la vitesse et la morphologie de la séparation de phase du mélange de polymère.

Il a été observé dans cette étude que la compatibilité traditionnelle des limites de Flory-Huggins pour l'interaction polymère-polymère a été modifiée; deux limites ont été ajoutées en considérant l'interaction nanoparticle-nanoparticle et celle de nanoparticle-polymère. Il a été conclu que, les deux types de nanoparticules accroissent la compatibilité des deux polymères.

#### **4- Propriétés de transport de charges**

##### **4.1- Chaleur spécifique**

Elle est liée à la vibrations dans un polymère, le stockage d'énergie thermique se fait sous forme de vibration des différents groupements constitutifs de la molécule.

##### **4.2- Conductivité thermique**

Dans les matériaux conducteurs, les charges libres peuvent transporter de l'énergie thermique qui se fait par propagation de vibrations. La conductivité thermique d'un polymère amorphe vitreux est plus faible que celle du polymère à l'état cristallin car il y a une diminution de la vitesse de propagation longitudinale dans la région de la transition vitreuse [7].

#### **5- Propriétés diélectriques des polymères à l'état solide**

##### **5.1- Comportement diélectrique des polymères**

La relaxation diélectrique induit une dissipation d'énergie aux fréquences moyennes appelé facteur de perte diélectrique. La polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques. Un polymère est assimilable à un condensateur équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec une capacité dans laquelle le polymère doit avoir une à forte permittivité ( $\geq 3$ ) et un faible indice de perte ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ ). Donc, on peut distinguer deux sortes de polymères : polaires, caractérisés par une permittivité élevée variant de 3,5 à 10 ( $> 3$ ), et un indice de perte élevé ( $10^{-2}$  à 10), et apolaires qui sont de bons isolants contenant seulement du carbone et de l'hydrogène ou des atomes électronégatifs (Cl ou F) placés symétriquement, ayant un indice de perte faible de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  et une permittivité quasi constante prenant la valeur de 2,5 à 3 [7,10,17].

### 5.1.1- Bases interprétatives

#### 1- Théorie de Debye

Selon Debye, l'origine des propriétés diélectriques d'un matériau est liée au fait qu'une molécule polaire constitue un dipôle permanent susceptible de s'orienter par rotation dans la direction d'un champ électrique auquel elle est soumise. La variation d'amplitude et le déphasage de la réponse de la substance étudiée à la sollicitation électrique imposée peuvent être décrits par une constante diélectrique complexe  $\varepsilon^*$  définie par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (I.3)$$

Où,  $\varepsilon'$  désigne généralement la constante diélectrique.

$\varepsilon''$  le facteur de perte du matériau à la pulsation  $\omega$ .

Si le comportement diélectrique de la substance étudiée se traduit par les relations de Debye, on obtient pour la courbe qui représente  $\varepsilon''$  en fonction de  $\varepsilon'$  un demi cercle, cette méthode implique l'unicité du temps de relaxation [7,18].

#### 2- Relaxations $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ et liquide-liquide (-II) observées dans les polymères amorphes à chaînes flexibles

##### 2.1- Introduction

Les propriétés des matériaux polymériques sont déterminées par la mobilité moléculaire (vibrations de torsion, rotation de large amplitude et rotation de groupes moléculaires de dimensions variées). Ces mouvements sont étudiés et détectés par différentes techniques. Les mouvements de segments de chaîne sont accompagnés par les transitions isomériques rotationnelles et la mobilité conformationnelle dans le polymère. Les transitions  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  et  $T_{II}$  sont dues à de larges intervalles de fréquence.

Le comportement diélectrique des polymères amorphes se caractérise par la mise en évidence de deux zones d'absorption diélectrique : L'une attribuée au mécanisme  $\alpha$ , observable aux températures supérieures à  $T_g$ , pour lesquelles les polymères se trouvent à l'état caoutchoutique ou visqueux. Celui-ci est dû à l'intervention de mouvements d'orientation des groupes dipolaires, animés de mouvements browniens. L'autre attribuée au mécanisme  $\beta$ , se manifeste principalement aux températures inférieures, correspondant à l'état vitreux. Il peut être considéré comme provenant de la perturbation qu'apporte l'application d'un champ électrique aux mouvements d'agitation thermique des dipôles liés aux chaînes principales.

Certaines zones  $\gamma$ , caractérisées par une énergie d'activation faible, de l'ordre d'une dizaine de kilocalories par mole au plus; et la zone d'absorption  $\delta$  est associée à la zone cristalline [18,19].

## **2.2- Détermination de la température $T_\beta$ , des paramètres relatifs à la transition $\beta$ et leur signification physique**

La transition  $\beta$  joue un rôle dans la prédiction des propriétés physiques du polymère. Son origine est confirmée en littérature ; cependant, les barrières de potentiel de celle-ci sont soit intermoléculaires ou intramoléculaires. Les points de vue incompatibles relatifs à la nature de la relaxation  $\beta$  peuvent être expliqués soit par l'absence de mécanisme de transition commun aux polymères de structure différente ou par un manque de connaissances du phénomène.

Des résultats importants obtenus en 1970 révélant que le phénomène de la relaxation  $\beta$  n'est pas associé à la structure de la substance polymérique mais c'est un caractère de l'état désordonné. Cette transition a été aussi détectée par la relaxation diélectrique dans les liquides vitreux simples (à bas poids moléculaire). Les processus  $\beta$  sont considérés comme la mobilité des sites d'empilements réduits. Pour plusieurs polymères, le rapport de température de ces deux transitions est presque constant est égal à:  $T_\beta/T_g = 0.75$ , aux basses fréquences de l'ordre  $10^2$ - $10^3$  Hz. A la valeur de la fréquence  $\nu \geq 10^7$ - $10^8$  Hz, les transitions convergent vers une transition combinée  $\alpha$ - $\beta$  correspondant actuellement à la transition  $\beta$  avec une énergie d'activation  $Q_\beta$ . Ceci est en bon accord avec le point de vue qui montre que la transition  $\beta$  est un précurseur inévitable de la transition vitreuse. Les approches théoriques permettent de conclure que la transition  $\alpha$  correspond aux modes de mobilité collectifs réalisés de façon indépendante, dont quelques uns peuvent être localisés dans la transition  $\beta$ .

La calorimétrie à balayage a été utilisée avec succès dans la détection de la transition  $\beta$ , sa température  $T_\beta$  et son énergie d'activation moyenne correspondante  $Q_\beta$ . Cette méthode permet aussi d'expliquer la dispersion de l'énergie d'activation et de la mobilité dans la région de relaxation  $\beta$ . La déviation des valeurs probables de  $Q_\beta$  n'excède pas 10 à 15 %, ceci coïncide avec la précision de la détermination de la valeur moyenne  $Q_\beta$ . La forme des thermogrammes de DSC pour les matériaux vitreux dépend considérablement de leur structure et de l'histoire thermique du matériau. Alors que les anomalies observées dans la valeur de la capacité calorifique dépendent de l'intensité des transitions. La région de la relaxation structurale dans les polymères ou des matériaux vitreux à bas poids moléculaire commence exactement à la température du domaine de la transition  $\beta$ . Comme résultat, une relation linéaire établie entre

ln $\nu$  et l'inverse de la température  $T_\beta$ , permet de déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation suivante:

$$Q_\beta = -Rd(\ln \nu)/d(1/T_\beta) \quad (I.4)$$

Où :  $Q_\beta$ ,  $\nu$  et  $R$  sont l'énergie d'activation ; la fréquence et

Il s'en suit que la température de la transition  $\beta$  à basse fréquence, qui apparaît dans les polymères à chaîne flexible, en utilisant soit la DSC ou des méthodes conventionnelles de rotation, est la température déterminée avec précision de la limite de l'animation de la chaîne  $T^* < T_g$ . Elle correspond au début de la mobilité des segments avec la participation des transitions  $T_g$  dans la relaxation  $\beta$ , et la croissance de fluctuations de densité. La température  $T^*$  est évidemment la température quasi thermodynamique à laquelle sont corrélées les vibrations de torsion des unités de monomère dans les sections de chaîne qui peuvent atteindre des amplitudes suffisantes pour une transition de rotation isomérique. La relation établie entre les paramètres cinétiques de cette relaxation et les caractéristiques fondamentales comme la rigidité thermodynamique de la chaîne, l'énergie d'interaction intermoléculaire ( $E_c$ ) et la barrière de la rotation interne  $B$ , comme d'autres données consistent dans le fait que:

- i) La mobilité dans la transition se produit par un schéma de base qui adopte la rotation isomérique dans les transitions de polymère.
- ii) L'état condensé du polymère établit principalement des barrières de potentiel intermoléculaires à la transition.
- iii) La section de chaîne corrélée (segments statistiques de la chaîne) couverte par le cas de la mobilité acquiert le statut de l'unité cinétique dans la transition  $\beta$ .

Le sens de la transition  $\beta$  dans les propriétés de relaxation des polymères s'explique par le fait que la mobilité inhérente a lieu soit indépendamment ou par collectivité dans les segments aux températures  $T \geq T_\beta$ , incluant ceux dans l'état viscoélastique et caoutchoutique.

Dans d'autres termes, les processus  $\beta$  ne représentent pas seulement l'état vitreux futur qui apparaît à  $T < T_g$  mais sont inévitablement associés à un certain degré de mobilité intermoléculaire des mêmes segments (processus  $\alpha$ ) aux températures  $T \geq T_\beta$  [19].

### 2.3- Transition vitreuse $\alpha$ et sa relation avec la transition $\beta$

Plusieurs études ont été consacrées à la contribution de la transition  $\alpha$ , dans laquelle se produit les changements importants des propriétés physiques des polymères et des solides non cristallins [19]. D'autres auteurs considèrent que le phénomène de la transition vitreuse

(ramollissement) des solides est lié au désordre de structure dans la cinétique, la thermodynamique, la théorie de fluctuations (fluctuation de densité) et du concept du volume libre. Ces approches n'excluent pas nécessairement l'existence d'une autre selon la théorie de Gibbs DiMarzio, qui stipule qu'il n'y a pas de doute que la nature de la relaxation cinétique ne s'oppose pas à l'hypothèse qu'il y a une limite thermodynamique pour  $T_g$ . Il est connu que les processus de transition  $\alpha$  près et au dessus de  $T_g$ , dans les polymères à chaînes flexibles sont déterminés par la mobilité de segments avec la participation des transformations isomériques de rotation. Des études ont mis en évidence la relation entre  $T_g$  et l'énergie d'interaction intermoléculaire et son accroissement en fonction de la rigidité des macromolécules, dans ces polymères à chaînes rigides, il a été observé que  $T_g$  est plus élevée que la température de décomposition.

Actuellement, la question de l'amplitude du mouvement de segments dans le cas de la relaxation  $\alpha$ , la nature et le degré de la participation de la mobilité près de  $T_g$  ont resté des questions ouvertes. Pour l'instant, la transition  $\alpha$  dans les polymères à chaînes flexibles est souvent associée à la mobilité de plusieurs segments des unités monomère le long de la chaîne [19].

## **2.4- Transition liquide-liquide (transition $T_{ll}$ )**

### **2.4.1- Méthodes de détection de la transition $T_{ll}$ et sa relation avec d'autres caractéristiques thermiques**

Etant donné que la région de température au dessus de la température de transition  $T_g$  représente l'état liquide du polymère, la transition  $T_{ll}$  ( transition liquide 1- liquide 2) signifie que la transition d'un état liquide à un autre. Elle est considérée comme la troisième transition très importante des polymères à structure désordonnée. Son nom a été attribué par Boyer, et ça signifie que la transition s'effectue entre un liquide à structure fixe et l'état liquide réel. La transition  $T_{ll}$  prédétermine la limite physique entre l'état caoutchoutique et l'état fluide des polymères.

Les résultats expérimentaux publiés ont été obtenus par différents moyens, incluant la DSC, dans laquelle la transition  $T_{ll}$  a été détectée dans plusieurs polymères à chaîne flexibles [20].

D'autres travaux ont montré que la différence  $T_{ll}-T_g$  peut varier selon les limites considérées, allant de 10 à 100 K et même dans quelques copolymères entre 50 et 74 K [19,20].

Cependant, une relation régulière est obtenue entre les températures  $T_{ll}$  et  $T_g$  donnée par:

$$T_{ll} = (1.2 \pm 0.05) T_g \quad (I.5)$$

Les mesures par diffraction des rayons X réalisées sur le polystyrène atactique aux températures allant de 293—473 K ont montré que l'abaissement intermoléculaire est obtenu par chauffage dans le domaine de température allant de  $T_g$  à  $T_{II}$ . Cependant, la distance moyenne inter-chaînes croît notablement à  $T_{II}$ .

Bershtein et col. [19] ont utilisé la spectroscopie IR différentielle afin d'obtenir une relation liant les températures aux intensités des bandes d'absorption des polymères pour expliquer la nature de la variation des liaisons de Van Derwaals (liaisons hydrogène) et les interactions spécifiques intermoléculaires avec la température.

L'étude du polystyrène par la technique du pendule de torsion a conduit aux résultats suivants :

- Dépendance linéaire entre  $T_{II}$  et  $T_g$ ,
- $T_{II}$  est inversement proportionnelle à  $M_n$ , résultat similaire observé dans le cas de  $T_g$  en fonction de  $M_n^{-1}$ ,
- La valeur de  $T_{II}$  est abaissée par l'addition de plastifiant et peut représenter l'état du volume iso libre exactement comme dans le cas de  $T_g$ .

Les valeurs de  $T_{II}$  peuvent être interprétées comme l'affaiblissement des forces secondaires conduisant à diminuer en module et en amplitude la totalité des molécules du polymère à se déplacer comme une seule entité.

Les polymères à cristallinité élevée ne montrent pas une transition  $T_{II}$ , puisque la cristallinité agit comme un phénomène de réticulation immobilisant les chaînes polymériques au dessus de  $T_g$ .

#### **2.4.2- Détection de la transition liquide-liquide par DSC**

La présence de la transition  $T_{II}$  dans les thermogrammes de DSC a une nature spécifique et dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- Le type de polymères,
  - l'état de l'échantillon et son histoire thermique et
  - la présence d'impuretés volatiles etc.

En général, lorsque l'échantillon est soumis à une chauffe à vitesse constante, on peut observer:

- i) Un pic endothermique à  $T > T_g$ ,
- ii) Des anomalies "externe et partielle" d'une nature endothermique dans l'intervalle de température de  $T_g$  à  $T_{II}$ ,

- iii) Un changement endothermique dans la pente de la courbe  $C_p$  en fonction de la température, commençant à partir de la transition  $T_{II}$ ,
- iv) Une absence de signes clairs indiquant des anomalies dans la capacité de la chaleur près de la transition  $T_{II}$  [20].

### **3- Constante diélectrique**

Appelée couramment permittivité des polymères, lorsqu'elle est élevée, cela signifie une permittivité relative comprise entre 2 et 10. Elle est déterminée en plaçant l'échantillon entre deux électrodes en mesurant l'impédance du condensateur ainsi constitué, les mesures diélectriques sont limitées du côté des basses fréquences (par la croissance illimitée de l'impédance du condensateur) [7,9].

### **4- Résistivité**

Un isolant possède une grande résistivité  $\rho$ , pour les polymères qui sont de très bons isolants, la résistivité s'étend à  $10^{21} \Omega \cdot \text{cm}$  et pour les plastiques conducteurs à  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  [10].

### **5- Rigidité diélectrique**

Au-delà d'un champ électrique critique  $E_c$  appelé rigidité diélectrique ou tension de claquage, il se produit la destruction de l'isolant par un ensemble de mécanismes globalement appelés claquage [9,18].

## **1.3- Synthèse de polymères semi-conducteurs**

### **1- Introduction**

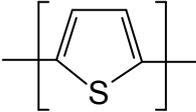
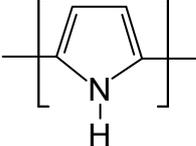
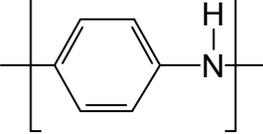
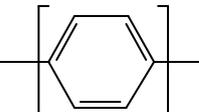
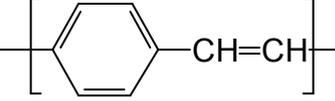
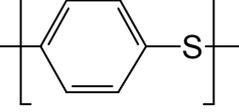
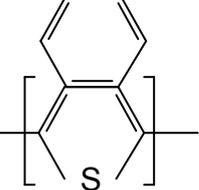
La découverte des polymères conducteurs a pour objectif la substitution des conducteurs et des semi-conducteurs métalliques et l'amélioration des propriétés électriques, optiques et thermiques des polymères.

Parmi les classes des polymères utilisés comme polymères conducteurs sont ceux appartenant aux polyènes et polyaromatiques tels que : le polyacétylène, la polyaniline, le polythiophène et le poly (p-phénylène) qui ont des conductivités électriques allant de 1 à  $600 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Nous présentons dans le tableau 1 la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs appartenant aux polyènes et aux polyaromatiques [21].

Parmi les polymères cités, les polymères à base de polyaniline ont un intérêt considérable à cause de leur mécanisme de conduction et leur bonne stabilité en présence de l'oxygène et d'eau.

**Tableau 1** : Conductivités de quelques polymères conjugués [21].

Nom du polymère	Formule structurale	Conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Polythiophène		200
Polypyrrole		600
Polyaniline		10
Poly-p-phénylène		500
Poly-phénylène -vinyène		1
Poly-p-phénylène-sulfure		20
Poly-iso-thionaphtalène		50

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par l'une des techniques suivantes :

1. Polymérisation chimique
2. Polymérisation électrochimique
3. Polymérisation photochimique
4. Polymérisation par métathèse

5. Polymérisation par émulsion concentrée
6. polymérisation par inclusion
7. Polymérisation à l'état solide
8. Polymérisation par plasma.
9. Pyrolyse
10. Préparation de polymères par précurseurs solubles

Parmi les techniques ci citées, la polymérisation chimique reste le procédé le plus utilisé dans le cas de la préparation des polymères conjugués [21].

A titre d'exemple, l'électropolymérisation du NVK sur le platine a été réalisée par Carlier et col. [22]. Dans cette étude, des films en PNVK sont fabriqués soit sur un disque stationnaire ou rotatif sur des substrats en Pt par le mécanisme de nucléation (production de germes) et d'agrandissement. L'utilisation de l'électrode rotative permet le contrôle cinétique de cet agrandissement même à des potentiels de polymérisation relativement élevés. Les films obtenus sous contrôle cinétique sont compacts et bien adhérents à la surface du métal, alors que la couche formée sous contrôle de diffusion (dans les électrodes stationnaires) est globulaire et de mauvaise adhésion sur le substrat. Dans la littérature, il est connu que la polymérisation du NVK peut avoir lieu par les cycles de benzène, aussi bien par les groupes vinyliques ; au début de l'électrodéposition, les deux processus existent simultanément. Le premier couplage conduit à la formation d'un film conducteur de poly (3, 3' N-vinylcarbazole) sur l'électrode de travail, alors que le second résulte dans la précipitation du poly (9, 9' N-vinylcarbazole). L'oxydation du monomère conduit à la formation d'un cation radicalaire qui réagit avec d'autres monomères oxydés. Simultanément, le polymère en croissance est oxydé à cause de son potentiel d'oxydation qui est moins positif que celui du monomère. Les cations radicalaires générés sont responsables de la conductivité du film le long de la chaîne polymérique et le transport de l'anion à travers la matrice polymérique du PNVK détermine la vitesse du dopage du film [22]. L'asymétrie remarquable entre les courants temporaires d'oxydation et de réduction est probablement associée à l'oxydation qui exige l'entrée d'anion à la zone de conduction et que la réduction implique la contraction de cette dernière. La conductivité électrique du polymère est estimée en utilisant le couple redox : ferrocène/ferricine. L'augmentation de la vitesse de rotation résulte dans l'augmentation de la densité du courant. Les valeurs de la perméabilité des films du ferrocène sont de l'ordre de  $2 \times 10^{-4}$  et  $2 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  respectivement pour les films obtenus sous contrôle cinétique et de diffusion. Ces films de PNVK déposés sur les électrodes en Pt

peuvent être utilisés dans des appareils électrochimiques, dans les cellules de lithium et en électroreprographie [23].

L'effet de l'eau et de la taille des cations sur l'activité électrochimique a été développé dans les travaux de Carlier, Skompska, Peter et Kudelski [22,24,25]. Afin de définir l'influence de la teneur en eau dans la solution d'acétonitrile sur le comportement redox, des films de PNVK sont déposés sur une électrode en or à potentiel stationnaire. L'un de ces films est immergé dans une solution d'acétonitrile de concentration égale à  $0,4 \text{ mole/dm}^3$  en  $\text{LiClO}_4$  et l'autre film est placé dans un mélange de (10 % d' $\text{H}_2\text{O}$  + 90 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) avec le même support d'électrolyte. Les films sont transférés dans une autre solution d'acétonitrile contenant  $0,4 \text{ mole/dm}^3$  en  $\text{LiClO}_4$  et  $0,02 \text{ mole/dm}^3$  en ferrocène et sont par la suite soumis à un balayage électrochimique à potentiel allant de 0 à 0,7 V. La surface des films obtenus est lisse et l'échange des anions dopants entre le film et la solution est comparativement rapide et réversible.

Dans les solutions contenant 10 % d'eau, des bulles s'accumulent à l'interface causant une mauvaise adhésion du film. Les molécules d'eau nucléophiles entrent dans le polymère et réagissent irréversiblement avec les cations radicalaires du PNVK conduisant à la dégradation du film. Par contre, dans le mélange contenant 90 % d'eau aucun changement irréversible n'est apparu dans le polymère, probablement dû à la contraction du film dans lequel la charge est piégée dans la matrice polymérique avec une grande teneur d'eau et l'inhibition des anions créant des zones inactives et des mouvements du solvant à travers le polymère. Une augmentation substantielle dans la résistance du film a été trouvée dans ce cas.

Le spectre d'absorption d'UV-vis. du PNVK oxydé montre un pic singulier à 410 nm qui peut être assigné au cation radicalaire du  $\text{PNVK}^+$ , produit pendant l'oxydation de ce film, suivi par une deuxième bande d'absorption à 750 nm attribuée au sel perchlorate du dication et/ou dicarbazyle formé du dication hautement conjugué. Les deux bandes formées disparaissent lorsque le polymère est réduit dans l'acétonitrile. L'absorbance des films dans les solutions contenant l'eau doit être en corrélation avec la diminution du niveau d'oxydation du PNVK. En effet, la diminution des bandes d'absorbance à 410 nm et au delà de 700 nm est quantitativement différente à celle obtenue à des teneurs en eau diverses allant de 10 % à 90 %. Il a été reporté aussi que la taille des cations des supports d'électrolyte joue un rôle important dans l'électroactivité et la vitesse de croissance du film. Lorsque les films de PNVK sont déposés à potentiel stationnaire sur des électrodes en verre enduit par l'oxyde d'étain d'indium (ITO). La représentation de la variation de la fréquence  $\Delta f$  en fonction de la densité de la charge  $Q_{\text{dep}}$  pendant la déposition du PNVK dans les deux électrolytes donne une

relation linéaire dans le cas du  $\text{LiClO}_4$  indiquant que les films du PNVK obtenus sont rigides, ainsi que la polymérisation continue donnant un rendement de 100 %. Dans le cas du  $\text{TBAClO}_4$ , on obtient une dépendance non linéaire indiquant la non rigidité du film avec un rendement de l'ordre de 80 % seulement. La valeur de l'absorbance du film du PNVK dans l'état oxydé (nombre total de polarons) n'est pas affectée par le type de cation du support d'électrolyte. A l'inverse, l'absorbance de l'état réduit est plus élevée dans l'électrolyte avec des cations plus grands (dans ce cas ceux du  $\text{TBAClO}_4$ ). Ce qui signifie que l'enlèvement de ces anions et l'insertion des cations est gêné principalement par des raisons stériques et qu'une grande quantité de polarons reste piégée dans la matrice polymérique et en conséquence, les liaisons d'anions non neutralisés deviendront des anions projetés [22].

## **2- Techniques de fabrication des films de polymère**

Il est connu que les films de polymères conducteurs ont un rapport surface/volume important qui influe d'une manière conséquente sur les propriétés du film à travers les matériaux en bloc.

Les techniques de jet de solution, de spin et la méthode Langmuir-Blodgett (LB) sont utilisées dans la fabrication des films de polymère d'épaisseur contrôlée [21,26].

## **3- Dopage et nature du dopant**

En plus, la conductivité du polymère peut être augmentée plusieurs fois par dopage de substituants Oxydant/réducteur ou par des radicaux donneur/accepteur [21]. Les polymères peuvent être dopés par l'une des techniques suivantes :

1. dopage gazeux
2. dopage en solution
3. dopage électrochimique
4. auto dopage
5. dopage par radiation induite
6. dopage par échange d'ions.

À titre d'exemple, on peut citer l'électrogreffage de cop (NVK-St) et cop (NVK-AN) par les fibres de carbone dans lequel la modification des surfaces par les moyens chimique et électrochimique augmente la possibilité de former des liaisons attractives comprenant les interactions polaires, les liaisons d'hydrogène et covalentes entre les fibres renforçantes et la matrice polymérique. La polymérisation électrochimique des monomères électroactifs tels que le pyrrole, le 3-méthylthiophène et l'aniline sur les fibres de carbone permettent d'améliorer

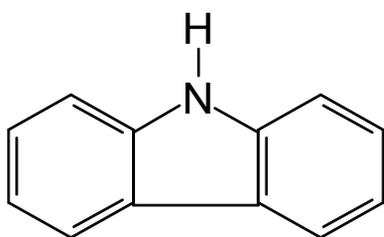
les propriétés de surface et d'offrir l'avantage de contrôler l'épaisseur des films fabriqués. Dans cette étude, l'inclusion d'acrylamide (AAm) dans la structure du polycarbazole par l'électropolymérisation améliore les propriétés thermiques, la flexibilité et les caractères de surface du copolymère résultant. L'électroenduction (greffage) accomplie sur les microélectrodes en fibre de carbone donne l'enduction d'un polymère homogène, uniforme et meilleur que celui enduit sur l'électrode en platine (Pt). Le poly (N-vinylcarbazole) et ses deux copolymères: le N-vinylcarbazolestyrène [copoly (NVK-St)] et le N-vinylcarbazole-acrylonitrile [copoly (NVK-AN)] sont enduits sur l'électrode en fibre de carbone par la dissolution de 0,0040 g de l'homopolymère du PNVK et des copolymères de copoly (NVK-St) et copoly (NVK-AN) dans 4 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 0,05 M de TEAP. Tous les polymères sont oxydés par l'application d'un potentiel singulier égal à 40 mV/s. L'application d'un potentiel entre 0 et 1,3 V par rapport à l'électrode de référence provoque le développement d'un système redox correspondant au processus du dopage/non dopage pour l'agrandissement du film. D'après les voltamogrammes cycliques obtenus, la densité du courant du copolymère est plus basse que celle de l'homopolymère du PNVK, ceci est probablement relié à la diminution dans les liaisons conjuguées. Plus, la densité du courant du copoly (NVK-St) est plus élevée que celle du copolymère copoly (PNVK-AN) qui peut être due à l'addition des liaisons de conjugaison du cycle de benzène aromatique présent dans le styrène. Aussi, on peut observer que la densité du courant et l'absorbance obtenues diminuent avec l'augmentation du rapport  $[\text{St}]_0/[\text{NVK}]_0$  et  $[\text{AN}]_0/[\text{NVK}]_0$ . D'après le balayage microscopique d'électron (SEM), l'homogénéité des deux copolymères est reliée à la densité du courant; les films les plus homogènes sont obtenus en diminuant la densité du courant. L'épaisseur des deux copolymères résultants a des valeurs d'absorbance et de densité du courant moins élevées que celles de l'homopolymère de PNVK. Les spectres d'absorbance d'UV-Vis montrent que les pics d'absorbance du copolymère diminuent lorsqu'on les compare à ceux de l'homopolymère du PNVK. Ce résultat peut être expliqué par le fait que, la conductivité du PNVK est plus élevée que celle des copolymères [27].

#### 4- Description du procédé technologique de l'obtention du N-vinylcarbazole et de sa polymérisation

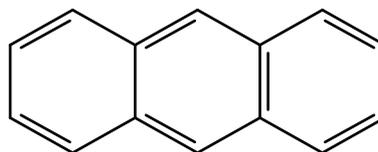
##### 4.1- Propriétés physiques, thermodynamiques, préparation et caractérisation du poly (N-vinylcarbazole)

###### 1- Le monomère N-vinylcarbazole

Le carbazole (schéma 2) fût découvert en 1872 par Graebe et Glaser comme un produit intermédiaire de l'industrie du goudron de charbon. Il est obtenu à haute température contenant en moyenne 1,5% de carbazole, celui-ci est considéré comme un sous produit de l'anthracène (schéma 3).



**Schéma 2 :** Structure du carbazole



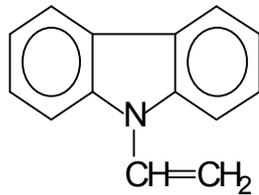
**Schéma 3 :** Structure de l'anthracène

Le carbazole pur est un matériau cristallin blanc dont le point de fusion est de 246 °C et de masse moléculaire de 167,2 g/mole. C'est un composé aromatique tricyclique ayant une fluorescence forte et une phosphorescence longue en fonction de l'exposition à la lumière ultraviolette. Il est facilement soluble en acétone et faiblement soluble dans l'éther et l'éthanol, à peine soluble dans le chloroforme, l'acide acétique, le tétra chlorure de carbone et le disulfure de carbone. Commercialement, il est utilisé dans l'industrie de la teinture [28]. La fixation d'un groupement vinyle sur l'azote (97% de motifs vinyle) lui confère une aptitude à la polymérisation.

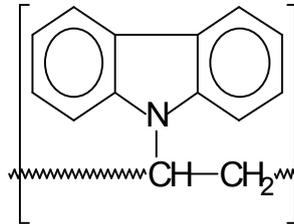
###### 2- Le poly (N-vinylcarbazole) (PNVK)

On obtient le N-vinylcarbazole par la vinylation du carbazole avec l'acétylène (la fixation de l'acétylène sur le carbazole). Le N-vinylcarbazole (NVK) est un monomère très

réactif qui peut être polymérisé par voies radicalaire, ionique et thermique. Les structures du monomère et du polymère sont représentées sur les schémas 4 et 5, ci-dessous.



**Schéma 4 :** Structure du N-vinylcarbazole



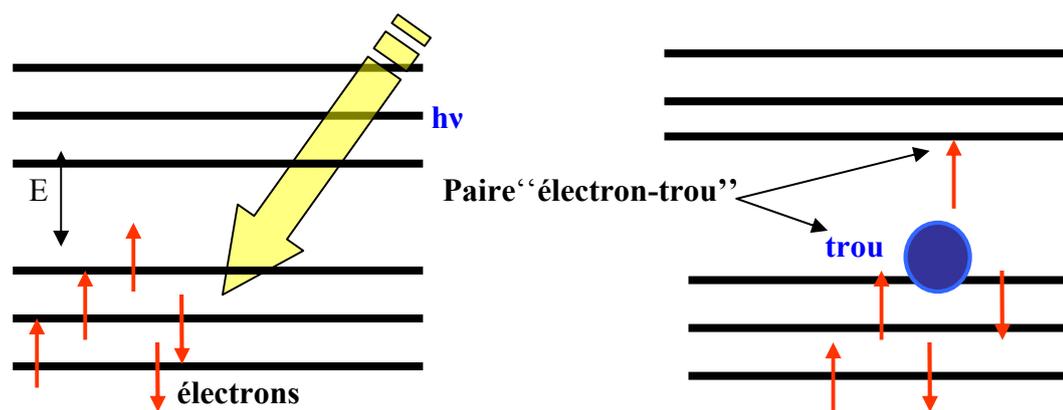
**Schéma 5 :** Structure du poly (N-vinylcarbazole)

Le poly (N-vinylcarbazole); PNVK, est une poudre blanche de densité 1,2. Il ne se ramollit qu'à 200-250°C, la température de transition vitreuse reportée est de 211°C et ne commence à se décomposer qu'à partir de 300 °C. Il peut être plastifié par les diphenyle chloré ou les naphthalène chloré.

Le PNVK est un bon isolant à basse température lorsqu'il est chargé avec le mica, le talc, la silice et le graphite, et devenant conducteur à chaud [29].

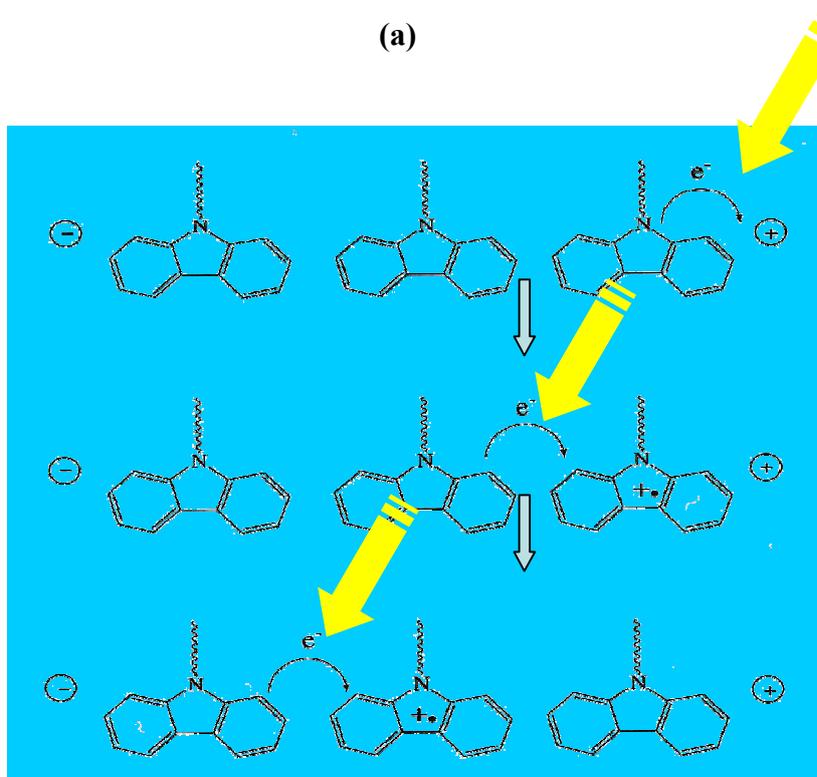
C'est un matériau thermoplastique ayant une bonne stabilité chimique et thermique, et d'excellentes propriétés électroniques telle que la faible perte diélectrique. Il est caractérisé par une résistance mécanique faible, son indice de réfraction est de 1,69 [28]. Ce polymère contient des groupes latéraux rigides et volumineux, donc un empêchement stérique de rotation interne est attendu. Cet effet est spécialement intéressant dans l'étude des phénomènes de transitions conformationnelles. Sous lumière laser intense, il change son indice de réfraction. C'est un photoconducteur, se comportant comme un isolant à l'obscurité et devient conducteur par effet de saut (ou hopping) due à la création de charge mobile lors de l'exposition aux radiations UV. La détermination des caractéristiques physico-chimiques de ce polymère et sa conformation adoptée est liée directement à ses propriétés photoconductrices. Le schéma 6 représente le mécanisme de création des trous d'électrons sous l'effet des radiations UV d'un système de N orbitales moléculaires  $\pi$ .

N/2 orbitales de haute énergie



N/2 orbitales de basse énergie

(a)

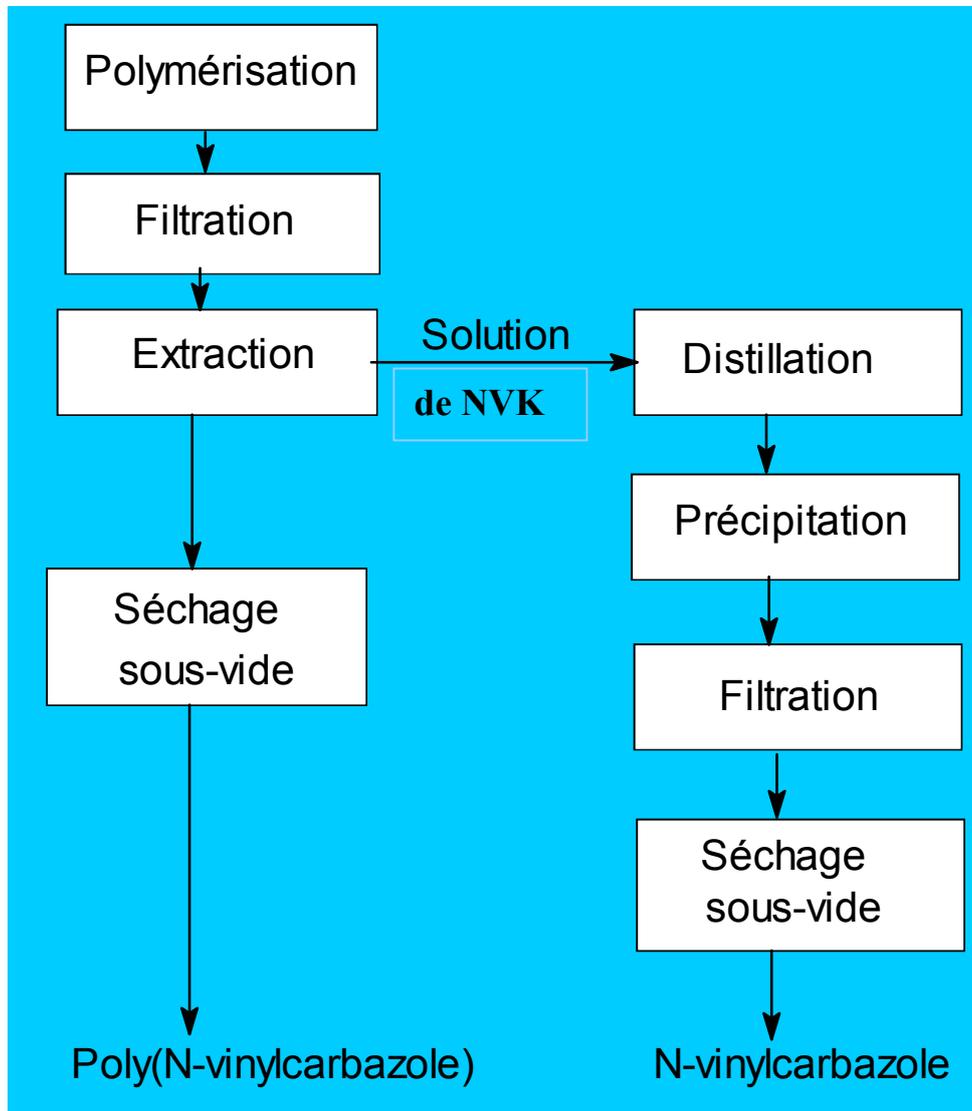


(b)

**Schéma 6:** Mécanisme de création des trous d'électrons sous l'effet des radiations UV [30].

- a) Polymères contenant le carbazole,
- b) Poly (N-vinylcarbazole).

Le schéma 7 illustre le procédé technologique de purification du monomère et dupolymère et comprenant les étapes suivantes :



**Schéma 7:** Procédé technologique de purification pour l'obtention du N-vinylcarbazole et du poly(N-vinylcarbazole) [31].

Le PNVK contenant le monomère résiduel est séparé par filtration, puis régénéré, ensuite il est lavé et séché sous vide. Le produit obtenu a la forme d'une perle blanche. La distribution du poids moléculaire (MWD) est liée directement au rapport de phases de H<sub>2</sub>O/monomère. L'augmentation de la quantité en monomère entraîne un élargissement de la distribution moléculaire en poids, qui contribue à la diminution de la stabilité thermique du polymère. Cet effet peut s'accroître durant l'étape d'initiation, entraînant un contrôle difficile de l'exothermicité de la réaction. L'augmentation des impuretés dans le monomère peut générer un faible rendement en polymère. Pour remédier à cet inconvénient, on utilise un mélange ternaire d'initiateurs capable de réguler le poids moléculaire. Dans ce cas les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids du PNVK s'étalent respectivement entre 50,000 à 150,000 et 500,000 à 1,500,000 [21]. L'augmentation de la masse moléculaire en poids et la linéarité du polymère entraînent une amélioration des propriétés physiques du polymère.

La stabilité des espèces issues de la propagation est un facteur important qui affecte la polymérisation. Dans ce sens, plusieurs méthodes de polymérisation ont été développées à savoir:

- La polymérisation du NVK par voie radicalaire utilisant l'AIBN ou le BPO,
- La polymérisation cationique conventionnelle utilisant les acides de Lewis et les carbocations,
- La photo initiation,
- La polymérisation Ziegler Natta,
- La polymérisation électrochimique, et
- La polymérisation à l'état solide.

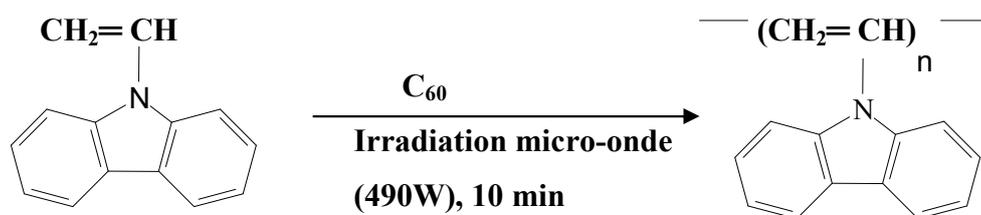
Parmi ces procédés, la polymérisation en solution donne une exothermicité basse et une conversion élevée. Cependant en solution homogène l'accroissement de la concentration et du degré de conversion entraîne un poids moléculaire bas. Il est à signaler que les réactions de transfert de chaîne au monomère réduisent la masse moléculaire. Il a été conclu que d'après les études [32] qu'il est difficile d'obtenir un PNVK de haut poids moléculaire et une conversion élevée en utilisant les initiateurs cités précédemment.

### **3- Le poly (N-vinylcarbazole) modifié par le fullerène C<sub>60</sub>**

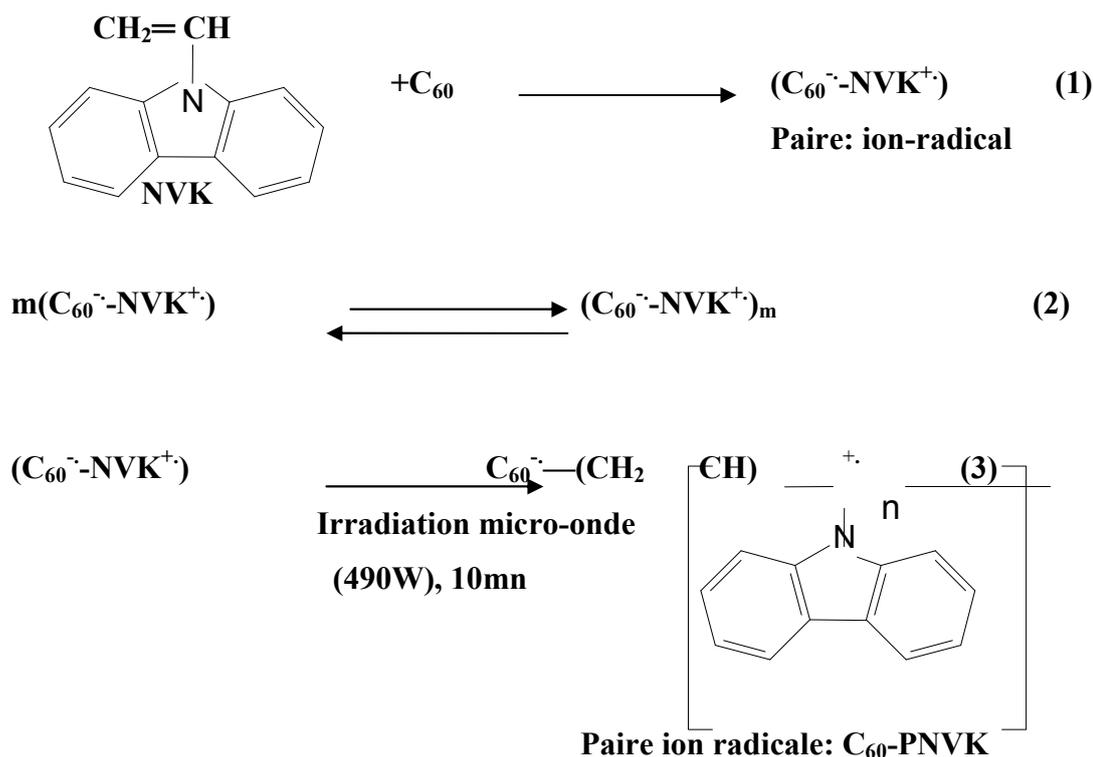
Le fullerène C<sub>60</sub> possède des propriétés électrique et magnétique intéressantes. C'est un chromophore redox actif, qui peut accepter réversiblement jusqu'à six électrons lors de sa réduction électrochimique. Il est utilisé comme initiateur dans la réaction de polymérisation

en masse des monomères vinyliques riches en électrons par rapport à la polymérisation de NVK qui est réalisée dans des tubes en pyrex contenant un mélange de  $C_{60}$  0.02 g (correspond à 0.028 mmole) et du NVK (0,19; 0,38; 0,76; 0,86; 1,07; 1,61 et 3,22 g), placés dans un four sous irradiation micro-onde égale à 490 W pendant 10 min (voir schéma 7). Après refroidissement, à la température ambiante, le mélange sera dissous dans le THF puis séché sous atmosphère d'argon. Ensuite, il sera filtré pour enlever le  $C_{60}$  qui n'a pas réagi. Enfin, un polymère de couleur blanchâtre présentant de bonnes propriétés photoconductrice et électrique est obtenu. La caractérisation du produit obtenu par la résonance de spin d'électron (ESR) a confirmé le phénomène de transfert de charge entre  $C_{60}$  et le NVK. A la température ambiante, aucun signal n'a été détecté, ni pour  $C_{60}$ , ni pour le NVK; alors que pour le mélange du  $C_{60}$  et du NVK (le NVK dopé par  $C_{60}$ ) un signal de ESR a été observé.

Dans le processus de la polymérisation en masse du monomère de NVK (schéma 8), il y a apparition de l'équilibre pendant l'association réversible entre les complexes de transfert de charge du ( $C_{60}^-$ -NVK $^+$ ), capable d'initier la polymérisation du monomère de NVK riche en électrons pour produire le complexe polymérique ( $C_{60}^-$ -PNVK). Sous ces conditions, la réaction est très avantageuse, due à l'amélioration du rendement en PNVK qui est de l'ordre de 70 %, plutôt que 8 % après 10 min dans un bain d'eau à 70°C [33].



**Schéma 8** : Synthèse du PNVK par irradiation micro-ondes [33].



**Schéma 9** : Description des étapes de formation du complexe polymérique (C<sub>60</sub><sup>•-</sup>-NVK<sup>•+</sup>) [33].

## I.2- Synthèse de polymères à base d'unités carbazole pendantes

### 2.1- Introduction

La synthèse de nouveaux matériaux polymériques à base d'unités de carbazole pendantes a été le thème de plusieurs recherches [34,35]. Elles traitent essentiellement la modification de propriétés de ces polymères, impliquant la formation de complexes à transfert de charge. Ces matériaux polymériques sont caractérisés par leur stabilité thermique et leurs propriétés de photoconductivité élevée et par le transport de trous. Le comportement de tels polymères obtenus, est généralement lié à leur réactivité qui dépend indirectement de la structure et de la nature des fragments fonctionnels attachés au système pendant. Par exemple l'incorporation des radicaux de tris (2,4,6-trichlorophenyl) méthyle (TTM) dans le carbazole nous a permis de combiner entre les propriétés magnétiques et redox des radicaux de TTM et les propriétés de luminescence du carbazole. Les différentes études développées suggèrent

que le NVK dopé fournit une matrice convenable pour la migration des électrons à travers des trous et produit des polymères ayant plus d'efficacité de conduction.

## **2.2- Différents modes de synthèse utilisés**

La synthèse des polymères à base de carbazole est orientée selon trois axes principaux qui sont:

- i) Synthèse d'homopolymères, de copolymères et de polycondensats contenant des unités carbazole pendantes liées directement à la chaîne principale ou à travers des unités flexibles.
- ii) Modifications chimiques de ces systèmes polymériques (réaction de Friedel-Crafts, Schotten–Baumann, réaction de chlorométhylation, etc.), donnant des complexes de radicaux cationiques, des matériaux polymériques substitués par voie nucléaire, des résines échangeuses d'ions, des complexes à transfert de charge et des copolymères contenant des unités donneurs–accepteurs.
- iii) Synthèse de polymères contenant des unités carbazole dans la chaîne principale (exemple : Polyamides, polyimides, polysiloxanes, polyquinones, et d'autres polymères incorporant différemment l'unité carbazole).

Les polymères à base de carbazole modifiés ont un intérêt particulier à cause de leurs propriétés thermique, électrique, photoélectrique et d'échange d'ions améliorées [34].

### **1- Cas d'homopolymères**

Plusieurs carbazole N-substitués contenant des groupes vinyle terminaux ont été synthétisés, par Biswas et col. [34] par voie radicalaire conventionnelle, en utilisant l'initiateur AIBN. Les mêmes auteurs ont obtenu de nouveaux polymères nucléaires modifiés par des polyméthacrylates susceptibles à la photo dégradation, causant la scission de la chaîne principale et la diminution de fluorescence chromophore du carbazole.

### **2- Cas de copolymères**

La copolymérisation de monomères N-vinyls avec les comonomères a été suffisamment étudiée [34]. Quelques copolymérisations intéressantes entre le NVK et certains monomères spécifiques permettent aux matériaux d'acquérir une photoconductivité distincte, des propriétés électrique et thermique améliorées par rapport à celles des homopolymères conventionnels.

### **3- Modification chimique des polymères contenant des unités carbazole pendantes**

Les polymères contenant des unités carbazole pendantes montrent des propriétés variées en subissant des modifications chimiques selon des réactions impliquant soit :

- La formation de complexe de radical cationique,
- la formation de complexe à transfert de charge,
- le déplacement sur la chaîne latérale ou
- la substitution nucléaire.

### **4- Modification du PNVK**

La modification du poly (N-vinylcarbazole) selon les réactions de Friedel–Crafts, de Schotten– Baumann et de chlorométhylation a été également développée dans les travaux de Biswas et col. [34]. Cependant, la réaction d’halogénéation incorporant les halogènes (Cl, Br et I) dans la matrice du PNVK a été réalisée dans les travaux de Trebacz et col. [35] et de Pielichowski et col. [36]. Cette modification conduit à une variation dans le transport de charge affectant les propriétés électriques et photoconductrices du polymère modifié.

### **5- Résines échangeuses d’ions**

Pour produire des agents résistants à la chaleur ou des retardateurs de flamme et des résines échangeuses d’ions stables chimiquement, quelques homopolymères et copolymères ont été utilisés. Ces polymères ont été soumis à des modifications (sulfonation, phosphorisation, chlorométhylation etc.), donnant des résines échangeuses d’ions.

#### **5.1- Résines échangeuses de cations**

Les polymères de PNVK tels que , l’anhydride phtalique/furfural à base du PNVK et les copolymères NVK–divinylbenzène et des polycondensats NVK-furfural ont été convertis en résines échangeuses de cations en leur incorporant des groupes d’acide sulfonique ( $-SO_3H$ ) et phosphorique ( $-PO_3H_2$ ) [35].

#### **5.2- Résines échangeuses d’anions**

Les copolymères à base de NVK/styrène, 3-méthyl-NVK/styrène et 3-vinyl-N-éthyl-carbazole/styrène ont été utilisés pour donner des résines échangeuses d’anions. Ces copolymères en présence de  $ZnCl_2$  produisent des bases fortes donnant des ions libres comme échangeurs d’anions [34].

## **6- Complexes à transfert de charge**

L'un des moyens les plus importants utilisés pour améliorer les propriétés électriques et photoconductrices est la modification chimique de polymères impliquant la formation de complexe à transfert de charge (CTC).

Le transfert électronique dans les complexes CTC résulte dans l'apparition de nouvelles bandes d'absorption larges dans le spectre visible ou l'ultraviolet. L'un des facteurs les plus intéressants dans ces "CTC" est le recouvrement des orbitales, lié aux effets électriques, qui à leur tour affectent les limitations de la conductivité.

Trois types de CTC peuvent avoir lieu entre:

- a) Polymère (donneur) + Monomère (accepteur),
- b) Polymère (donneur) + Polymère (accepteur),
- c) Polymère (accepteur) + Monomère (donneur).

## **7- Copolymère contenant des unités donneurs-accepteurs**

De nouveaux copolymères à base de NVK dans lesquels les groupes accepteurs d'électrons tels que le dinitrophényle ont été incorporés dans le squelette du copolymère.

Le copolymère NVK-vinyl/alcool est obtenu par copolymérisation du NVK-vinylacétate et du NVK-chlorure d'acrylonitrile mélangés avec l'acide HCl et des composés hydroxydes. Ces matériaux forment des complexes à transfert de charge entre les unités carbazole pendantes (donneurs) et les groupes dinitrophényle (accepteurs). Certains copolymères contenant des chaînes latérales flexibles montrent une augmentation de 10 % dans l'absorbance par rapport au PNVK non dopé [34].

## **8- Polymères contenant des unités carbazole dans la chaîne principale**

Une série de polyamides (PA) contenant des unités carbazole dans la chaîne principale a été développée par Biswas et col. [34]. Les polymères obtenus sont synthétisés à basse température par polycondensation en solution du 3,6-diamino- N-éthyl-carbazole et du dichlorure de diacide de succinoyle, glutaroyle, suberoyle et sébacoyle.

Il a été montré dans ces travaux que les PA contenant des groupes carboxylates terminaux sont plus stables que ceux contenant des groupes amines.

### 2.3- Exemples de polymères obtenus par différentes voies de synthèse

Les systèmes polymériques à base de carbazole sont des matériaux nouveaux et prometteurs et présentent des propriétés physico-chimique, thermique et photoélectrique remarquables. Ils possèdent une valeur de la mobilité de porteur de charge  $\mu$  égale à  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , donc ils sont approprié au transport de trous. Dans ce qui suit, nous allons indiquer comment certains aspects de la voie de synthèse peuvent affecter la morphologie et la nature des conformations structurales des produits obtenus et aborder l'influence de la modification chimique, sur les propriétés optique et électrique, reflétant toutes les deux sur la structure électronique des homopolymères, de copolymères, des complexes à transfert de charge, des résines échangeuses d'ions et de polymères contenant des unités carbazole dans la chaîne principale considérés dans les cas suivants :

#### 1- Synthèse d'homopolymères par polymérisation métathèse

Depuis l'utilisation du PNVK pour la première fois en xérographie, une intention particulière a été portée sur ce polymère dû à ses propriétés photoconductrice, optique et fluorescente [37]. La polymérisation par métathèse (ROMP) de dérivés de norbornène contenant des groupes fonctionnels préférentiels et des catalyseurs classiques d'oléfines à double décomposition comme le  $\text{RuCl}_3$  et le  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  a été intensifiée. La caractérisation par la résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie par perméation de gel (GPC), la spectroscopie UV-vis., l'émission de fluorescence, la thermogravimétrie (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de l'homopolymère de dérivé de norbornène fonctionnalisé par le carbazole (CbzNB), utilisant le catalyseur  $\{\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\}$  en présence du chlorure de méthylène comme solvant a permis d'obtenir les résultats suivants : une distribution du poids moléculaire étroite dont les valeurs de la masse moléculaire moyenne en nombre et de l'indice de polydispersité sont respectivement égales à :  $M_n = 320,000$ ,  $I_p = 1.28$ . Des configurations cis et trans contenant des arrangements tête à tête, tête à queue et queue à queue des unités répétitives, donnant un rendement supérieur à 98 %, une température de transition vitreuse  $T_g$  du poly (CbzNB) égale à  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , cependant, sous atmosphère d'azote, la température de décomposition de 10 % de cet homopolymère se situe dans l'intervalle de  $[403 - 410 \text{ }^\circ\text{C}]$ . Son hydrogénation par le p-toluènesulfonylhydrazide augmente sa stabilité thermique. Le spectre d'émission de fluorescence présente une forte fluorescence du carbazole du poly (CbzNB) autour de  $377 \text{ nm}$  qui se prolonge au-delà de l'UV-vis, et un niveau d'absorption bas est observé dans la longueur d'onde supérieure à  $480 \text{ nm}$ , probablement due à la formation de l'excimer.

## 2- Synthèse de copoly (Py-NVK) à partir du pyrrole et du N-vinylcarbazole

L'introduction du pyrrole (Py) comme co-monomère pendant la polymérisation en solution du NVK par le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$ , donne le copolymère copoly (Py-NVK), sous forme de poudre de couleur noire, insoluble dans les solvants DMF et DMSO. Ce copolymère exhibe une amélioration de la stabilité thermique, des caractéristiques diélectriques et de la conductivité par rapport à celles du PNVK non modifié.

L'analyse thermogravimétrique montre que la stabilité thermique du copoly (Py-NVK) est intermédiaire entre celle du PPy et du PNVK. Après l'étape d'initiation de la décomposition, la perte de poids continue jusqu'à une température supérieure à 555 °C. A la température maximale enregistrée, la masse du résidu correspond à 10 % de la masse totale. En plus, 50 % de perte de poids respectivement pour le PPy, le PNVK et le copoly (Py-NVK), est observée respectivement à 400, 450 et 425 °C.

La DSC révèle l'existence d'une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ) pour le copoly (Py-NVK), comprise dans l'intervalle de température situé entre 180 et 200 °C, ce qui montre que ce copolymère se présente comme une seule entité pure et non pas comme un mélange de copoly (Py-NVK) et de PPy. En plus, le mélange PPy/PNVK pour un rapport en poids de (1/1) montre deux valeurs de  $T_g$  à 163 °C et 228 °C. Le thermogramme obtenu par DSC montre que la dégradation du copoly (Py-NVK) a lieu dans l'intervalle de 300-550 °C impliquant l'ouverture thermoxydante des liaisons aromatiques de la matrice polymérique.

La variation de la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et du paramètre de la perte ( $\tan\delta$ ) en fonction de la fréquence, montre une chute monotone aux valeurs limites. A la valeur basse de la fréquence ( $\approx 100$  Hz), le PPy est caractérisé par une valeur élevée de  $\epsilon$  égale à 57,2. L'augmentation de la fréquence à  $50 \times 10^3$  Hz, produit une chute de 90 % de la valeur de  $\epsilon$  du PPy. En général, la courbe de  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence exprime une tendance à une large relaxation pour tout le système. La valeur élevée de la constante diélectrique du PPy à faible fréquence est due à sa structure conjuguée entraînant la polarisation diélectrique.

La variation de la conductivité en fonction de la température présente les caractéristiques suivantes :

- A concentration égale à 0,0037 mole de  $\text{FeCl}_3$ , la conductivité spécifique respectivement pour le PNVK, le PPy et le copoly (Py-NVK) dans l'intervalle de température allant de 298 à 422 K, est de l'ordre de 1,8 à  $2,45 \times 10^{-10}$ ; de 1,65 à  $4,67 \times 10^{-5}$  et de 3,7 à  $7,24 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

- L'effet de l'augmentation de la concentration du  $\text{FeCl}_3$  n'affecte pas de la même façon la conductivité spécifique du PNVK et du copolymère par rapport à celle du PPy. A la température de 298 K, l'augmentation de la concentration du  $\text{FeCl}_3$  d'une grandeur d'ordre quatre augmente la conductivité d'une grandeur d'ordre deux. Pour un rapport molaire de  $\text{FeCl}_3/\text{Py}$  égal à 0,125, la valeur de la conductivité du PPy est de l'ordre de  $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [38].

### **3- Modification chimique du poly (N-vinylcarbazole) par un halogène**

Il a été trouvé que le dopage du PNVK avec l'un des halogènes suivants ( $x = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), conduit à la formation d'un complexe à transfert de charges (CTC) et permet d'obtenir de larges bandes d'absorption dans le domaine du visible. L'étude du dopage du PNVK par des halogènes à des températures de recuit allant de 373 K à 573 K conduit aux résultats suivants: La caractérisation par spectroscopie infrarouge montre que les spectres des films de PNVK dopés par l'iode et le brome sont sensiblement les mêmes que celui du spectre de référence du PNVK non modifié. Cependant, la température de recuit affecte clairement la structure du polymère dopé. Par contre, le dopage par le chlore donne de nouvelles bandes d'absorption entre 900 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux liaisons aryl-para/Cl. L'analyse par RMN du  $^1\text{H}$ , montre dans le cas du dopage par l'iode que l'intensité du pic correspondant au carbazole augmente au début, puis diminue et disparaît complètement lorsque la température de recuit atteint la valeur de 473 K. Dans le cas du dopage par le brome, il y a détection du  $\text{NH}_4\text{Br}$  à 373 K qui disparaît à températures élevées. Ainsi, l'apparition du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est directement liée au dopage par le chlore.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que le dopage du PNVK par l'iode reste le plus prometteur, puisque la conductivité de ce polymère, à la température ambiante augmente de trois fois sans modification de la chaîne. Il a été montré aussi qu'avec le chlore et le brome, la dégradation du polymère dopé augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Celle-ci est liée à l'électronégativité élevée de ces deux halogènes. La formation de certains groupements carbazole et  $\text{NH}_4\text{X}$  cristallins au sein de la phase amorphe du nouveau polymère réticulé, responsables de l'amélioration de la conductivité, conduit à un polymère plus stable et moins soluble que le PNVK. Ceci est probablement lié à l'apparition du radical de carbone  $\text{C}^+$  qui est dû à la formation de la liaison  $\pi$ , provenant de la décomposition partielle du PNVK, indiquant la présence d'un processus de saut d'une chaîne conjuguée à une autre [39].

#### **4- Formation d'un complexe à transfert de charge, de copolymères contenant des unités donneurs-accepteurs et des résines échangeuses d'ions**

##### **4.1- Formation d'un CTC entre le PNVK (donneur) et le fullerène (C<sub>60</sub>) (accepteur)**

La photoconductivité est l'une des propriétés électriques commercialement importantes pour différentes applications des systèmes polymériques susceptibles à la photo réponse. Des recherches considérables ont été faites pour améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'impact, la solubilité et la flexibilité des polymères photoconducteurs tels que le poly (N-vinyl-3-nitrocarbazole), le polyvinylpyrène, le poly (N-ethyl-2-vinylcarbazole) et le poly (N-vinylcarbazole).

L'addition des fragments de fullerène (mélange de C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>) au PNVK par une réaction chimique modifie considérablement les propriétés physique et chimique du PNVK. Le C<sub>60</sub> utilisé présente une variété de propriétés électronique, conductrice, magnétique et possède une haute affinité électronique (2,6 ~ 2,8 eV), et se manifeste comme un accepteur d'électrons puissant. Le PNVK utilisé dans cette étude est de masse moléculaire moyenne en nombre égale à  $4 \times 10^5$ , le dopant utilisé C<sub>60</sub> est de pureté égale à 99,5 %. L'analyse spectroscopique UV montre que le PNVK dopé par C<sub>60</sub> prolonge la valeur du pic de la longueur d'onde du pic de 280 à 870 nm. Il a été montré que l'absorption dans le visible est influencée par la teneur du fullerène dans le copolymère grâce aux interactions de transfert de charge soient entre les carbones de la chaîne principale du squelette du C<sub>60</sub> et les groupes carbazole adjacents ou bien les carbazoyl chargés positivement résultants du transfert de charges entre C<sub>60</sub> et les groupes adjacents riches en électrons. De plus, l'effet de l'irradiation par l'UV sur la structure électronique paramagnétique du C<sub>60</sub>-PNVK montre que le photoélectron joue un rôle important dans le transfert de charge.

Le cop (C<sub>60</sub>-NVK) et le PNVK présentent des spectres IR presque similaires étant donné que la teneur du C<sub>60</sub> incorporée ne dépasse pas 5 %. Seulement, ils diffèrent par l'intensité du pic apparu à 528 cm<sup>-1</sup> qui augmente avec l'augmentation de la teneur du C<sub>60</sub>, associée à l'un des modes de vibration caractérisant le C<sub>60</sub>. Pour une teneur élevée du C<sub>60</sub>, on observe 3 nouveaux pics de faible intensité apparus respectivement à 471.8 (468.7); 503.1 et 578.2 cm<sup>-1</sup>. Il est à signaler aussi que les intensités des pics observés à 1484.4; 1453.1; 1331.2 et 743.7 cm<sup>-1</sup> sont relativement décalés vers des valeurs supérieures en les comparant à ceux du PNVK pur. Les spectres de l'RMN du C<sup>13</sup> donnent peu d'informations relatives à la structure du copolymère obtenu.

L'analyse thermogravimétrique montre une stabilité thermique du PNVK modifié par le C<sub>60</sub> améliorée par rapport à celle du PNVK non dopé. En effet, le PNVK se décompose à 480 °C, alors que le C<sub>60</sub> ne commence à se dégrader que vers 600 °C. Cependant, la DSC indique un léger décalage de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> du polymère dopé par le fullerène (234.7 °C) par rapport à celle du PNVK (227 °C), suivi par une déviation exothermique de la ligne de base et un pic de décomposition au dessus de 360 °C. L'étude par résonance électronique de spin (ESR) indique que le copolymère résultant possède les deux types d'espèces paramagnétiques: électrons non appariés et radical libre. L'augmentation de la concentration en fullerène doit améliorer l'interaction entre C<sub>60</sub> dans le squelette de la chaîne principale et les groupes intra et inter correspondants. L'étude électrochimique par cyclovoltampérométrie du PNVK et du cop (C<sub>60</sub>-NVK) sur électrode de platine montre des résultats concordant, avec ceux obtenus par la technique ESR [40].

#### **4.2- Synthèse de systèmes de copolymères (NVK-MMA) et (NVK-MA)**

La flexibilité de la chaîne polymérique du PNVK est due à la valeur de sa température de transition vitreuse élevée comprise entre 490 et 510 K. Cependant l'utilisation de ce matériau dans différentes applications nécessite un processus de transformation à haute température qui souvent cause sa dégradation. La copolymérisation du N-vinylcarbazole avec le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de méthyle (MA) peut donner des copolymères dont les valeurs de T<sub>g</sub> sont respectivement égales à 391 K et 262 K. En tenant compte du comportement électro-donneur du PNVK, de faibles interactions peuvent être générées, résultant de l'effet des forces électrostatiques entre le NVK et les co-monomères. Ceci est plus probable dans le cas du MA dû à son caractère d'accepteur d'électrons plus fort que celui du MMA. La différence entre les rapports de réactivité des monomères ne confère pas la présence d'une micro phase de séparation, parce que tous les échantillons ont montré une seule valeur de T<sub>g</sub> qui croît avec l'augmentation de la teneur du NVK dans le copolymère. Les thermogrammes de la dégradation obtenus à la vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>, montrent que la perte de poids atteint 100 %.

La stabilité thermique est mesurée par la température de l'étape initiale de décomposition. Les valeurs de T<sub>i</sub> des homopolymères de PMMA, PMA et PNVK sont respectivement égales à 585, 635 et 707. Elles augmentent de 621 K à 669 K et de 697 K à 699 K respectivement pour les copolymères de NVK-MMA et de NVK-MA pour des teneurs en NVK respectivement égales à 10 % et 90 %.

L'empêchement de l'interaction entre le groupe volumineux carbazole et la chaîne principale favorise une stabilité thermique élevée du PNVK par rapport à celle observée pour le PMMA et le PMA. Les valeurs de l'énergie d'activation du processus de dégradation thermique obtenues par la méthode de McCallum-Tanner pour les deux copolymères NVK /MMA et NVK/MA contenant une teneur de 10 % de NVK sont de 137.5 et 175.0 kJ/mole. Ces dernières sont inférieures à celle du PNVK (256.7 kJ/mole) et supérieures à celles des homopolymères PMMA (75.4 kJ/mole) et PMA (152.5 kJ/mole) [41].

L'influence des interactions intermoléculaires créant des pièges d'excimer est remarquable même pour une teneur de carbazole de 8.3 % en mole. Lorsque la teneur aromatique est élevée, la micro-tacticité de la molécule exerce une influence dominante sur le comportement photophysique de ce polymère malgré les effets modérés des interactions intermoléculaires entre les chromophores [42].

#### **4.3- Formation de résine échangeuse d'ions entre le poly (N-vinylcarbazole) et le phosphore**

L'introduction du phosphore dans la matrice du PNVK par la réaction de Friedel-Crafts, utilisant les réactifs suivants : le  $\text{PCl}_3$ , le  $\text{PBr}_3$ , le  $\text{P}_2\text{S}_5$  et le mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ , en présence de l'un des trois catalyseurs  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , ou  $\text{ZnCl}_2$  a été étudiée par Pielichowski et Morawiec [36].

La réaction de phosphorylation donne un produit retardateur de flamme ayant une stabilité thermique et chimique élevée. Il montre un comportement d'échange d'ions important (la quantité d'échange d'ions est de l'ordre de 3,2 mval/g). La capacité d'échange d'ions est due à la désactivation des groupes participant dans le processus.

L'analyse thermique différentielle du PNVK contenant 11,2 % en P, montre un pic endothermique dans l'intervalle de température allant de 60 à 180 °C. Le thermogramme TG révèle des pertes de poids respectivement de 12,5 %, 31,9 % et 37,5 % aux températures de 180°C, 375°C et 550°C. Au dessus de 305 °C, la conversion est causée par le processus d'oxydation destructif lié à l'effet exothermique dû probablement à la fusion de l'acide phosphorique. L'étude spectroscopique par IR du PNVK phosphoré montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption entre 909-1040  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la présence des groupes: P-O-H et d'une large bande remarquable entre: 1100-1230  $\text{cm}^{-1}$  causée par la superposition de la vibration de la liaison P-O et la vibration asymétrique des groupes  $\text{PO}_2^-$ .

## **5- Polymères photoréfractifs contenant des unités carbazole dans la chaîne principale**

Le principe des polymères optiquement non linéaires (NLO) est d'avoir un moment dipolaire  $\mu$  induit sous l'effet d'un champ électrique  $E$  de faible ou de forte intensité. Les polymères optiquement non linéaires d'ordre 2 (quadratique) sont ceux dans lesquels la fréquence est doublée en ajoutant des groupes pendants sur la chaîne. D'une part, il faut avoir un système aromatique pour qu'il soit polarisable avec des groupes donneurs et accepteurs afin de favoriser la mobilité des électrons. D'autre part, la molécule ne doit pas être symétrique pour que le moment dipolaire induit ne soit pas nul. Les polymères NLO d'ordre 3 (cubiques) sont généralement les macromolécules contenant des doubles liaisons conjuguées (conducteurs) tels que : le Polyacétylène, le polythiophène, le polyparaphénylène etc.

Les polymères photo-réfractifs présentent de larges changements d'indice de réfraction sous lumière laser de faible puissance. Leur utilisation a permis d'augmenter la durée de vie des dispositifs d'enregistrement optique tout en conservant leur efficacité de diffraction de 100 % et des temps de réponse de l'ordre de la milliseconde. Pour une application de haute qualité, il faut préparer des films épais dont l'épaisseur soit au dessus de quelques micromètres. Pour obtenir des polymères photo réfractifs, il faudrait associer à la fois la photoconduction, le piégeage de charges (matériaux photoconducteurs) et l'effet optoélectronique (NLO) [43].

Pour permettre l'orientation des chromophores, il faut de préférence avoir un polymère de faible  $T_g$ ; par contre, celle-ci n'étant pas stable d'où l'idée, d'utiliser des polymères à valeurs de  $T_g$  élevées pour figer l'orientation des chromophores [30].

Les polymères photoréfractifs conventionnels sont dopés avec un sensibilisateur qui forme très souvent un complexe à transfert de charge avec les espèces transportées. Ces matériaux sont généralement des polymères optiquement non linéaires à transfert de charge ou inertes. Cependant, il a été trouvé qu'il est difficile d'obtenir un bon alignement des moments dipolaires à partir des polymères en position tête à queue par la polarisation électrique, et une nouvelle série de polymères dans la chaîne principale contenant des séquences tête à tête a été proposée.

La caractérisation par DSC montre que leur caractère est amorphe et que la température de transition vitreuse  $T_g$  correspondante se situe entre 94 et 117 °C, elle augmente avec la diminution de la longueur des groupes alkyle séparant les deux anneaux du carbazole. Les films minces obtenus ont manifesté un caractère NLO de second ordre [44].

### **I.3- Application des polymères semi-conducteurs et conducteurs**

De nos jours, nous rencontrons les plastiques sur une base quotidienne, dans les vêtements, les sacs ou même les meubles. Ils ont l'avantage qu'ils sont flexibles et résistants contre des influences environnementales telles que la corrosion. Cependant, Ils ont également trouvé leur application pour la réalisation de composants électroniques actifs : diodes et transistors à effet de champ. Combinant les propriétés mécaniques et les bas coûts de production de matériaux polymères avec les propriétés électriques des semi-conducteurs. La première étape vers de tels matériaux organiques fonctionnels a été réalisée au début des années 50, quand on a observé la conduction électrique dans des cristaux d'anthracène, bien que la conductivité électrique ait été extrêmement basse. Plus tard, les systèmes de polymère guest/host ont trouvé leur utilisation dans des applications xérogaphiques. Il a été découvert que le dopage du polyacétylène par l'iode augmente la conductivité électrique par dix ordres de grandeur. Cette découverte a ouvert une perspective entièrement nouvelle sur l'applicabilité des molécules organiques en tant que matériaux actifs dans l'électronique moderne [45].

#### **3.1- Applications des polymères semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de :

##### **1- Diodes électroluminescentes organiques (OLED)**

Le principe des dispositifs organiques électroluminescents (OLED) est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Deux types diodes organiques à base de PNVK: ITO/PNVK/Al et ITO/PEDOT/PNVK/Alq<sub>3</sub>/MgAg avaient été reportés dans la thèse de M. Ben Khalifa. Le PNVK utilisé possède de bonnes propriétés de transport de trous. La densité de pièges des trous est de l'ordre de  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et la mobilité des trous mesurée par les expériences de temps de vol est de l'ordre de  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Pour améliorer l'injection des trous et obtenir ainsi une tension de seuil plus faible, nous avons déposé du poly (éthylène dioxythiophène) (PEDOT) entre le ITO et le PNVK. Ce matériau est utilisé comme couche d'injection des trous (HIL) (Hole injecting layer) ayant une conductivité électrique élevée supérieure à  $10 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à température ambiante. Cependant une couche de tris-hydroxy quinoline aluminium (Alq<sub>3</sub>) qui exhibe une mobilité des électrons de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  est utilisée comme couche de transport d'électrons et couche active [2].

A partir de 2002, les appareils photo et les téléphones mobiles contenant des affichages d'OLED ont commencé à apparaître dans le marché. D'autre part, en comparant les affichages

d'OLED à ceux de LCDs, il a été trouvé que ces derniers sont limités par l'effet d'ouverture par contre, ceux d'OLED ont un angle pratiquement illimité de vision ( $165^\circ$ ). Ils ont une luminosité très intense et la valeur du rapport de contraste plus élevée de 100:1 permet d'avoir une image qui semble être naturelle. La vitesse de commutation de l'ordre de la microseconde des l'OLEDs a entièrement éliminé le problème du temps de réponse des LCDs.

Selon quelques sources, plus de 80 compagnies et universités autour du monde sont impliquées dans la recherche d'OLED. Clairement, il y a beaucoup d'intérêt et beaucoup de potentiel dans cette nouvelle technologie [46].

## **2- Transistors à effet de champ organique (OFET)**

Le terme transistor provient de l'anglais transfer resistor (résistance de transfert), c'est le composant électronique actif fondamental utilisé principalement comme interrupteur commandé, aussi pour l'amplification pour stabiliser une tension, moduler un signal. Il ne s'agit pas de concurrencer la technologie silicium pour faire des microprocesseurs puissants, mais de développer une électronique simple qui puisse être produite en grande quantité, et donc avoir un coût très faible [2]. Donc, dans les années 90 la voie scientifique pour la réalisation des premiers transistors organiques est démontrée. Il a été trouvé que la mobilité est un paramètre clé pour la performance des transistors. Elle détermine la vitesse des charges sous l'influence d'un champ électrique donné. Les transistors obtenus par dépôt sous forme vapeur sous vide, et gravure par photolithographie montrent des composants très performants présentant une mobilité de  $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et une tension au seuil de 2 V. Ces valeurs restent encore éloignées des performances du silicium dont la mobilité est de  $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et une tension au seuil de 1V [47].

## **3- Panneaux solaires**

Ils sont destinés à récupérer une partie du rayonnement solaire pour le convertir énergie solaire. On distingue essentiellement les panneaux solaires thermiques qui convertissent la lumière en chaleur et les panneaux solaires photovoltaïques qui la convertissent en électricité. Au fur et mesure que les préoccupations pour la protection de l'environnement augmentent, cette forme d'énergie est devenue le symbole pour le rêve de produire de l'énergie propre du fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. En 2003, les panneaux solaires thermiques atteignent des rendements de 60 %. Quant aux panneaux photovoltaïques,  $1 \text{ m}^2$  produit une puissance d'environ 100 à 180 W. Ces cellules photovoltaïques constituées de polymères ont atteint un rendement énergétique de 5 %,

contre 15 % en 2006 pour la technologie utilisant le silicium. Ce dernier se trouve en abondance dans la silice qui constitue une bonne partie du sable de plages, mais sa purification et sa mise en oeuvre nécessitent plusieurs étapes très coûteuses. Par contre, les propriétés électroniques des macromolécules se trouvent dans leur propre structure, laquelle s'obtient par des mécanismes chimiques conduisant à son auto assemblage réalisé à un coût extrêmement faible [48,49].

#### **4- Fenêtres intelligentes**

Elles s'obscurcissent lorsqu'il y a trop de soleil. Cette technologie est utilisée dans la fabrication des lentilles de lunettes qui s'obscurcissent lorsqu'on sort à l'extérieur [50].

### **3.2- Applications des polymères conducteurs**

#### **1- Batteries**

Les polymères conducteurs sont les plus prometteuses pour substituer les batteries au plomb et au Cd-Nickel. Les propriétés redox de la polyaniline partiellement dopée permet son utilisation pour fabriquer l'anode. La cathode est généralement réalisée en lithium ou un alliage lithium/aluminium. Au cours de l'utilisation (décharge), l'anode en polymère se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte. A l'inverse des atomes de lithium qui sont oxydés sous forme de cations à la cathode, libérés dans l'électrolyte, ces processus, créant ainsi un courant électrique. Pour la performance des rechargements des batteries et l'emmagasiner de l'énergie créée, le polyacétylène a été utilisé grâce à sa grande surface spécifique (60 m<sup>2</sup>/g) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction importante de 1 à 3 V [2].

#### **2- Blindage électromagnétique**

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, combinant une bonne conductivité supérieure à 500 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> et une constante diélectrique faible (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques. Comme dans le cas de la polyaniline dopée utilisée dans le domaine du blindage électromagnétique [46]. Le polypyrrole, le polythiophène, et la polyaniline sont utilisés sous forme de couches minces pour obtenir des dispositifs électroactifs dans l'infrarouge. Ils présentent plusieurs applications [2,51].

### **3- Transport électrique**

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux conducteurs classiques pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion, satellite). On est cependant actuellement très loin de la réalisation industrielle [52].

### **4- Electrochromes (cellules de visualisation)**

L'une des propriétés spécifiques des polymères conducteurs concernant leurs propriétés redox, c'est à dire la possibilité de s'oxyder et de se réduire réversiblement par exemple par voie électrochimique. La forme oxydée possède généralement une couleur différente et plus foncée que la forme réduite. Des cellules de visualisation ont été réalisées avec du polythiophène qui passera du rouge (forme réduite) au bleu (forme oxydée) et le nombre de cycles possibles est de l'ordre de  $10^5$  [2]. Les caractéristiques obtenues permettent d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision.

### **5- Condensateurs**

Le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquence plus élevées. De plus, la mise en oeuvre par dépôt est facilement réalisable [48].

### **6- Encres conductrices**

La déposition de polymères conducteurs grâce aux procédés d'impression classiques et grâce au jet d'encre permet à l'électricité de circuler agissant de ce fait comme des fils électriques. Les principaux polymères conducteurs utilisés pour les encres conductrices sont: le polythiophène (PT), le polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy). L'utilisation du jet d'encre permet de déposer directement les matériaux sous le contrôle d'un ordinateur et uniquement la quantité nécessaire (procédé additif), ce qui permet d'économiser la matière première. Les produits obtenus sont caractérisés par la légèreté, et par la brillance avec la bonne qualité de couleurs [52].

### **3.3-Application du PNVK**

Depuis l'année 1960, les poly (N-vinylcarbazole) sont utilisés en reprographie grâce à leurs propriétés photoconductrices [2]. Après, il a été utilisé en compétition avec le sélénium en xérographie (ou électrophotographie). Cette technique sert à la reproduction de documents sans contact par l'intermédiaire de particules de polymères thermoplastiques colorés en noir et pouvant être chargés par triboélectricité qui sont désignés par le terme anglais Toner [18].

Actuellement les recherches se concentrent au niveau mondial sur l'application du PNVK dans l'industrie électronique dû à sa grande résistance thermique et chimique, combinée à ses excellentes propriétés électriques, photoconductrices et photorétractives. Le poly(N-vinylcarbazole) et les polymères relatifs contenant des unités carbazole sont particulièrement les polymères les plus importants de transport de charge utilisés dans le cas des OLEDs. Donc, le PNVK présente un grand intérêt en holographie, en optoélectronique, en électroluminescence, en optique non-linéaires et dans stockage des données électroniques [28].

## **CHAPITRE II**

### **DESCRIPTION DES METHODES NUMERIQUES DIFFERENTIELLES ET INTEGRALES POUR LE CALCUL DES PARAMETRES CINETIQUES**

## II.1- Introduction

Le comportement de la thermodégradation des polymères est étudié en vue de déterminer leur stabilité thermique et les paramètres cinétiques comme l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de la réaction. Diverses techniques ont été développées telles que l'analyse thermique différentielle (ATD), le balayage différentiel calorimétrique (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), et l'analyse de volatilisation thermique (TVA). L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à suivre l'évolution de la perte de poids d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, alors que la TVA est basée sur le piégeage des produits volatiles suivi par leur caractérisation par des méthodes spectroscopiques de masse, d'UV et d'IR.

La dégradation des polymères correspond à la rupture des liaisons chimiques sous l'effet de la chaleur qui dépasse l'énergie de dissociation des liaisons. C'est un phénomène complexe parce que les composés intermédiaires sont très difficiles à suivre tels que les radicaux ou les atomes libres, c'est pourquoi les modèles mathématiques ont été développés [53].

Il est à signaler qu'en littérature une seule courbe de perte de poids en régime dynamique est équivalente à une série de courbes isothermes. Les paramètres cinétiques déterminés ne peuvent pas être entachés d'erreur, étant donné qu'on ne change pas d'échantillon d'une expérience à une autre.

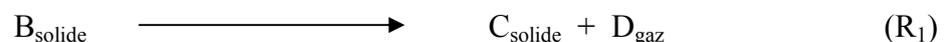
L'inconvénient de la méthode non isotherme comparée à la méthode isotherme est que le mécanisme réactionnel ne peut pas être généralement déterminé et le sens physique des paramètres cinétiques dynamiques n'est pas toujours certain.

En premier lieu, nous décrivons les méthodes mathématiques qui serviront à la caractérisation de la cinétique de la thermodégradation et leur application au système étudié.

La perte de poids finale peut conduire à la détermination du temps de vie du matériau dans un milieu donné.

## II.2- Analyse théorique

En général, l'équation chimique d'une réaction de dégradation thermique d'un polymère solide s'écrit:



Où,  $B_{\text{solide}}$  correspond au matériau initial,  $C_{\text{solide}}$  et  $D_{\text{gaz}}$  sont les différents produits formés. La conversion (degré de décomposition) est définie par la relation suivante:

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (\text{II.1})$$

Où,  $m_0$  et  $m_t$  sont respectivement les masses initiale, finale et celle à l'instant donné  $t$ .  
L'expression de la vitesse de décomposition sera:

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (\text{II.2})$$

Où,  $f(X)$  est la fonction qui dépend du mécanisme particulier de décomposition.  
 $k$  est la constante de vitesse qui peut s'écrire sous la forme de la relation d'Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle,  $A$  est le facteur pré-exponentiel (en  $\text{sec}^{-1}$ ),  $E$ , est l'énergie d'activation de la décomposition,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $1,987 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température en Kelvin (K). L'équation (II.3) montre que  $k$  varie exponentiellement avec la température  $T$ . La combinaison entre cette dernière relation et celle d'Arrhenius donne l'expression suivante:

$$\frac{dX}{dt} = Af(X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{II.4})$$

Si la vitesse de chauffe  $\beta$  est une fonction linéaire du temps, on a :  $\frac{dT}{dt} = \beta$ , la variation du degré de décomposition peut être analysée comme une fonction de la température, on déduit :

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} f(X) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{II.5})$$

Les équations (II.4) et (II.5) sont celles de base pour le calcul cinétique [54] et l'intégration de (II.4) peut s'exprimer dans des conditions constantes par une relation de la forme :

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = kt \quad (II.6)$$

Pour la décomposition dynamique, l'équation (II.4) prend la forme :

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(y) = \frac{A}{\beta} I(E,T) \quad (II.7)$$

Où,  $y = E/RT$ ,  $p(y) = \int_{y_0}^y (\exp(-y)/-y^2) dy$  et  $I(E,T) = \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT$  [58].

### II.3- Mécanisme de réaction

Dans le cas des polymères, la fonction intégrale  $g(X)$  est une fonction soit sigmoïdale ou de décélération.  $g(X)$  correspond aux différents mécanismes qui peuvent être adaptés aux résultats expérimentaux. La fonction  $f(X)$  dépend du taux du solide restant lors du processus de dégradation. Les différentes expressions algébriques des fonctions intégrales de  $g(X)$  et différentielles de  $f(X)$  pour le mécanisme de réaction à l'état solide utilisé dans la cinétique de la décomposition sont énumérées dans le tableau 2. Elles ont été proposées en utilisant les données de la TG [54-56].

**Tableau 2 :** Fonctions cinétiques f(X) et g(X) des différents processus à l'état solide [54-56].

Symbole	g(X)	f(X)	Mécanisme
Courbes sigmoïdales			
A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-X)]^{1/2}$	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{-1}$	Nucléation et croissance (équation Avrami 1)
A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-X)]^{1/3}$	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{-1/2}$	Nucléation et croissance (équation Avrami 2)
A <sub>4</sub>	$[-\ln(1-X)]^{1/4}$	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{-1/3}$	Nucléation et croissance (équation Avrami 3)
Courbes de décélération			
R <sub>1</sub>	X	constante = 1	contraction linéaire
R <sub>2</sub>	$[1-\ln(1-X)]^{1/2}$	$2(1-X)^{1/2}$	contraction surfacique
R <sub>3</sub>	$[1-\ln(1-X)]^{1/3}$	$3(1-X)^{2/3}$	contraction volumique
D <sub>1</sub>	X <sup>2</sup>	$1/(2X)$	Diffusion mono-dimensionnelle
D <sub>2</sub>	$(1-X)\ln(1-X)+X$	$-1/\ln(1-X)$	Diffusion bi-dimensionnelle
D <sub>3</sub>	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$	$3(1-X)^{2/3} / 2[1-(1-X)^{1/3}]$	Diffusion tri-dimensionnelle
D <sub>4</sub>	$(1-2/3X)-(1-X)^{2/3}$	$3/2[(1-X)^{-1/3}-1]$	Diffusion tri-dimensionnelle
F <sub>1</sub>	ln(1-X)	1-X	Nucléation aléatoire avec un noyau sur la particule individuelle
F <sub>2</sub>	$1/(1-X)$	$(1-X)^2$	Nucléation aléatoire avec deux noyaux sur la particule individuelle
F <sub>2</sub>	$1/(1-X)^2$	$1/2(1-X)^3$	Nucléation aléatoire avec deux noyaux sur la particule individuelle

## II.4- Méthodes intégrales et différentielles utilisées lors de l'étude du comportement thermique des matériaux polymériques

En vue de déterminer les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel A et l'ordre de la réaction n, il existe deux méthodes expérimentales suivant qu'elles utilisent la loi de vitesse sous sa forme différentielle ou intégrale. Les méthodes différentielles sont basées sur la variation des données thermogravimétriques de la vitesse de chauffe, et les méthodes intégrales sont basées sur l'intégration de l'équation d'Arrhenius qui ne possèdent pas une solution exacte. Cependant, en littérature plusieurs approches mathématiques ont été proposées dont on peut citer:

### 4.1- Méthodes intégrales

#### 1- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa

L'énergie d'activation E peut être calculée par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa [54] qui est basée sur l'équation (II.7), obtenue par l'intégration de l'équation (II.5). L'expression du logarithme décimal de (II.7) peut se mettre sous la forme :

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{g(X)R}\right) + \log p(y) \quad (\text{II.8})$$

Où,

$$p(y) = \frac{e^{-x}}{x^2} \sum_{n=1}^n (-1)^{n-1} (n!/x^{n-1}) \quad (\text{II.9})$$

et g(X) est la fonction de la conversion.

Les valeurs de y comprises entre 20-60 % sont les limites de l'utilisation de l'approximation de Doyle. Dans ce cas la fonction p(y) peut s'exprimer par l'approximation suivante :

$$\log p(y) = 2.315 - 0.456 y \quad (\text{II.10})$$

La substitution de (II.10) dans (II.8) donne :

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{g(X)R}\right) + 2.315 - \frac{0.4567 E}{RT} \quad (\text{II.11})$$

A différentes valeurs de la vitesse de chauffe  $\beta$ , l'énergie d'activation  $E$  est calculée d'après la pente de la courbe de  $\log \beta$  en fonction de  $1/T$  pour un degré de décomposition fixe sans connaître la valeur de l'ordre de la réaction.

## 2- Méthode de Coats-Redfern

C'est la méthode la plus utilisée pour le calcul des paramètres cinétique des processus de dégradation thermique. L'équation (II.5) s'écrit aussi sous la forme:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (\text{II.12})$$

En prenant :

$$f(X) = (1-X)^n \quad (\text{II.13})$$

Où,  $n$  est l'ordre de la réaction.

L'intégration de cette dernière équation par la méthode Coats-Redfern mène à :

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{II.14})$$

Pour toutes les valeurs de l'ordre  $n$  différentes de 1, le logarithme décimal de (II.11) s'écrit :

$$\log \left[ \frac{1-(1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \left\{ \log \left( \frac{AR}{\beta E} \right) \left[ 1 - \left( \frac{2RT}{E} \right) \right] \right\} - \left( \frac{E}{2.3RT} \right) \quad (\text{II.15})$$

Dans le cas de  $n$  égale à 1, le logarithme décimale de (II.13) peut se mettre sous la forme de :

$$\log \left[ -\log \frac{(1-X)}{T^2} \right] = \left\{ \log \left( \frac{AR}{\beta E} \right) \left[ 1 - \left( \frac{2RT}{E} \right) \right] \right\} - \left( \frac{E}{2.3RT} \right) \quad (\text{II.16})$$

Les équations (II.15) et (II.16) dérivent de l'approximation suivante :

$$\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E}\right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.17})$$

En se basant sur l'approximation mathématique suivante :

$$\int_u^\infty \exp(-u) u^{-b} du \approx u^{1-b} \exp(-u) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)^n}{u^{n+1}} \quad (\text{II.18})$$

La courbe représentant  $\log\left[\frac{1-(1-X)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$  et de celle de  $\log\left[-\log\frac{(1-X)}{T^2}\right]$  en fonction de  $T^{-1}$  respectivement pour  $n \neq 1$  et  $n = 1$  donne une ligne droite dont la pente correspond à  $\left(-\frac{E}{2.3R}\right)$  [57-59].

Coats-Redfern utilisent une approximation asymptotique pour résoudre l'équation (II.5), et ils obtiennent l'expression suivante :

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.19})$$

En traçant  $\ln g(X)$  en fonction de  $10^3/T$ , on peut déterminer l'énergie d'activation de chaque processus de dégradation.

### 3- Méthode de Van Krevelen et col.

L'application des méthodes de Van Krevelen et Horowitz-Metzger nécessitent la connaissance du mécanisme de réaction pour déterminer l'énergie d'activation d'un système. Ces deux méthodes utilisent une température arbitraire ou de référence, et une série d'approximations et de simplifications mathématiques de la fonction  $p(y)$ .

Dans le cas de Van Krevelen, on peut écrire :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left( 1 - \frac{T - T_r}{T_r} + \dots \right) \quad (\text{II.20})$$

Et aboutissant finalement à l'équation de Van Krevelen sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln \left[ 1 - \frac{(1-X)^{1-n}}{1-X} \right] = \ln \left[ \frac{A}{\beta} \left( \frac{0.368}{T_r} \right)^{\frac{E}{RT_r}} \left( \frac{E}{RT_r} + 1 \right)^{-1} \right] + \left( \frac{E}{RT_r} + 1 \right) \ln T \quad (\text{II.21})$$

En traçant le  $\ln \left[ 1 - \frac{(1-X)^{1-n}}{1-X} \right]$  en fonction  $(\ln T)$ , une ligne droite est obtenue pour un choix correcte de l'ordre de la réaction et les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel peuvent être déterminées [55,60]. Concernant le type de la réaction, le choix de l'ordre est critique et son influence sur la détermination des paramètres cinétiques surtout sur le processus non isotherme est remarquable.

#### 4- Méthode de Horowitz-Metzger

Horowitz-Metzger ont dérivé une méthode intégrale approximative permettant l'évaluation de la cinétique de la dégradation. La température de référence est définie par  $T_s$  tel que:  $T = T_s + \theta$

Et  $T_s$ , correspond à la température expérimentale lorsque le rapport de  $\frac{m}{m_0}$  est égal à 0.368 de la réaction du premier ordre. En utilisant cette approximation, on obtient l'équation suivante :

$$\text{Ln} \left[ 1 - \left( \frac{m_t - m_f}{m_0} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-X) = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad (\text{II.22})$$

Pour  $n \neq 1$ , on obtient l'expression suivante :

$$\ln \left[ 1 - \left( \frac{m_t - m_f}{m_0 - m_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n) = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad (\text{II.23})$$

Où,  $m_0$ ,  $m_f$  sont les masses initiale et finale, et  $m_t$  est la masse restant à une température donné  $T$  en Kelvin.  $E$  est l'énergie d'activation,  $\theta = T - T_s$ ,  $T_s$  est la température du pic de DTG (température maximale de décomposition), et  $T$  est la température correspond à la perte de masse [60,61].

### 5- Méthode de MacCallum-Tanner

MacCallum-Tanner [62] ont utilisé une version modifié pour développer de nouvelles séries d'intégrale de l'équation de vitesse pour différents ordres de réactions et de large intervalle approximatif correspondant à l'intégration de la fonction de la température. L'équation (2) sous sa forme dimensionnelle corrigée s'écrit:

$$-\frac{dm_a}{dt} = \frac{K}{V^{n-1}} \frac{m_a^{n-1}}{M_a^{n-1}} \quad (\text{II.24})$$

Où,  $K$  a des dimensions de volume  $^{(n-1)}$ .mol  $^{(n-1)}$ .temps $^{-1}$ , comme exigé par la loi d'action de masse.  $M_a$  est la masse moléculaire du composant actif qui reste constante. La conséquence la plus importante de l'application de l'équation (II.24) par l'analyse thermogravimétrique est que  $V$ , le volume du système réactif, n'est pas constant et dépend du poids et de la densité de l'échantillon global à un temps donné  $t$ . L'équation (II.24) peut être re-écrite comme suit :

$$-\frac{dm_a}{dt} = \frac{Kd^{n-1}}{M_a^{n-1}} \frac{m_a^n}{(m_a + m_r)^{n-1}} \quad (\text{II.25})$$

Dans laquelle,

$$V^{n-1} = \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{d^{n-1}}$$

$d$  est la densité de l'échantillon global et  $m_r$  est le poids total de l'échantillon non-réagi.

Le réarrangement de l'équation (II.25) donne:

$$\frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a = K' dt \quad (\text{II.26})$$

En substituant l'équation (3) dans (II.26), on obtient :

$$-\int_{m_a^0}^{m_a} \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a = \frac{A'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{II.27})$$

$\beta$  est la vitesse de chauffe qui est égale à  $\frac{dT}{dt}$  et  $A'$ , est le facteur pré exponentiel qui es lié à la masse moléculaire et la densité.

L'intégration séparément du poids sera exprimé par :

$$g(m_a) = -\int_{m_a^0}^{m_a} \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a \quad (\text{II.28})$$

Pour facilité les calculs, la fraction du degré de conversion est utilisé,  $1-C$  est défini par  $\frac{m_a}{m_a^0}$  et  $C$  est la fraction de conversion.  $m_a^0$  est le poids initial du composant réactif,  $m_0$  est le poids initial et  $S$  est défini comme  $\frac{m_r}{m_0}$ . L'intégration de l'équation (II.26) en fonction de température donne:

$$g(T) = \frac{A'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{II.29})$$

$$= \frac{A'E}{\beta R} \left[ \frac{-e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right] \quad (\text{II.30})$$

$$= \frac{A'E}{\beta R} p(x) \quad (\text{II.31})$$

Où :  $\left( x = -\frac{E}{RT} \right)$

Des réactions précédentes, MacCallum-Tanner ont fourni une forme intégrée rapprochée du taux de dégradation en fonction de la température. L'intégral complet de l'équation de vitesse peut s'exprimer par :

$$\log g(X) = \log \frac{AE}{\beta R} - 0.48E^{0.44} - \frac{(0.45 + 0.22E)}{Tx10^{-3}} \quad (\text{II.32})$$

Si  $n = 1$ ,

$$g(X) = -\text{Ln} \left( \frac{1}{1-X} \right) \quad (\text{II.33})$$

Si  $n=2$ ,

$$g(X) = -\log \left[ \frac{1}{1-X} \right] + \left[ \frac{S.X}{(1-X)(1-S)} \right] \quad (\text{II.34})$$

lorsque  $n \neq 1$  et  $2$ ,

$$g(X) = \frac{1 - (1-n)^{1-n}}{1-n} \quad (\text{II.35})$$

La forme de  $g(X)$  dépend de l'ordre de réaction et la quantité du résidu qui n'a pas réagi. En traçant la courbe représentant la fonction  $g(X)$  en fonction de l'inverse de la température absolue selon l'équation (II.32). L'énergie d'activation,  $E$ , et le facteur pré-exponentiel,  $A$ , pour la réaction peuvent être déterminés.

## 4.2- Méthodes différentielles

### 1- Méthode de Friedman

C'est la méthode différentielle la plus utilisée [63] dont la valeur de la vitesse de chauffe  $\beta$  varie d'une expérience à une autre. D'après (II.4), Friedman a proposé l'équation suivante :

$$\left( -\frac{1}{m_0} \right) \left( \frac{dm}{dt} \right) = A \exp \left( \frac{E}{RT} \right) f \left( \frac{m}{m_0} \right) \quad (\text{II.36})$$

Où,  $m_0$  et  $m$  sont les valeurs des masses initiale et au temps  $t$  donné,  $f \left( \frac{m}{m_0} \right)$  varie en fonction de la masse de l'échantillon. En prenant son logarithme, on peut déduire l'équation

suivante dans laquelle  $f\left(\frac{m}{m_0}\right)$  est supposée d'être constante pour toutes les valeurs prises de  $\frac{m}{m_0}$  :

$$\ln\left(-\frac{1}{m_0}\right)\left(\frac{dm}{dt}\right) = \ln A + \ln f\left(\frac{m}{m_0}\right) - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.37})$$

La courbe qui représente  $\ln\left(-\frac{1}{m_0}\right)\left(\frac{dm}{dt}\right)$  en fonction de  $1/T$  à différentes vitesses de chauffe donne des lignes droites, et à partir des pentes on peut déterminer les énergies d'activation. L'extrapolation de la droite sur l'axe des ordonnées correspond à  $\ln\left[Af\left(\frac{m}{m_0}\right)\right]$ , donc la valeur du facteur pré-exponentiel  $A$  peut être déterminée pour des valeurs de  $\left(\frac{m}{m_0}\right)$  connues.

Dans le but d'évaluer l'ordre de la réaction  $n$ , on peut déduire que :

$$f\left(\frac{m}{m_0}\right) = \left[\frac{(m-m_f)}{m_0}\right]^n \quad (\text{II.38})$$

Où,  $m_f$  est le poids final d'où:

$$\ln\left[Af\left(\frac{m}{m_0}\right)\right] = \ln A + n \ln\left[\frac{(m-m_f)}{m_0}\right] \quad (\text{II.39})$$

La courbe représentative des valeurs moyennes du processus de la dégradation de  $\ln\left[Af\left(\frac{m}{m_0}\right)\right]$  en fonction de  $\ln\left[\frac{(m-m_f)}{m_0}\right]$  donne une droite dont la pente est égale à  $n$ .

## 2- Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger [64] peut être utilisée indépendamment de la conversion. Elle peut déterminer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition sans nécessité de connaître l'ordre de la réaction  $n$ . Si on considère dans l'équation (II.4) que le comportement général des polymères obéit à l'équation typique (II.13), on peut déduire que:

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.40})$$

Pendant l'augmentation de la température, la vitesse de la réaction  $\frac{dX}{dt}$  atteint une valeur maximale puis retourne à la valeur de zéro lorsque tout le réactif a réagi. Le maximum de la perte de poids aura lieu lorsque  $\frac{d}{dt}\left(\frac{dX}{dt}\right)$  est égale à zéro. La méthode nécessite d'extraire les valeurs des températures ( $T_{\max}$ ) correspondantes au maximum de la première dérivée de la courbe de perte de poids (valeurs correspondantes au point d'inflexion des thermogrammes obtenus à la vitesse de réaction maximale),  $X_m$  est la conversion maximale. Lorsque on différencie l'équation (II.40) par rapport au temps, pour la valeur de l'ordre de la réaction  $n$  différent de zéro, l'expression obtenue s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2X}{dt^2}\right)_m &= A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \left(\frac{E}{RT_m^2}\right) \left(\frac{dT_m}{dt}\right) (1-X)_m^n + A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) n(1-X)_m^{n-1} \left(-\frac{dX}{dt}\right)_m \\ &= \left(\frac{dX}{dt}\right)_m \times \left[ -\frac{\beta E}{RT_m^2} A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) n(1-X)_m^{n-1} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

En prenant  $\frac{d^2X}{dt^2} = 0$ , (II.41) peut se mettre sous la forme de :

$$\text{Ln}\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \text{Ln}\frac{AR}{E} + \text{Lnn}(1-X_{\max})^{n-1} \right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (\text{II.42})$$

La courbe représentant  $\text{Ln}\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_{\max}}$  donne une droite permettant de déterminer la valeur de  $E$  sans connaître au préalable le mécanisme de la réaction de dégradation.

### 3- Méthode de Chatterjee et Conrad

En substituant l'équation (II.13) dans l'équation (II.4) on obtient :

$$-\frac{d(1-X)}{dt} = \frac{dX}{dt} = A(1-X)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{II.43})$$

En écrivant le logarithme népérien de la relation (II.43), on déduit alors :

$$\text{Ln} \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] = \text{Ln} \left[ \frac{dX}{dt} \right] = \text{Ln} A + n \text{Ln}(1-X) - \frac{E}{RT} \quad (\text{II.44})$$

Si on réarrange l'équation (II.44) pour  $n = 1$ , on peut avoir :

$$\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] - \log(1-X) \right\} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.45})$$

Selon Chatterjee et Conrad [65], si  $\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] - \log(1-X) \right\}$  est tracée en fonction de  $\frac{1}{T}$ , il

est possible d'obtenir une ligne droite dont la pente serait égale à  $-\frac{E}{R}$ . L'ordre de réaction  $n$

peut prendre les valeurs 0.5, 1 ou 2.

## **Chapitre III**

### **THERMOSTABILITE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DE QUELQUES POLYMERES A BASE DE NVK MODIFIES**

### III.1- Cinétique de la dégradation thermique des macromolécules semi-rigides

#### 1.1- Cas du poly (N-vinylcarbazole)

##### 1- Influence des conditions de préparation sur la dégradation thermique du PNVK

Parmi les composés N-hétérocycliques, le poly (N-vinylcarbazole), PNVK, est bien connu par sa stabilité thermique, ses caractéristiques physiques et photoconductrices intéressantes. Le monomère N-vinylcarbazole est un composé à électrons- $\pi$ , avec des centres de polymérisation à la fois sur le noyau de benzène et sur le groupe vinyle. Dépendant des conditions de polymérisation, un polymère conjugué (lié par les noyaux benzéniques) ou non conjugué (lié via les groupes vinyliques) peut être obtenu. Les propriétés principales du PNVK dépendent des modes d'obtention de celui-ci et varient d'un échantillon à un autre.

Dans ce contexte, Barrales et col. [66] ont étudié la dégradation thermique du PNVK préparé par polymérisation radicalaire dans le benzène en présence d'AIBN par pyrolyse de flamme, pyrolyse contrôlée et par analyse thermogravimétrique dynamique. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le PNVK se décompose totalement en monomère (se dépolymérise) selon un mécanisme au hasard par étapes (stepwise unzipping mechanism).

La cinétique du processus obtenue, en appliquant la méthode de vitesse de chauffe multiple, a permis d'estimer la valeur de l'énergie d'activation globale qui est de  $40 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et un ordre de réaction égal à peu près à un. Quelques considérations thermodynamiques ont été prises en vue d'expliquer la valeur de l'énergie d'activation du processus entier de la dégradation. D'une part, l'empêchement stérique de la rotation libre autour des liaisons -C-C- de la chaîne principale. D'autre part, deux facteurs : le volume considérable du substituant et la rigidité de la chaîne principale affectent la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère.

Il a été établi en littérature que, l'étude de la stabilité thermique des polymères ayant une valeur de la température de transition vitreuse  $T_g$  élevée, est réalisable dans un domaine de température fort allant de  $500$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , en particulier dans la technique de pyrolyse.

Il existe une variété de valeurs de  $T_g$  rangées dans l'intervalle de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $211 \text{ }^\circ\text{C}$  dépendant de la méthode de la détermination et de la nature de l'échantillon [67]. La température de transition vitreuse du deuxième ordre est la plus élevée par rapport aux autres polymères vinyliques.

L'existence de doubles liaisons conjuguées entre la chaîne principale et le substituant rend ce polymère intéressant. De ces points de vue, la dégradation thermique du PNVK a un intérêt particulier pour les raisons suivantes :

-Le NVK peut être polymérisé en utilisant des initiateurs cationiques ou radicalaires donnant un polymère à haut poids moléculaire  $M_w$ .

-L'existence de liaisons conjuguées dans le polymère.

## **2- Influence du poids moléculaire sur la dégradation thermique du PNVK**

Zamora et col. [68] ont étudié l'influence du poids moléculaire sur la dégradation thermique du poly (N-vinylcarbazole) par la technique de thermogravimétrie isotherme et dynamique. Pour des PNVK ayant des valeurs moyennes de poids moléculaire  $M_w < 10^5$ , le PNVK se comporte comme une chaîne rigide. Le processus de la dégradation est influencé par la flexibilité de la chaîne, les énergies de liaison ainsi que la conformation qui peut être un facteur important dans le processus. Barrales et col. [66] n'ont signalé aucune influence, cependant lors de cette étude une relation linéaire entre l'énergie d'activation globale  $E$  et  $M_w$  a été trouvée. Dans cette même étude, il a été noté que d'après les thermogrammes obtenus, la proportion du résidu carboné varie avec la vitesse de chauffe et le poids moléculaire, mais aucune corrélation n'a été obtenue.

Pour des valeurs moyennes de  $M_w$  allant de  $2.6 \times 10^5$  à  $6.7 \times 10^5$ , des interactions inter et intramoléculaires peuvent avoir lieu (effets de flexibilité de la chaîne).

### **1.2- Cas du poly (N-vinylcarbazole) substitué**

Des recherches intenses ont été réalisées afin d'améliorer les propriétés de ce polymère par modification chimique. Les études sur la synthèse de nouveaux polymères sont développées selon deux directions : sur un côté, par synthèse de quelques monomères à base de N-vinylcarbazole et ses dérivés, et sur l'autre côté par modification chimique du PNVK.

Des travaux sur la modification chimique du poly (N-vinylcarbazole), telles que les réactions de nitration, de chloro-méthylation et d'halogénéation ont été discutés dans le chapitre I.

Trebacz [69] a étudié l'influence des différents substituants (Cl, Br,  $CH_3$  et  $OCH_3$ ) sur la température initiale de décomposition (TDI) de deux polymères : l'un monosubstitué et l'autre disubstitué. Il a conclu que parce que les substituants insérés ayant des électronégativités différentes, par conséquent leur effet inductif sera impliqué dans le processus de la dégradation thermique.

Compte-tenu des résultats thermogravimétriques, de pyrolyse et de chromatographie obtenus, des mécanismes tels que la dépolymérisation, les scissions au hasard et la décomposition en produits à bas poids moléculaire ont été proposés.

Gonzalez et col. [70] ont étudié la dégradation thermique du poly (N-vinylcarbazole) partiellement mononitré par thermogravimétrie. La nitration du PNVK réalisée en présence du diméthyl sulfoxyde (DMSO) a conduit à une nitration partielle, et a permis d'éviter le processus de gélification. Les comportements thermiques des PNVKs ont été déterminés par thermogravimétrie. Il a été trouvé que le PNVK non modifié est plus stable que les PNVKs nitré et dinitré.

La valeur de l'énergie d'activation calculée par la méthode de MacCallum-Tanner, pour une réaction d'ordre un, dans l'intervalle de température allant de 325 à 500 °C, est de 167 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le mécanisme de la dégradation de ce polymère est caractérisé par deux processus décelés par DSC.

Larringa et col. [71] ont étudié l'influence du poids moléculaire moyen Mw et de la vitesse de chauffe sur le processus de la dégradation thermique du PNVK phosphoré. Les spectres d'absorption de l'IR obtenus pour ces échantillons présentent l'apparition d'une bande située entre 900-1100 cm<sup>-1</sup> attribuée aux groupes P-O-H et une autre bande dans l'intervalle 1100-1230 cm<sup>-1</sup> due à la superposition de la vibration de P-O et de la vibration asymétrique des groupes PO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

D'après les résultats obtenus, la perte de masse à 900 °C est de 100 % pour le PNVK pur et de 80% pour le PNVK phosphoré, cependant la température initiale de décomposition TDI du PNVK non modifié est inférieure à celle du PNVK phosphoré.

La diminution de l'énergie d'activation du PNVK phosphoré a été attribuée à l'insertion du groupe H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> dans la chaîne du PNVK. Ceci peut être expliqué par le fait que les espèces formées lors de la dégradation thermique du PNVK phosphoré sont moins stables que ceux issus du PNVK dégradé. L'augmentation de la teneur en phosphore dans le PNVK diminue la stabilité thermique du polymère parce que la scission de la chaîne n'est pas affectée par le reste des segments.

Zamora et col. [72] ont également déterminé les transitions thermiques et le processus de la dégradation thermique du PNVK greffé par des unités 2, 9, 16,23-tétracarboxy-phtalocyanine [Fe (III) tcPc]. La fixation covalente de la phtalocyanine Pc sur la chaîne du PNVK combine les propriétés du polymère tels que : la solubilité, la stabilité thermique et le comportement mécanique avec celle du chélate. La mobilité du groupe carbazolyl et des unités [Fe (III) tcPc] influence les transitions thermiques du PNVK greffé.

Selon Bergiford et col. [73], la valeur de la température de transition vitreuse principale  $T_g$  se situe dans l'intervalle de 220-240°C.

Terrell et col. [74] ont suggéré que le PNVK peut présenter jusqu'à trois températures de transition vitreuse : deux correspondent aux stéréoblocs syndiotactique et isotactique respectivement égales à 549 K (276°C); 399K (126°C) et la troisième valeur égale à 200°C prise comme une température de transition vitreuse principale du PNVK.

D'après l'étude menée par Zamora et col. [72], il a été montré qu'à la fin du processus de la dégradation thermique il y a apparition d'un résidu insoluble important. L'analyse de celui ci par RMN et microanalyse élémentaire n'a révélé aucune information sur la structure du polymère greffé. La forme compliquée des thermogrammes TG n'a permis d'appliquer aucune approche mathématique pour déterminer les paramètres cinétiques correspondants.

### **1.3- Dopage du poly (N-vinylcarbazole) par les halogènes**

L'intérêt de l'étude faite par K. NAPO [75] dans sa thèse et par d'autres groupes [76-78] était non seulement d'améliorer la conductivité du poly (N-vinylcarbazole), mais aussi de le rendre absorbant dans le visible pour faciliter par exemple son utilisation en xérophotographie. il a été démontré que le poly(N-vinylcarbazole) qui est connu comme polymère photoconducteur est susceptible de former un sel complexe à transfert de charges avec chacun des halogènes suivant: le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I). Il a été aussi mis en évidence que le chlore attaque le polymère, dès la température ambiante, ce qui rend son utilisation aléatoire. De même, il y a une certaine réactivité entre le brome et le PNVK, et la réaction Br/PNVK n'est pas réversible, d'où sa difficulté d'emploi dès que l'échantillon doit subir des variations de température.

En 1996 Alimi et col. [79] ont étudié l'effet du recuit sur le PNVK dopé par l'iode aux températures de 370, 470 et 570 K pendant 24 heures sous vide ou sous atmosphère d'azote. Il a été trouvé que le recuit de la poudre pure du PNVK augmente sa qualité de cristallisation. Cependant, l'effet du recuit et de l'iode conduit à la dégradation du polymère qui sera complètement détruit à la température de 570 °C sous pression d'iode. La présence d'iode modifié le polymère à partir d'une température supérieure à 370 K et les liaisons associées au cycle aromatique et les liaisons C-N commencent à disparaître progressivement et un composé de  $NH_4I$  cristallin a été formé dû à la dégradation thermique du polymère. L'analyse thermogravimétrique a montré qu'après dopage et /ou recuit à basse température le PNVK obtenu est moins stable et que les chaînes obtenues sont formées de petites longueurs et lorsque la température de recuit dépasse 370 K la poudre commence à se réticuler. Aussi il a

été montré que la pyrolyse du PNVK sous vide dans la gamme de la température comprise entre 500-680 °C pendant 18 heures donne un polymère qui reste soluble dans des solvants communs et conduit à une perte de poids substantielle au dessus de 570 °C. Les produits volatiles de la pyrolyse explique la perte de poids au dessous de 620 °C correspondant au monomère N-vinylcarbazole formé. Lorsque la pyrolyse se fait à la pression atmosphérique d'azote, le PNVK chauffé pendant 18 heures à n'importe quelle température entre 300 et 680 K devient réticulé et insoluble. Donc toutes les modifications initiées par le recuit sous l'azote sont fortement amplifiées en présence d'iode. Cette forte réactivité est reliée à la formation de  $\text{NH}_4\text{I}$  dans la matrice polymérique dégradée.

Aussi d'après l'étude déjà faite par S. Touihri et col. [76], l'iode s'est montré qu'il est le plus intéressant puisque même après un traitement à 373 K pendant 24 heures sous atmosphère d'iode, il n'y a pas de trace de dégradation du PNVK. Dans ce cas, la morphologie des films obtenus dépend du processus de dopage qui permet la formation des complexes à transfert de charges et de la propreté du substrat utilisé (verre, mica, curseur en silice).

Ces résultats obtenus ont été confirmés par les travaux faits par S.Touihri et d'autres col. [77,78]. Les spectres de la résonance de spin d'électron (ESR) montre que la perte du brome de la poudre de PNVK est presque réversible pour des températures inférieures à 323 K, et à partir de cette valeur la réversibilité n'est pas totale par exemple à la température de 423 K l'irréversibilité est égale à 35 %. A partir de la température de 473 K le signal mesuré d'ESR est stable, indiquant que l'irréversibilité complète est presque réalisée. En ce qui concerne les couches minces, deux techniques de dopage ont été utilisées: un pré dépôt et l'autre un post dépôt. Il faut tout d'abord noter que le fait d'évaporer le PNVK entraîne une forte diminution de la longueur de chaînes lors du dépôt, quand celui-ci s'effectue à partir d'une poudre dopée par l'iode, en utilisant le processus de pré dépôt, les couches obtenues sont relativement inhomogènes. Donc l'utilisation de la technique de dopage post-dépôt est plus efficace pour obtenir des couches homogènes contenant jusqu'à 3 % d'atomes d'iode. Il est remarquable que les propriétés de ces couches se rapprochent de celles du PNVK et non celles des oligomères du vinylcarbazole comme c'est le cas des couches pures. Lorsque la chaîne du polymère est saturée, la conductivité deviendra jusqu'à dix fois supérieure à celles du PNVK pur, ce qui est logique compte tenu du fait que ces couches absorbent dans le visible [68,70-71]. L'analyse thermogravimétrique de ces films montre une perte de poids de 47 % entre 630 et 680 K, suivie d'une autre perte de 15 % entre 740 et 780 K pour la poudre du PNVK pur, ainsi que pour la poudre dopée d'iode à 370 K. Dans le cas des films mince de PNVK, une perte de poids progressive est observée, de même que celle des films dopés indiquant qu'ils

contiennent des composés luminescents. À la température élevée égale à 570 K, il y a la réticulation de la chaîne polymérique [78].

Toujours en ce qui concerne le dopage du PNVK par l'iode, une autre étude a été faite par Gonzalez et col. [80] concernant l'introduction du cation de  $I_3$  (dopant de type p) via le sel de bis-pyridine-iodonium tétrafluoroborate (IPYBF<sub>4</sub>) dans la structure chimique du PNVK pour modifier la conductivité du PNVK. La réaction de l'iode avec les différents solvants aromatiques comme la pyridine produit le IPY. Le procédé expérimental pour obtenir le complexe PNVK-IPY est de mélanger leurs deux solutions dissoutes dans le dichlorométhane à la température ambiante. Après 15 min, on obtient un précipité de couleur jaune-marron noté par PNVK-IPY-P. Lorsque le reste de la solution est ajouté au méthanol en excès, il apparaît un précipité noté par PNVK-IPY-S ; la réaction de nitration du PNVK par l'acide nitrique donne le PNVK-NO et leur réaction avec le IPY produit le PNVK-NO-IPY-P. Dans les deux complexes de polymère PNVK-IPY-P et PNVK-NO-IPY-P, la bande d'absorption du complexe se prolonge dans la région UV-vis dû à la formation d'un CTC.

Le comportement thermique de ces différents complexes formés est étudié simultanément par analyse thermogravimétrique et balayage différentiel thermique. Le IPY donne une perte de poids continue dans le domaine de température de 125-260 °C, produisant un résidu inférieur à 5 %. Les thermogrammes de PNVK-IPY-P montrent une première étape correspond à une perte en poids de 10 à 12 % qui reste stable dans l'intervalle de températures de 260 à 390 °C. Pendant la deuxième étape, la perte en poids atteint la valeur de 37 %. À la température de 379 °C, il apparaît un pic endothermique associé à la réaction redox donnant un PNVK carbocationique provoquant une scission rapide des chaînes à la température supérieure de 500 °C. En comparant les thermogrammes de PNVK-IPY-P avec ceux de PNVK-IPY-S, il est clair que ce dernier manifeste seulement une seule étape de dégradation. Les cations d'iodonium sont toujours présents dans le PNVK dans la gamme de la température allant de 380 à 390 °C. Dans le cas de l'échantillon du PNVK  $-I^+$  le résidu à 400 °C est considérablement plus élevé de 30 % par rapport à celui du PNVK-IPY-P. La dégradation thermique du PNVK  $-NO-IPY-P$  montre une très petite différence par rapport à celle du PVP-IPY-P qui peut être attribuée à la présence des groupes NO.

### III.2- Etude de la dégradation thermique de quelques polymères par les différentes méthodes numériques

#### 2.1- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa

Sun et col. [54] ont étudié la cinétique de la dégradation thermique du polyméthylphénylsiloxane contenant des groupes de méthacryloyl (PMPS-M) par analyse thermogravimétrique dynamique (TGA). Le PMPS-M a été synthétisé pour améliorer ses propriétés mécaniques. Sa dégradation thermique se fait par deux processus: le premier par ouverture de la chaîne (unzipping degradation) à 400 °C et le deuxième par réarrangement de la dégradation au dessus de 500 °C. En utilisant la méthode de Flynn-Wall-Ozawa, les valeurs de l'énergie d'activation ont été déterminées à partir de l'ajustement linéaire des courbes représentant  $\log \beta$  en fonction de  $1000/T$  sans connaître l'ordre de la réaction.  $E_1$  et  $E_2$  correspondent respectivement à 169 et 228  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et les mécanismes de dégradation thermique à l'état solide sont du type  $D_4$  et  $A_3$ . Concernant ces deux derniers processus, les formes intégrales sont définies dans le tableau 2 (chapitre II).

Cependant, Wang et col. [56] ont étudié la dégradation thermique des échantillons de poly (sulfone de sulfure de phénylène) PPSS dont la structure est formée d'unités répétitives de  $(-p-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-S-p-)$  à différentes vitesses de chauffe: 5, 10, 20 et 40  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote. La même méthode de Flynn-Wall-Ozawa résulte de l'approximation de Doyle, utilisant les conversions entre 5-20 %: La figure représentative de  $\ln \beta$  en fonction de  $1000/T$  donne des droites parallèles indiquant que les valeurs de  $E$  calculées à partir des pentes des différentes conversions 5, 8, 11, 14, 17, 20 % se rapprochent les unes des autres, ce qui confirme la validité de cette méthode appliquée. Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées sont représentées dans le tableau 3 ci dessous :

**Tableau 3:** Energies d'activation obtenues pour le polyméthylphénylsiloxane contenant des groupes de méthacryloyl à différentes conversion selon la méthode de Flynn-Wall-Ozawa [56].

X (%)	E (kJ.mole <sup>-1</sup> )	R
5	223	0.996
8	224	0.997
11	213	0.995
14	201	0.995
17	187	0.994
20	192	0.997

On peut déduire que l'énergie d'activation correspondant à 11 % est plus proche de la valeur obtenue en utilisant la méthode de Kissinger qui égale à 207 k J.mole<sup>-1</sup> correspondant à un mécanisme de type D<sub>2</sub> pour la valeur de la vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup>. Cette dernière valeur est supérieure à celle du PPS indiquant que la dégradation thermique du PPSS est plus difficile.

Erceg et col. [81] ont également étudié la dégradation thermique d'un blend de copolyesters aliphatique-aromatique (AAC) par thermogravimétrie dynamique. Parce que la quantité de déchets provenant de matières plastiques augmente de jour en jour et cause un problème écologique, par conséquent, le développement des plastiques biodégradables suscite un intérêt particulier. Le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) est un polymère thermoplastique, biodégradable fragile qui se décompose à des températures proches de la température de fusion de 180 °C. Pour remédier à ce problème, Le PHB a été mélangé à des copolyesters aliphatique-aromatiques qui sont obtenus à partir de 1,4-butanediol et de l'acide adipique et téréphtalique. La méthode de Flynn-Wall-Ozawa appliquée aux vitesses de chauffe respectives 2.5; 5; 10 et 20 °C/min sous atmosphère inerte d'azote, en vue de déterminer les

paramètres cinétiques du blend (PHB/AAC). Les valeurs de l'énergie d'activation et du logarithme décimal du facteur pré-exponentiel sont égales respectivement pour le PHB pur à 135 kJ.mol<sup>-1</sup> et 12.5 dans le domaine de conversion 0.10 à 0.90 et correspondent dans le cas de l'AAC à 179 kJ.mol<sup>-1</sup> et 13.1 dans le domaine de conversion égale à 0.20 à 0.85. Cependant, les valeurs de l'énergie d'activation E et log A obtenues pour le mélange de PHB/AAC sont inférieures à celles obtenues pour les matériaux non modifiés. Il est à signaler aussi qu'à titre d'exemple pour le mélange 70/30 de PHB/AAC, les valeurs de E et de log A restent presque constantes dans la gamme de conversion 0.10 à 0.65 et qui sont égales à 112-116 kJ.mol<sup>-1</sup> et de 9.8 à 10.6. Cependant, les valeurs de E et de log A obtenues par la méthode de Kissinger pour le même blend 70/30 en PHB/AAC et pour les échantillons PHB et AAC sont de l'ordre de 114; 135 et 179 kJ mol<sup>-1</sup> et de 10.2; 12.5 et 13.1 kJ mol<sup>-1</sup>. En conclusion, dans cette étude, les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par les deux méthodes sont en bon accord.

## 2.1- Méthode de Coats-Redfern

Park et col. [82] ont étudié la dégradation thermique du polyéthylène à haute densité (HDPE), à basse densité (LDPE) et à basse densité linéaire (LLDPE) par la technique thermogravimétrique non isotherme à plusieurs vitesses de chauffe comprises entre 10 et 50 °C.min<sup>-1</sup>. La masse initiale des échantillons utilisés varie entre 22.0 et 25.0 mg. Les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec un débit égal à 50 ml.min<sup>-1</sup>. Il a été constaté que, la méthode de Coats-Redfern proposée, a donné des valeurs de l'énergie d'activation E et de l'ordre de réaction n fiables pour la dégradation thermique du polyéthylène qui sont récapitulés dans le tableau 4 suivant:

**Tableau 4:** Valeurs de l'ordre de la réaction et de l'énergie d'activation obtenues par la méthode de Coats-Redfern pour le HDPE, le LDPE et le LLDPE [82].

$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	n			E (kJ/mole)		
	HDPE	LDPE	LLDPE	HDPE	LDPE	LLDPE
20	1.0	1.0	1.0	162.0	227.8	197.3
50	1.0	1.0	1.0	228.5	302.4	294.7

D'après les résultats obtenus, les valeurs les plus élevées correspondent au HDPE dans lequel la chaîne présente des embranchements cependant, les valeurs les plus basses sont celles du LLDPE.

Li et col. [83] ont étudié l'analyse des copolymères de phénolphtaléine modifiés par polyarylène nitrile éther par ATG-DTG. Dans cette étude, le copolymère modifié a été synthétisé par la réaction de substitution nucléophile du 2,6-difluorobenzonitrile (DFBN) avec des compositions variables de phénolphtaléine (PP) et d'hydroquinone (HQ). Il est connu en littérature que la teneur en PP influence la température de transition vitreuse, de même le groupe cyano de la chaîne principale sert comme un site potentiel pour la réaction de réticulation et peut transformer le polymère préparé d'un thermoplastique à un thermodurcissable. Les compositions choisies en PP/HQ sont de 70/30, 50/50 et 30/70. La méthode de Coats-Redfern (C-R) a donné des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel pour les compositions respectives: 185.5, 159.4 et 110.3 kJ.mol<sup>-1</sup> et 5.42 x 10<sup>9</sup>, 5.16 x 10<sup>9</sup> et 2.65 x 10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>. A partir des résultats obtenus, il a été montré que la durée de vie et la température de stockage des copolymères augmente avec l'augmentation de la teneur en PP.

Barral et col. [84] ont étudié la thermodégradation d'un système époxyde modifié par le silsesquioxane et le glycidylisobutyl-POSS. Les oligomères de Polyhedral Silsesquioxane (POSS) sont des macro-monomères inorganique ayant la structure de Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>. Les valeurs de l'énergie d'activation calculées par la méthode de Coats-Redfern à différentes vitesses de chauffe β 2.5, 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup> dans le domaine de température entre 50-600 °C sont résumées dans le tableau 5. Elles sont calculées entre l'intervalle de conversion : 0.05 à 0.20 %, en tenant compte des mécanismes de réaction à l'état solide.

**Tableau 5:** Valeurs des énergies d'activation des copolymères de phénolphtaléine modifiés par polyarylène nitrile éther obtenues par la méthode de Coats-Redfern [84].

Mécanisme $\beta(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$	E (kJ.mole <sup>-1</sup> )				
	2.5	5	10	15	2.0
A2	39.8	38.5	38.2	37.7	36.3
A3	23.7	22.7	22.5	22.1	21.1
A4	15.7	14.9	14.6	14.3	13.5
R2	85.4	83.2	82.7	81.9	79.4
R3	86.3	84.0	83.6	82.8	80.2
D1	174.0	169.9	169.1	167.6	162.9
D2	177.5	173.3	172.6	171.1	166.3
D3	181.2	176.9	176.1	174.7	169.8
F1	88.2	85.8	85.4	84.6	82.0
F2	2.6	2.0	1.9	1.8	1.2
F3	13.7	12.8	12.7	12.6	11.7

### 2.3- Méthode de Van Krevelen et col.

Lua et Su [55] ont étudié la cinétique de la décomposition thermique d'un film de polyimide Kapton 100HN disponible commercialement de 25 millimètres d'épaisseur. L'application de la méthode de Van Krevelen à différentes vitesses de chauffe dans la gamme de température comprise entre 673-1023 K a permis de déterminer les valeurs des paramètres cinétiques qui sont présentées dans le tableau 6 suivant:

**Tableau 6:** Valeurs des paramètres cinétiques pour le polyimide obtenues par la méthode de van Krevelen [55].

$\beta$ (K.min <sup>-1</sup> )	E (kJ.mole <sup>-1</sup> )	n	ln A (min <sup>-1</sup> )	R
2	169	1.64	20.2	0.9876
4	184	1.59	22.7	0.9895
6	200	1.90	25.3	0.9924
8	197	1.94	24.9	0.9905
10	197	1.79	24.9	0.9870

Généralement, les erreurs provenant de la forme des fonctions dans les mécanismes de réaction résultent de l'application des modèles mathématiques dans le traitement des thermogrammes TG montrent de différences appréciables dans les résultats des paramètres cinétiques. Les thermogrammes obtenus lors de l'étude isotherme ne montrent pas une cohérence parfaite dans les résultats issus des différents processus de dégradation thermique. Par exemple, le mécanisme de la réaction D4 possède un coefficient de corrélation  $r$  élevé de l'ordre de 0.9958 mais la courbe basée sur ce type de modèle est différente par rapport aux données expérimentales. Cependant, les valeurs de  $r$  des mécanisme  $R_2$  et  $R_3$  prennent la même valeur de 0.9949 inférieure à  $r$  précédente, mais la variation de conversion en fonction du temps est en bonne corrélation avec les résultats de TG. Donc, on ne peut pas confirmer que la basse valeur de  $r$  est basée sur le mauvais choix de  $f(X)$  ou dû aux erreurs des mesures expérimentales. En se basant sur les données non-isothermes, trois modèles mathématiques de Coats-Redfern, MacCallum-Tanner et Van Krevelen ont été appliqués à une vitesse de chauffe de  $6 \text{ K.min}^{-1}$  dans l'intervalle de température compris entre 673-1023 K, tandis que les paramètres cinétiques moyens sont donnés dans le tableau 7 suivant :

**Tableau 7:** Valeurs moyennes des paramètres cinétiques obtenus pour le polyimide par les trois méthodes [55]:  
 1) Coats-Redfern  
 2) MacCallum-Tanner  
 3) Van Krevelen.

Modèle analytique	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	n	Ln A (min <sup>-1</sup> )
Coats-Redfern	162	1.49	19.7
MacCallum-Tanner	165	1.44	27.7
Van Krevelen	189	1.77	23.6

Il apparaît que les valeurs de E et n obtenues par les méthodes de Coats-Redfern et MacCallum-Tanner sont en bon accord, cependant celles obtenues par Van Krevelen sont légèrement élevées. Cette variation des paramètres cinétiques peut être une indication des changements du mécanisme de réaction pendant le procédé de pyrolyse. Donc, le traitement mathématique des données expérimentales employant différents modèles analytiques a produit des résultats différents qui sont dus aux différentes techniques d'approximation employées en dérivant ces modèles.

Une étude thermique sur quatre échantillons de polymère de polyindole, d'acide de polyindole-5-carboxylique, de polycarbazole, et de poly (N-vinylcarbazole) préparés électrochimiquement a été réalisée par Abthagir et Saraswathi [85]. Les auteurs ont suivi la dégradation thermique sous atmosphères d'air et d'azote par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle. Le polyindole et le polycarbazole montrent une stabilité thermique plus élevée que celle de la polyaniline, du polypyrrole et du polythiophène. Les quatre polymères cités ci-dessus montrent des valeurs de la conductivité maximale respectivement égales à  $3 \times 10^{-2}$ ,  $4.5 \times 10^{-2}$ ,  $1.27 \times 10^{-3}$  et  $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  aux températures de 450 K, 399, 413 et 358 K. Touihri et col. [76] ont étudié la caractérisation thermique du poly (N-vinylcarbazole) commercial et des échantillons dopés par l'iode. Le polycarbazole étudié est préparé à partir d'une solution de méthanol aqueuse contenant 5M de  $\text{HBF}_4$ . L'analyse thermogravimétrique dans l'air de ce polymère dopé montre que la décomposition thermique commence à 723 K et celle du poly (N-vinylcarbazole) se produit à une température inférieure de 50 K. L'élimination du dopant en atmosphère d'azote se produit dans le même intervalle de température entre 473 et 673 K comme dans le cas de l'air, mais la décomposition du polymère est retardée par 120 K en atmosphère de  $\text{N}_2$ . La perte de poids de 50 % de ces quatre polymères correspond respectivement aux températures de 955, 797, 1020 et 903 K. En se basant sur ce résultat, la stabilité thermique suit l'ordre suivant:

polycarbazole > polyindole > poly (N-vinylcarbazole) > acide de polyindole-5-carboxylique.

Différentes méthodes ont été appliquées pour calculer l'énergie d'activation à partir de l'analyse des données de TG. Cette étude a prouvé que la méthode de Horowitz-Metzger donne des valeurs de l'énergie d'activation E qui sont en bonne corrélation avec celles déterminées par la décomposition du polymère dopé et non dopé par analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'air et d'azote. La méthode de Horowitz-Metzger permet de tracer le double logarithme de l'inverse de la fraction de poids  $\ln \left[ \ln \left( \frac{m_0}{m} \right) \right]$  en fonction de l'inverse de la température  $\theta$ .

Les valeurs de l'énergie d'activation des quatre polymères non dopés, calculées par cette méthode sont respectivement égales à: 49.7, 54.5, 56.9 et 43.5 kJ.mole<sup>-1</sup> en atmosphère d'air et à 66.8, 60.3, 60.4 et 47.1 kJ mol<sup>-1</sup> en atmosphère d'azote. Ces dernières valeurs dans le cas des échantillons dopés de polyindole, de polycarbazole, et de poly (N-vinylcarbazole) sont respectivement égales à 45.4, 50.0 et 44.2 en atmosphère d'air et à 66.4, 58.4 et 43.2 kJ. mol<sup>-1</sup> en atmosphère d'azote. Il apparaît que les valeurs en atmosphère de N<sub>2</sub> sont plus élevées que celles déterminées en air. Les valeurs élevées de l'énergie d'activation du polycarbazole et du poly (N-vinylcarbazole) indiquent que les porteurs de charge intrinsèques sont moins présentés à la température ambiante, ceci a mené à conductivités basses pour ces deux polymères. Cependant, les valeurs de l'énergie d'activation du polycarbazole sont légèrement plus élevées par rapport à celles du poly (N-vinylcarbazole). Ce résultat confirme que la stabilité du poly (N-vinylcarbazole) est inférieure à celle du polycarbazole.

Abthagir et col. [57] ont étudié la dégradation thermique de polyaniline et du polyaniline dopé par l'ion de chlorure, synthétisé électrochimiquement dans une atmosphère d'azote et d'air en utilisant les techniques d'analyse thermique différentielle, thermogravimétrie et thermogravimétrie différentielle. Les données obtenues permettent d'expliquer la stabilité en terme de changements structurels dans le polymère pendant la dégradation thermique. Son utilisation combinée avec les méthodes de Horowitz-Metzger et de Coats-Redfern est utile non seulement pour l'évaluation de l'énergie d'activation mais permettant également d'améliorer la stabilité des polymères conducteurs. La poly (N-méthylaniline) peut rester stable jusqu'à 743 K dans l'air et 826 K en présence d'azote. Le thermogramme d'DTA du chlorure de poly(N-méthylaniline) montre principalement deux pics exothermiques larges, en atmosphère d'azote, le premier situé à 434 K et le second à 817 K correspondant respectivement à l'élimination du dopant et à la dégradation du squelette du polymère. En atmosphère d'air, ils se produisent à des températures plus basses de l'ordre de 293 et 743 K indiquant que la dégradation en présence d'air est plus rapide. Les valeurs de l'énergie d'activation calculées par la méthode de Horowitz-Metzger et de Coats-Redfern dans le cas du polymère dopé et non dopé dans un milieu oxydant (les deux premières valeurs) et inerte (les deux dernières valeurs) correspondent respectivement à: 38.8, 41.3, 47.1 et 49.6 kJ.mole<sup>-1</sup> et 20.5, 25.8, 27.9 et 37.3 kJ.mol<sup>-1</sup>. La différence observée entre ces valeurs peut être attribuée aux différentes approximations de l'intégrale de la température utilisée. La méthode de Horowitz-Metzger est la plus recommandée parce que les valeurs de E obtenues par celle-ci pour l'étape de décomposition de polymère sont en bonne corrélation avec les

données de l'ATG. D'après les résultats obtenus de l'analyse cinétique, l'échantillon non dopé en atmosphère d'azote est le plus stable thermiquement.

#### **2.4- Méthode de Horowitz-Meltzger**

L'étude par analyse thermogravimétrique sur quatre produits dérivés de phénothiazine sous atmosphère d'air a été réalisée par Achar et Ashok [61]. Les matériaux sont le chlorhydrate de prométhazine (PH), le 2-chlorophénothiazine (CP), le chlorhydrate de diéthazine (DH) et le dichlorhydrate de trifluopérazine (TFP). La dégradation complète de ces produits est effectuée aux températures respectives 580, 530, 600 et 590 °C. Les méthodes de Coats–Redfern (C – R) et de Horowitz–Metzger (H-M) ont été appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques de la décomposition de ces matériaux. Il a été trouvé que les valeurs des énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels varient dans l'ordre suivant: PH > DH > TFP > CP. Egalement, il a été observé que l'énergie d'activation dépend de la structure chimique et de la cristallinité du matériau. Les valeurs élevées de l'ordre de réaction  $n$  correspondent aux matériaux dont les facteurs pré-exponentiels sont les plus élevés, et que l'énergie d'activation augmente linéairement avec l'augmentation de la cristallinité.

Les produits dérivés de la phénothiazine sont des semi-conducteurs et des donneurs d'électrons. L'étude du comportement thermique des dérivés de phénothiazine se révèle importante dans le choix de ces matériaux pour leurs applications dans la synthèse des polymères semi-conducteurs. Généralement, ces matériaux sont utilisés dans les dispositifs de stockage d'énergie et dans les électrolytes solides dans les batteries. Le tableau 8 résume les valeurs de l'ordre de réaction  $n$  et de l'énergie d'activation ( $E$ ) des différentes étapes du processus de décomposition des quatre matériaux obtenues par les méthodes de C-R et H-M.

**Tableau 8:** Valeurs de l'ordre de réaction (n), du facteur pré-exponentiel (A) et de l'énergie d'activation (E) des dérivés de la phénothiazine obtenues par les trois méthodes [61]:

- 1) Coats-Redfern
- 2) Horowitz-Metzger.

Paramètres Cinétiques	Coats-Redfern			Horowitz-Metzger		
	n	E	A	n	E	A
PH étape I	1	126.1	$10.5 \times 10^8$	1.25	146.7	$10.99 \times 10^{10}$
PH étape III	0.25	18.6	$15.5 \times 10^{-2}$	0.50	31.5	$44.7 \times 10^{-4}$
DH étape I	0	72.8	$17.6 \times 10^5$	0	83.1	$38.4 \times 10^3$
CP étape I	1.25	41.2	1.67	0.50	49.2	9.75
CP étape III	0.25	42.4	9.90	1.25	65.9	1.50
TFP étape I	0.5	80.6	$5.62 \times 10^5$	0	72.7	$3.69 \times 10^2$
TFP étape III	0.75	14.1	$18.5 \times 10^{-2}$	0.75	27.3	$21 \times 10^{-4}$

Wang et Shi [86] ont étudié le comportement thermique de mélange à base de l'ester de polyphosphate hyperbranché (HPPE) et de mélamine phénolique (PM) avec une résine d'époxyde à différentes proportions. Les mélanges obtenus sont utilisés comme une série de

retardateurs de flamme. Les échantillons sont soumis à une dégradation complète aux vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 40 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'air. La méthode différentielle de Kissinger a été appliquée pour les polymères vierges de HPPE et PM. Les valeurs de l'énergie d'activation trouvées pour HPPE et PM non-modifiées respectivement pour la première et la deuxième étape de la dégradation sont 120, 116 et 126, 142 kJ.mol<sup>-1</sup>, et une valeur de 183 kJ.mol<sup>-1</sup> a été obtenue dans la troisième étape de décomposition dans le cas d'époxyde incorporé dans le HPPE. Pour une conversion de 50 %, la méthode de Flynn-Wall-Ozawa a donné 111 et 134 kJ.mol<sup>-1</sup>, par contre, la méthode de Horowitz-Metzger a révélé les valeurs de 102, 113 et 188, 135 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement pour la première et la deuxième étape de la dégradation des matériaux HPPE et PM et 176 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la troisième étape du processus. Il est à signaler que la méthode de Horowitz-Metzger utilisée pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min pose un problème du choix de la température de référence. Les résultats pour la première étape par les deux méthodes sont en bon accord. Cependant, il y a une déviation des valeurs concernant les étapes 2 et 3 du processus de dégradation des deux matériaux. Ceci peut être expliqué par le fait que le comportement de la décomposition est un phénomène complexe qui conduit à une incertitude de l'obtention des valeurs par la méthode isotherme. La première étape est probablement relative à la dégradation des groupes carbonyle dans la matrice polymérique. L'acide phosphorique provenant de la décomposition du phosphate catalyse la rupture des groupes carbonyle en abaissant leur température et par conséquent, les valeurs de l'énergie d'activation. Alors qu'aux taux de dégradation élevés, les valeurs tendent à augmenter avec l'augmentation de la teneur en phosphore, dû obligatoirement à leur énergie de dégradation élevée. Un effet synergique entre l'azote et le phosphore a été observé pour la résine époxyde contenant le HPPE et le PM.

## **2.5- Méthodes de MacCallum-Tanner**

Les polymères fonctionnels contenant le phénylène et le bithiophène substitué par des unités répétitives sont thermiquement plus stables que les polyacétylène aliphatiques. Ces polymères peuvent être utilisés dans différentes applications spécifiques dus à leur conductivité élevée dans leur état dopé, leur réponse optique non linéaire importante et rapide des états neutre et leur facilité de modification. Ng et col.[87] ont utilisé un thermoanalyseur gravimétrique pour l'étude de la thermodégradation de ces polymères en poudre. Un débit d'air ou d'azote de 75 ml.min<sup>-1</sup> a été utilisé pour des échantillons ayant des masses variant de 1.5 et 2.5 mg. En atmosphère inerte d'azote seulement une étape principale de la dégradation est impliquée pendant la décomposition du polymère ; cependant, en atmosphère d'air pour la

même vitesse de chauffe, deux étapes sont impliquées. Une première, attribuée à la scission de la chaîne latérale alkylique, et une seconde à la décomposition thermooxydative du squelette du polymère. D'après la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente de la courbe représentant  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_m}$  où  $T_m$  est la température correspondant à la vitesse maximale de la réaction. Afin de confirmer les résultats obtenus par la méthode de Kissinger, le polymère de PBTBC<sub>8</sub> a été également étudié dans un régime isotherme dans une atmosphère d'air aux températures respectives de 250, 300, 350 et 375 °C. Le polymère est stable au-dessous des températures de 300 °C, le degré de conversion ne peut pas atteindre 20 % à 250 °C même après 60 minutes. Quand la température isotherme atteint 375 °C, la décomposition a été accélérée et la conversion atteint 80 % en 55 min. Les thermogrammes isothermes sont aussi analysés par la méthode de MacCallum -Tanner. La courbe représentant  $\ln(t)$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer l'énergie d'activation qui est respectivement égale à 138.1, 142.2 146.6 kJ.mol<sup>-1</sup> pour des conversions de 5, 10 et 20 % dans le cas du PBTBC<sub>8</sub> pour lequel les valeurs déterminées par l'ATG isotherme et dynamique sont en bon accord. Les dopants utilisés pour obtenir des polymères conducteurs sont habituellement instables et peuvent même accélérer la dégradation des polymères aux températures élevées. Il est donc important d'étudier l'effet des dopants sur la stabilité et la conductivité des polymères aux températures élevées. Les thermogrammes obtenus et de les thermogrammes différentiels montrent dans le cas du PBTBC non dopé et dopé par l'iode et par FeCl<sub>3</sub> en air une perte de poids observée pendant la première étape attribuée à la perte d'iode et à la dégradation de FeCl<sub>3</sub>. La deuxième étape, pour le polymère dopé et non dopé commence à 250 °C, elle est attribuée au début de la dégradation du polymère. Cependant, la vitesse maximale de la dégradation des polymères neutre et dopé par FeCl<sub>3</sub> et l'iode se produit respectivement à 370 °C, à 450 °C et à 500 °C. Par conséquent, l'ordre de la stabilité thermique suit l'ordre suivant: neutre > dopé par I<sub>2</sub> > dopé par FeCl<sub>3</sub>. On constate donc, que les polymères sont plus stables en atmosphère d'azote que dans l'air. Le tableau 9 résume suivant les valeurs de l'énergie d'activation calculées par les deux méthodes.

**Tableau 9:** Energies d'activation obtenues pour les polymères fonctionnels contenant le phénylène et le bithiophène par la méthode de Kissinger et de MacCallum-Tanner [87]

Polymère	E( kJ.mol <sup>-1</sup> )		
	Méthode de Kissinger		Méthode de MacCallum-Tanner
	L'étape de décomposition 1	L'étape de décomposition 2	Décomposition de 5, 10 et 20 %
PBTBC 4	131.6	179.9	138.1
PBTBC 8	128.4	133.6	142.2
PBTBC 12	125.9	133.5	146.6

Il est évident qu'avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'alkyle, l'énergie d'activation diminue pour les deux étapes de la dégradation thermique. Ceci confirme l'observation qualitative que les chaînes de polymère ayant des substituants plus courts sont thermiquement plus stables que celles des substituants plus longs. La stabilité thermique oxydante est comme suit: PBTBC<sub>4</sub> > PBTBC<sub>8</sub> > PBTBC<sub>12</sub>. Des substituants d'alkyles plus courts tiennent compte d'un empilement plus étroit des chaînes de polymère pour former une matrice de réseau qui est plus résistante à l'attaque de l'oxygène et l'humidité. Par conséquent, l'ordre de la stabilité thermique suit l'ordre suivant: neutre > dopé par I<sub>2</sub> > dopé par FeCl<sub>3</sub>. On peut remarquer que les polymères sont plus stables en atmosphère d'azote que dans l'air.

## 2.6- Méthode de Friedman

Holland et Hay [58] ont étudié la dégradation thermique du poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly (téréphtalate éthylène) (PET) sous atmosphère d'azote. L'analyse thermogravimétrique isotherme a été effectuée dans un intervalle de température entre 370-410 °C avec une montée à la vitesse de chauffe de 30 °C.min<sup>-1</sup>. En utilisant la méthode de Friedman, la courbe de  $-\ln\left(-\frac{1}{m_0}\right)\left(\frac{dm}{dt}\right)$  en fonction de 1000/T donne une

droite dont la pente correspond à E. Les valeurs obtenues de l'énergie d'activation sont résumées dans le tableau 10. Les valeurs de  $m_f$  ont été trouvées pour ces deux polymères respectivement égales à : 0.02 et 0.18 dans le cas du PMMA et du PET.

**Tableau 10:** Valeurs d'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentielle A obtenues pour le poly (méthacrylate de méthyle) et le poly (téréphtalate éthylène) par la méthode de Friedman [58].

Polymère	Méthode	E (kJ.mole <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )
PMMA	Isotherme	210 ± 10	(4.15 ± 0.42) x 10 <sup>14</sup>
	Friedman	210 ± 10	Impossible d'estimer la valeur
PET	Isotherme	220 ± 10	(5.73 ± 0.57) x 10 <sup>13</sup>
	Friedman	170 ± 10	Impossible d'estimer la valeur

De ces résultats, il apparaît, pour le PET que, la valeur de E estimée d'après la méthode de Friedman est plus basse, probablement dû à des vitesses de chauffe comprises entre 1.0 - 8.0 °C.min<sup>-1</sup> pendant la dégradation thermique. Aussi, dans le cas des deux polymères de PMMA et de PET les valeurs de A et de n sont difficile à déterminer parce que la courbe représentant

$\ln \left[ Af \left( \frac{m}{m_0} \right) \right]$  en fonction de  $\ln \left[ \frac{(m-m_f)}{m_0} \right]$  ne donne pas une droite.

## 2.7- Méthode de Kissinger

Le polyamide-6,6 (PA66) a été renforcé en incorporant de la silice et du tétraéthoxysilane (TEOS) à différentes compositions, ou de nano-tube en carbone multicouches (MWCNT). Les différents échantillons représentés dans le tableau 11 sont utilisés dans l'analyse thermogravimétrique.

**Tableau 11:** Echantillons utilisés pour l'étude de la dégradation thermique dans le cas de la polyamide-6,6 renforcée par la silice et le tétraéthoxysilane (TEOS) [88].

Echantillon	(% en poids)			
	PA66	TEOS	Silica	MWCNT
N66T <sub>0</sub>	100	—	—	—
N66T <sub>1</sub>	100	1	0.2	—
N66T <sub>3</sub>	100	3	0.8	—
N66T <sub>5</sub>	100	5	1.4	—
N66T <sub>10</sub>	100	10	2.7	—
NC <sub>0</sub>	100	—	—	—
NC <sub>0,5</sub>	100	—	—	0.5
NC <sub>1</sub>	100	—	—	1.0
NC <sub>2</sub>	100	—	—	2.0

Les valeurs de l'énergie d'activation calculées par la méthode de Kissinger sont résumées dans le tableau 12 suivant:

**Tableau 12:** Energies d'activation obtenues thermique dans le cas de la polyamide-6,6 renforcée par la silice et le tétraéthoxysilane par la méthode de Kissinger [88].

Echantillons	N66T <sub>0</sub>	N66T <sub>1</sub>	N66T <sub>3</sub>	N66T <sub>5</sub>	N66T <sub>10</sub>	NC <sub>0</sub>	NC <sub>0.5</sub>	NC <sub>1</sub>	NC <sub>2</sub>
E(kJ.mole <sup>-1</sup> )	176	216	253	226	155	168	177	171	152

Ces résultats montrent que les valeurs de l'énergie d'activation des nano composites formés de PA66/silice suivent cet ordre : N66T<sub>3</sub>>N66T<sub>5</sub>>N66T<sub>1</sub>>N66T<sub>0</sub>, ceci peut être expliqué par la tendance de formation d'agglomérats en augmentant la teneur en silice. Dans le cas de films formés du composite de MWCNT/PA66, il a été observé que l'énergie d'activation varie de la façon suivante : NC<sub>0.5</sub>>NC<sub>1</sub>>NC<sub>0</sub>>NC<sub>2</sub> basé sur la mauvaise compatibilité entre l'agent de renforcement MWCNT non polaire et la matrice de PA66 polaire, conduisant à un problème de dispersion après qu'une valeur critique de pourcentage en poids égal à 0.5 est dépassée [88].

La Polyaniline est un composé important de la famille des polymères intrinsèques conducteurs ayant une grande importance dans les applications commerciales telles que les batteries, les sondes et la microélectronique. L'émeraldine utilisé comme colorant (de couleur verte) est obtenu par la réaction du bleu d'aniline avec un acide. Le composé d'aniline et sa forme de base d'émeraldine (PAni-EB) a été synthétisé par voie électrochimique. L'analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte a montré que le dopant de HClO<sub>4</sub> peut agir en tant qu'oxydant aux températures élevées en diminuant la stabilité thermique du PAni. Les mesures de DSC ont prouvé qu'il y avait une réaction de réticulation à environ 250 °C dans le cas du PAni-EB. Les paramètres cinétiques ont été calculés en appliquant la DSC aux vitesses de chauffe: 3, 5, 10 et 20 °C. L'énergie d'activation de la réaction de réticulation calculée en

utilisant la méthode de Kissinger et d'Ozawa est égale respectivement à 109 et 112 kJ mol<sup>-1</sup>. Les valeurs moyennes du facteur pré-exponentiel d'Arrhenius A et de l'ordre global moyen n de la réaction correspondent respectivement à 4.24 x 10<sup>10</sup> et à 1.2 [89].

Macan et Col. [90] ont étudié la cinétique de la dégradation thermique d'un nanocomposite hybride à base d'une résine époxyde. Ces matériaux hybrides ont été préparés par l'addition de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) sur le 3-glycidyoxypropyl triméthoxysilane (GLYMO) polymérisé simultanément par le poly (oxypropylène) diamine. Des expériences thermogravimétriques dynamiques conduites aux vitesses de chauffe allant de 5 à 25 K.min<sup>-1</sup>, de la température ambiante jusqu'à une température égale à 1000 °C. Des compositions en poids de DGEBA/GLYMO (1:2; 1:1 et 2:1) ont été préparées. Les matériaux hybrides G1E2, G1E1 et G2E1 ont été préparés en mélangeant des compositions en poids de DGEBA/GLYMO (1:2; 1:1 et 2:1) et G1E0 ont été obtenus en utilisant GLYMO seule. La méthode de Kissingere-Akahira-Sunose a été appliquée aux différentes compositions en vue de déterminer les constantes cinétiques du processus de dégradation. Les énergies d'activation respectives trouvées sont 143, 177, 209, 177 et 217 kJ.mol<sup>-1</sup> et l'ordre de réaction pour les compositions 1:0, 1:2; 1:1,2:1 et 0:1 sont respectivement 1.84, 3.90, 3.90, 4.20 et 3.84. Il a été observé que les valeurs calculées pour les matériaux hybrides sont plus élevées que celles calculées pour le système d'époxyde et amine non modifiée, ce qui confirme l'amélioration de la stabilité thermique.

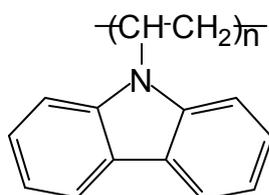
## **CHAPITRE IV**

### **METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

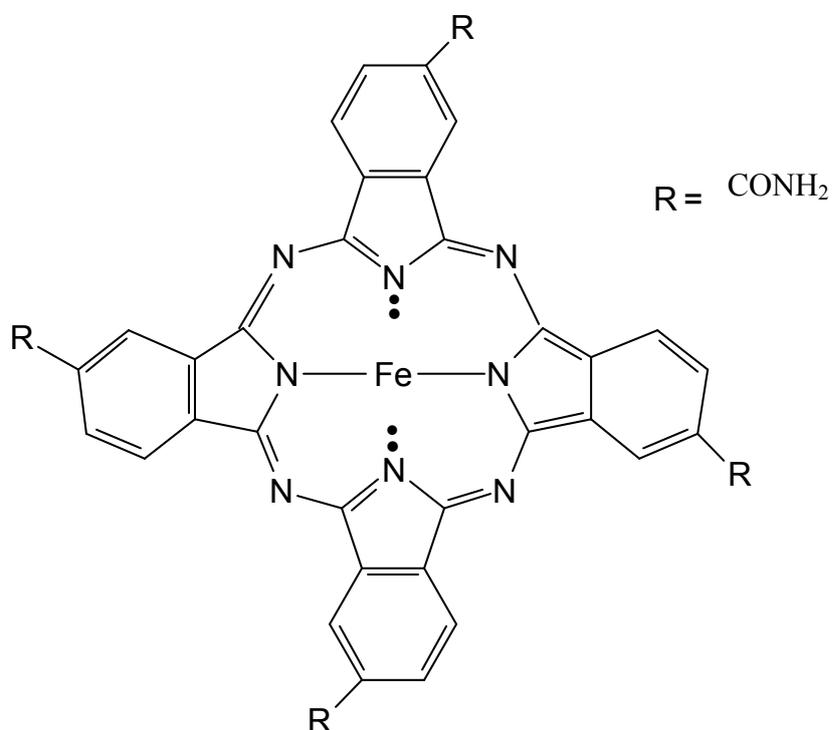
#### IV.1- Matériaux utilisés

Le polymère utilisé dans notre étude est le poly(N-vinylcarbazole), PNVK, dont la structure chimique est représentée ci-dessous (**structure 1**), de type commercial dénommé (Luvican<sup>®</sup>-BASF), de provenance d'Allemagne. Sa masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  est de  $1.6 \times 10^6$ , sa densité est égale à 1.19 et sa température de transition vitreuse est de 498 K.

Le dopant est l'unité 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phthalocyanine [Fe(III)-taPc] (**structure 2**), de masse moléculaire égale à  $740 \text{ g.mole}^{-1}$ .



**Structure 1** : Poly(N-vinylcarbazole) PNVK



**Structure 2** : 2,9,16,23 tétramide Fe(III)-phthalocyanine [Fe(III)taPc]

## IV.2- Fractionnement du PNVK et détermination des masses moléculaires moyennes

Le fractionnement du PNVK a été réalisé dans une étude antérieure [91] utilisant le benzène-méthanol comme un système de solvant/non-solvant à 25 °C. Trois fractions sont obtenues : F<sub>1</sub> (de poids moléculaire élevé), F<sub>2</sub> (de poids moléculaire moyen) et F<sub>3</sub> (de poids moléculaire faible). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 13.

**Tableau 13** : Valeurs de  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  et I<sub>p</sub> des fractions F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> déterminées par GPC.

PNVK	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	I <sub>p</sub>
original	35,2 x 10 <sup>5</sup>	1,6 x 10 <sup>6</sup>	0.45
F <sub>1</sub>	18,5 x 10 <sup>5</sup>	4,2. x 10 <sup>6</sup>	2,27
F <sub>2</sub>	76,3 x 10 <sup>4</sup>	1,7 x 10 <sup>6</sup>	2,22

## IV.3- Description du procédé de greffage des unités tétramidophthalocyanine sur le poly (N-vinylcarbazole)

### 3.1- Synthèse de la molécule 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phthalocyanine [Fe(III)-taPc]

L'unité 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phthalocyanine [Fe(III)-taPc]Fe(III)-taPc a été préparée en utilisant méthode décrite par Shirai et col. [92]. Le mécanisme réactionnel principal est donné en annexe.

### 3.2- phosphorylation et insertion des molécules [Fe(III)-ta Pc] dans le PNVK

Le greffage d'unités Fe(III)-tétramide-phthalocyanine sur le PNVK a été réalisé en deux étapes consécutives. La première étape illustre le procédé de phosphorylation et la seconde l'insertion des unités phthalocyanine [Fe(III)taPc] sur le PNVK phosphorylé. Le mécanisme réactionnel et le montage expérimental sont donnés en annexe.

La fraction F<sub>2</sub> du PNVK a été partiellement phosphorylée en utilisant le mélange PCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> [72,94], donnant une conversion du PNVK substitué par PCl<sub>2</sub>.

#### **IV.4- Caractérisation spectroscopique (UV-vis./ IRTF) et thermique (DSC, ATG/DTG) des échantillons**

##### **4.1 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) des trois échantillons le PNVK non-modifié, le PNVK greffé et de [Fe(III)taPc] a été réalisée sur un spectrophotomètre Perkin Elmer de type 2000. Les spectres sont réalisés en transmission par accumulation de cinq balayages utilisant la technique de  $\text{KB}_r$  (environ 2 mg d'échantillon dans 100 g de  $\text{KB}_r$ ).

##### **4.2 Spectroscopie UV-visible**

Le PNVK non modifié, l'unité de [Fe(III)taPc] et le PNVK modifié ont été caractérisés par spectrophotométrie "UV-vis. Spectrophotometer Shimadzu". Les expériences ont été réalisées à 20 °C dans une cuve en quartz de trajet optique égal à 1 cm. Deux solvants ont été utilisés le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF).

##### **4.3- Analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC**

Les échantillons respectifs PNVK non-modifié, le dopant: [Fe(III)taPc] et le [PNVK-P-Fe(III)taPc] ont été soumis à l'analyse par DSC sur un thermoanalyseur de type Perkin-Elmer 7, la masse initiale des échantillons utilisés est de 19 mg sous atmosphère inerte d'azote dont le débit est de 40  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour obtenir une reproductibilité des thermogrammes un protocole de recuit a été appliqué aux échantillons à l'exception du dopant.

Ce protocole consiste à chauffer l'échantillon de la température ambiante à 270 °C à la vitesse de chauffe de 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , puis le maintenir à cette température pendant 15 min, puis le refroidir à 100  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température désirée soit 185 °C, dans laquelle est maintenue pendant trois heures. Enfin le thermogramme obtenu lors de la chauffe de la température ambiante à 270 °C est enregistré (cas du PNVK non modifié et modifié).

##### **4.4- Analyse thermogravimétrique dynamique et thermogravimétrique différentielle (ATG/TGD)**

Les expériences thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles (TG-DTG) ont été effectuées sur les trois échantillons : le PNVK non-modifié, l'unité [Fe(III)taPc] et le [PNVK-P-Fe(III)taPc] sur un thermoanalyseur de type Perkin-Elmer 7. Les expériences ont été réalisées à 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère inerte d'azote et les masses initiales respectives sont de : 5, 6, 4 et 3 mg.

Ensuite en vue de déterminer la cinétique du PNVK greffé, les expériences dynamiques ont été réalisées aux vitesses de chauffe suivantes : 2 ; 5 ; 7,5 ; 20 ;30 et 50  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

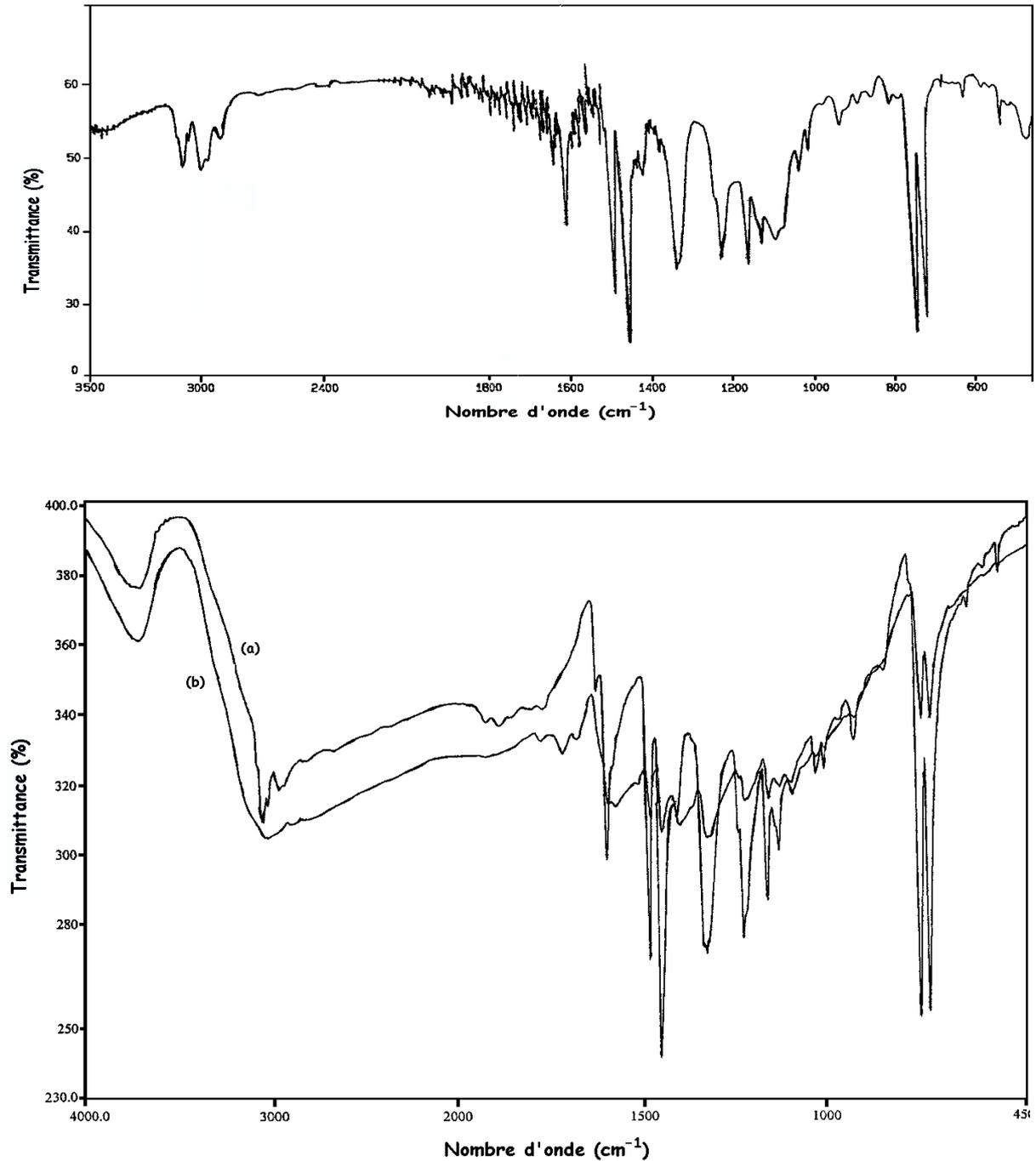
## **CHAPITRE V**

### **RESULTATS CINETIQUES ET INTERPRETATIONS**

## V.1 - Caractérisation spectroscopique

### 1.1- spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouge des échantillons respectifs : PNVK non modifié , Fe(III)taPc et PNVK-P-Fe(III)taPc sont représentés sur la figure 1 (a), (b), et (c).



**Figure 1** : Spectres infra-rouge à transformée de Fourier de :

- (a) : PNVK
- (b) : [Fe (III) taPc]
- (c) : [Fe (III)tcPc-PNVK-P].

Les bandes d'absorption principales sont regroupées dans le tableau 14 [36,93].

**Tableau 14:** attribution des bandes apparues dans les spectres IRTF des différents échantillons.

Pics ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
a) PNVK non modifié	
3083	Vibration d'allongement de Ar-H
2963	Vibration d'allongement de $-\text{CH}_2-$
1623 et 1597	Vibration d'allongement de $-\text{C}=\text{C}-$
1482	Déformation de $-\text{CH}$
1451	Déformation de $-\text{CH}_2-$
1221	Déformation de $-\text{CN}-$
1323, 1156, 1025 et 1000	Déformation de la liaison C-C
749 et 719	Déformation de l'hydrogène adjacent ortho disubstitué
b) [Fe (III) taPc]	
1575, 1514, 1156, 1128 et 1093	Bandes caractéristiques du noyau phtalocyanine
c) [Fe (III)tcPc-PNVK-P]	
3434, 3192 et 3147 Nouvelles bandes ont apparus à : 1575, 1514, 1156, 1128 et 1093 $\text{cm}^{-1}$ (absent dans le PNVK non modifié)	} Groupes amides formés comme une conséquence du greffage
1682	

## 1.2- spectroscopie UV-visible

Les résultats de spectroscopie UV-visible obtenus sur les échantillons respectifs : PNVK non modifié, Fe(III)taPc et le PNVK modifié sont consignés dans le tableau 15.

**Tableau 15:** Valeurs de  $\lambda_{\max}$  des bandes d'absorption dans l'UV-visible des différents échantillons.

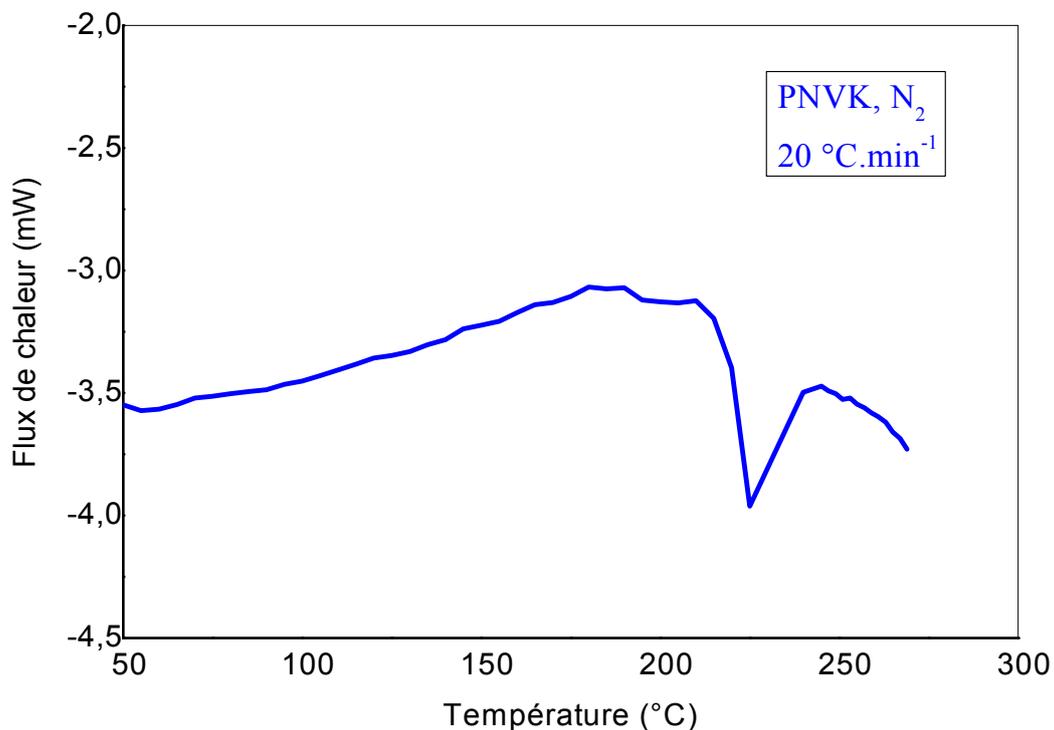
$\lambda_{\max}$ (nm)		
Solvant / Espèce	DMF	DMSO
PNVK non modifié	346 322 230 ép. 295 288 ép. 270	Non soluble
Fe(III)taPc	670 640 ép. 610 ép. 450 338 270	$\cong$ 670 610 ép. 460 338 255
PNVK modifié	670 610 $\cong$ 450 370 ép. 350 338 320 ép. 305 290 ép. 275	670 605 ép. $\cong$ 460 338 270

Les spectres sont enregistrés entre 200 et 1100 nm à 20 °C sont donnés en annexe. Les trois échantillons absorbent dans le domaine de l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge. Cependant, leurs maximums d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) sont modifiés dans différents solvants vers des valeurs inférieures ou supérieures. On observe également l'unité Fe(III)taPc absorbe à une longueur d'onde de 670 nm, caractéristique des noyaux phtalocyanine [94].

### 1.3- Analyse des thermogrammes obtenus par DSC

#### 1- PNVK non modifié

Le thermogramme du PNVK non-modifié (figure 2) montre deux transitions nettes: la première apparaît dans l'intervalle 190-196 °C correspondant à la transition vitreuse secondaire ( $T_{g\beta}$ ) et la deuxième apparaît comme un pic aigu à 225 °C correspondant à la transition vitreuse principale. Selon Bergfjord et col. [73], cependant la transition apparue vers 190-230 °C pourrait donc correspondre à la transition secondaire du PNVK, générée probablement par les groupes carbazolyl pendants comme a été décrit par Terrell et col. [74].



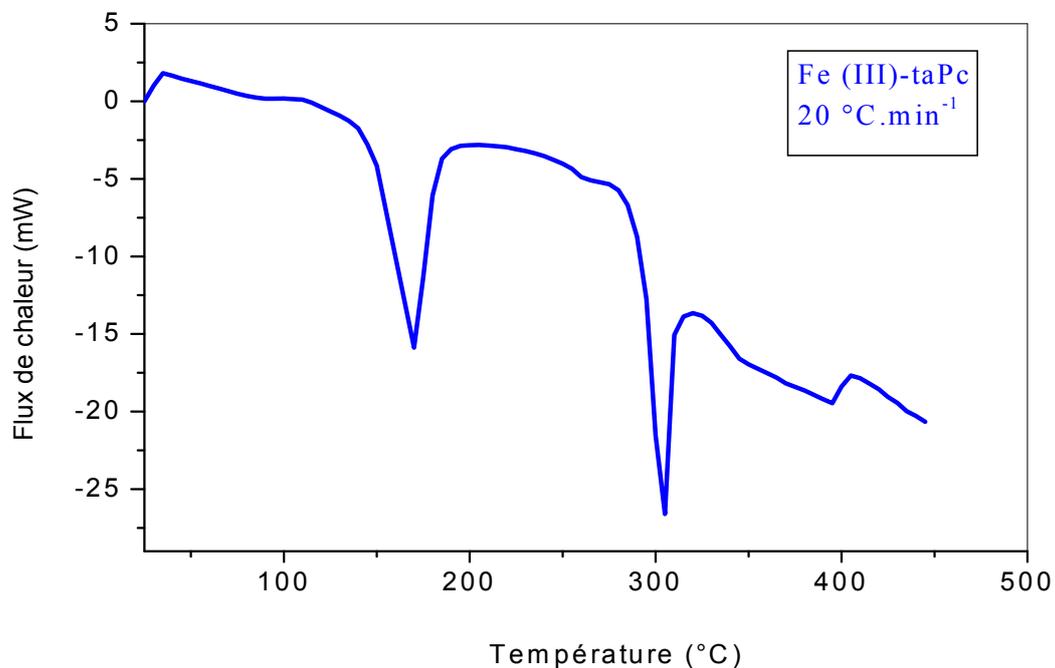
**Figure 2** : Thermogramme de DSC du PNVK non-modifié obtenu à 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.

## 2- Fe(III)taPc

Le thermogramme relatif à l'unité [Fe(III)taPc] est représenté sur la figure (figure 3). Il révèle deux épaulements exothermiques situés respectivement dans les intervalles de température entre 25- 100 °C et 325 et 400 °C.

Le premier correspond probablement d'une part à l'absorption de l'azote par le dopant et aux traces d'humidité résiduelles, étant donné que l'échantillon n'a pas été mis en étuve à 100 °C avant d'être soumis à l'analyse par la DSC. Deux autres pics endothermiques ont été observés respectivement dans les intervalles de températures 130-215 °C et 287-315 °C.

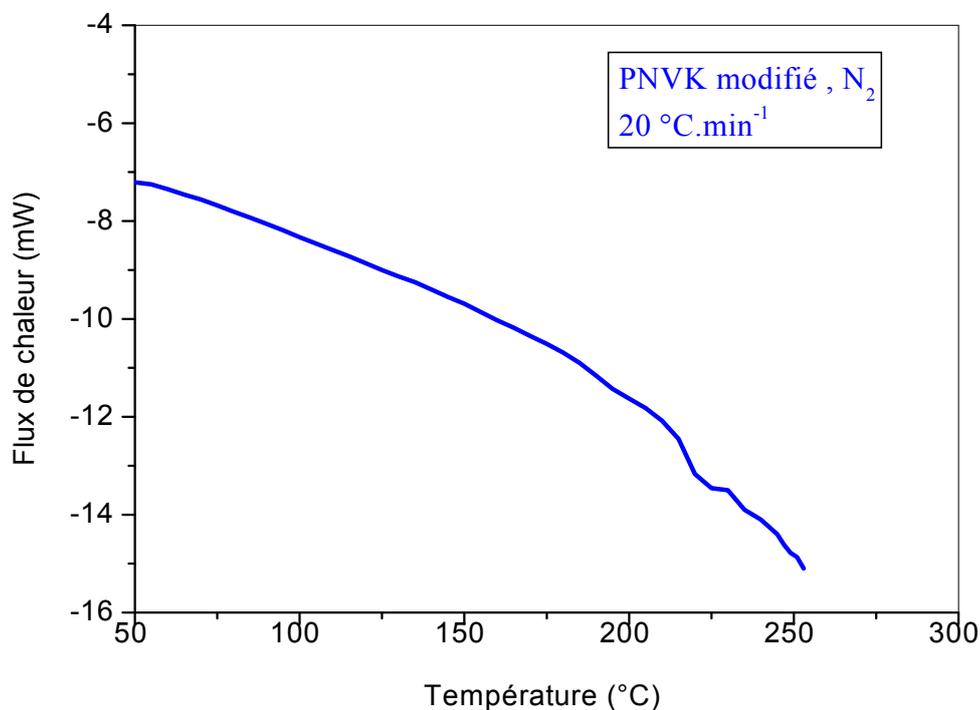
Une étude antérieure menée par Zamora et col. [72] sur le comportement de PNVK modifié par des unités tétracarboxy-phtalocyanine a montré un pic endothermique large autour de 150 à 220 °C, attribué aux unités phtalocyanine non-couplées. Cependant, le pic apparu entre 130 et 215 °C pourrait être attribué à la transformation à l'état solide ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) dans les composés contenant l'unité phtalocyanine [95].



**Figure 3** : Thermogrammes de DSC obtenus à 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote de Fe(III)taPc

### 3- PNVK modifié

Le thermogramme de la DSC du PNVK-P-Fe(III)taPc est illustré dans la (figure 4). Ce thermogramme montre trois déviations par rapport à la ligne de base qui peuvent être probablement attribuées à des transitions  $T_{g\alpha}$ ,  $T_{\beta}$  et  $T_{\gamma}$ . [20]. On peut supposer que les unités Fe(III)taPc peuvent influencer considérablement la transition vitreuse principale. Selon la théorie établie sur le phénomène de transition [19], deux effets peuvent être considérés. D'une part, la structure rigide de la phtalocyanine réduit les mouvements du groupe carbazolyl et qui peuvent dissimuler les transitions secondaires et d'autre part, les unités greffées volumineuses augmentent le volume libre et par conséquent abaisse la température de transition vitreuse principale.



**Figure 4** : Thermogrammes de DSC obtenus à 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote de [Fe(III)taPc-PNVK-P].

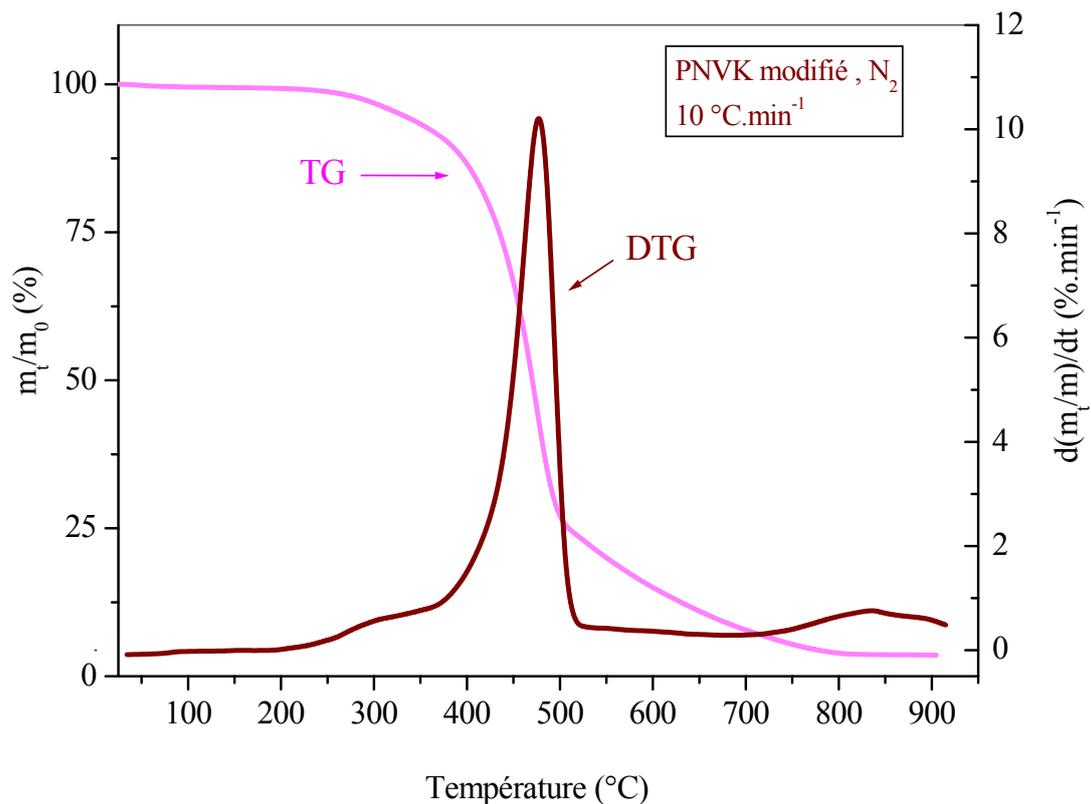
## 1.4- Analyse et traitement mathématique des thermogrammes (TG/DTG) des échantillons respectifs

### 4.1- Analyse des thermogrammes (TG/DTG)

#### 1- Cas du PNVK non-modifié

L'expérience thermogravimétrique du PNVK non-modifié réalisée à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  est illustrée sur la (figure 5).

L'analyse du thermogramme correspondant au PNVK non modifié montre une seule étape de décomposition commençant à  $412\text{ °C}$  et se termine à  $526\text{ °C}$  accompagné d'un résidu nul à  $900\text{ °C}$ . Le thermogramme différentiel du même échantillon révèle un seul pic dont la température du maximum de la perte de poids est situé à  $450\text{ °C}$ .

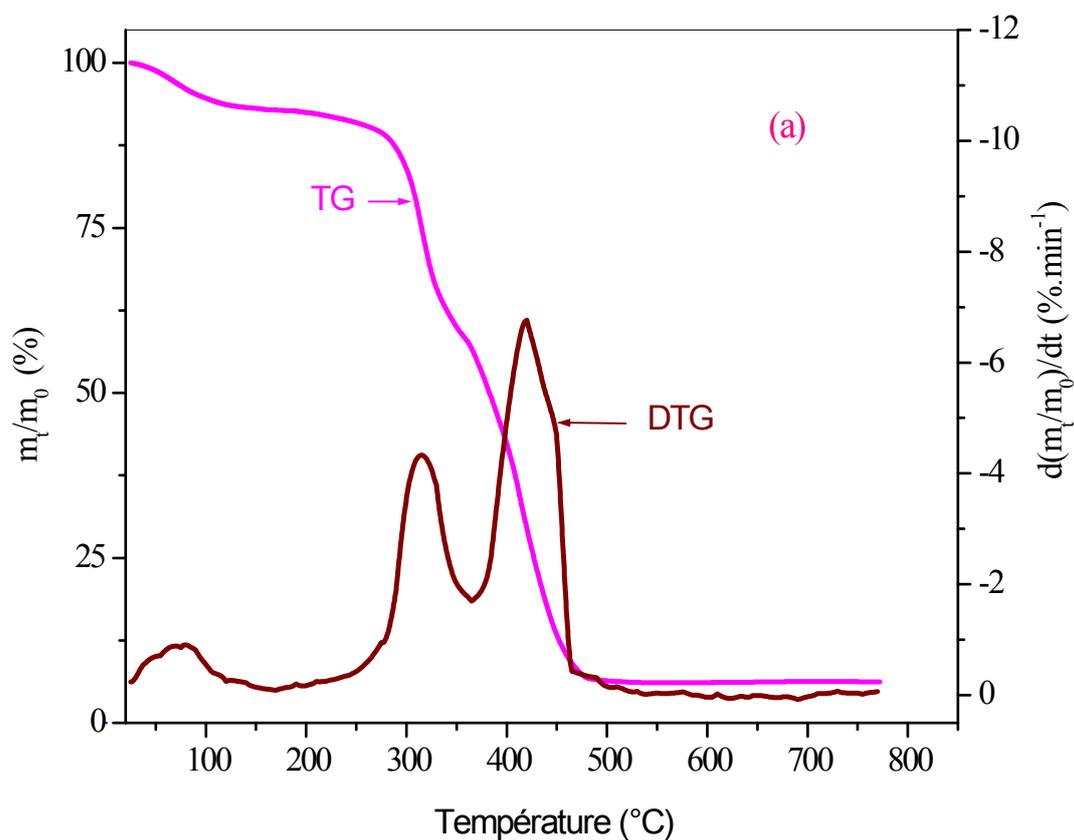


**Figure 5:** Thermogramme et thermogramme différentiel du PNVK non-modifié obtenu sous atmosphère d'azote à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

## 2- Cas du Fe(III)taPc

Les thermogrammes dynamique et dynamique différentiels (TG/DTG) de la molécule de Fe(III)2,9,16,23-tétramide-phtalocyanine [Fe(III)taPc] sont montrés sur la figure 6.

L'analyse du thermogramme de l'unité [Fe(III)taPc] montre la présence de trois paliers consécutifs dont le premier se situe entre 25 et 150 °C, le second entre 300 et 350 °C et enfin le dernier entre 375 et 460 et se termine à 550 °C avec un résidu de 10 %. Cependant, le thermogramme différentiel montre deux pics situés respectivement dans les intervalles de températures de 275-375 °C et 375-460 °C et un épaulement entre 25-150 °C.

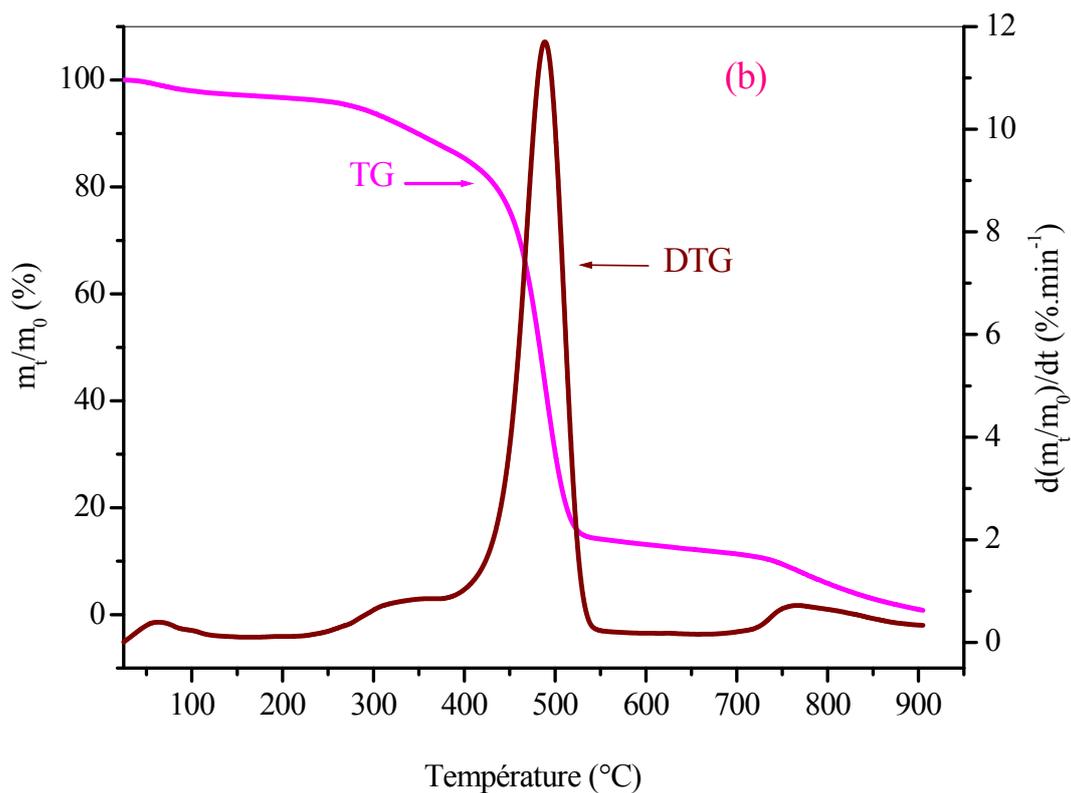


**Figure 6:** Courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles réalisées dans une atmosphère d'azote à 10 °C.min<sup>-1</sup> de Fe(III)taPc

### 3- Cas du PNVK greffé

Le thermogramme du [PNVK-P-Fe(III) taPc] et le thermogramme différentiel obtenus à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote sont illustrés dans la figure 7.

Le thermogramme du PNVK greffé révèle quatre étapes consécutives de dégradation, de 25 à 230 ° C (la première étape), de 270 à 410 ° C (la deuxième étape), de 400 à 550 ° C (la troisième étape) et enfin de 550 à 905 (la quatrième étape). En vue de confirmer ou non si l'étape une est probablement due aux impuretés de l'azote adsorbées par l'échantillon et aux traces d'humidité résiduelles, nous avons chauffé l'échantillon à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 25 jusqu'à 200 °C, puis nous l'avons refroidi aussi rapidement que possible à  $100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 25 °C.

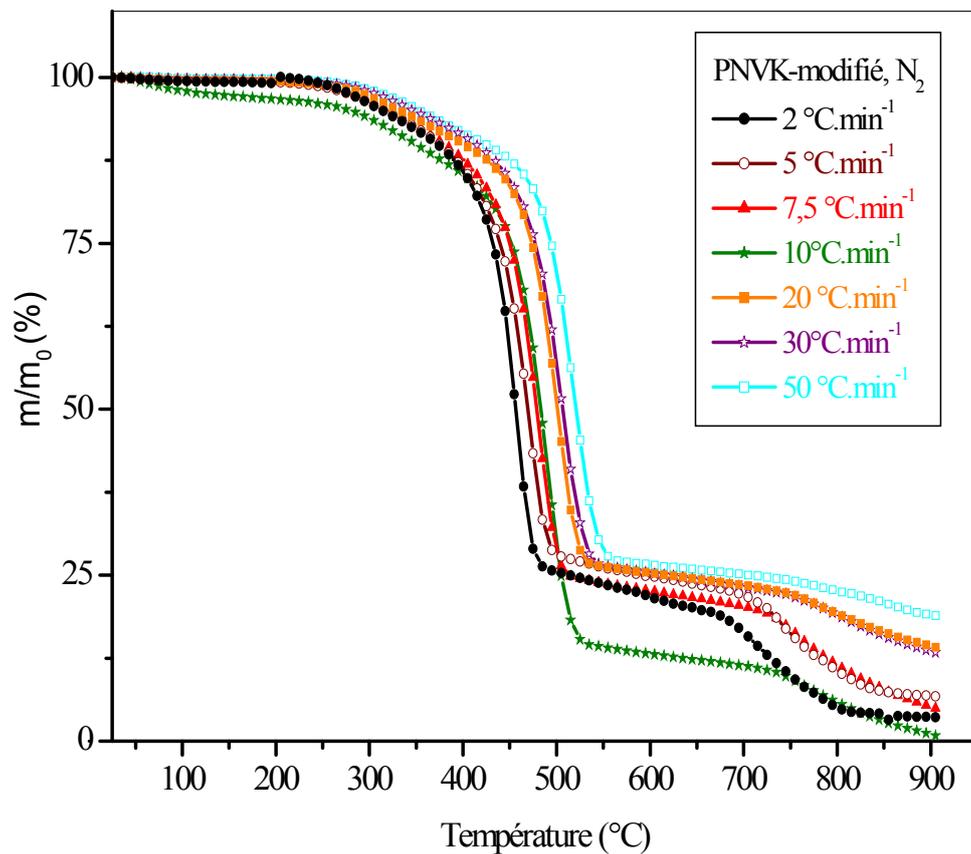


**Figure 7:** Courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles réalisées dans une atmosphère d'azote à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  de [Fe(III)taPc-PNVK-P].

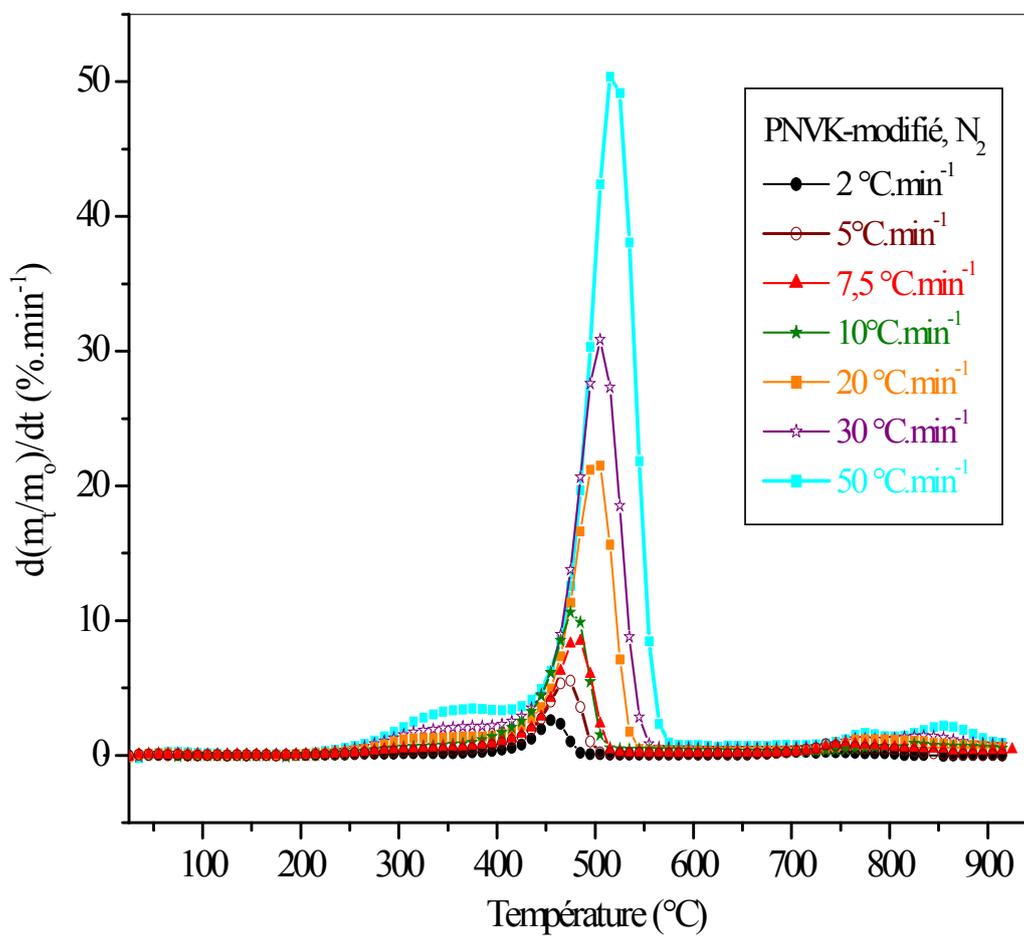
Puis l'échantillon du PNVK greffé est chauffé à la vitesse sélectionnée de la température ambiante à 905 °C. Ce thermogramme est enregistré pour chaque vitesse de chauffe  $\beta$ .

ce procédé est appliqué à toutes les expériences thermogravimétriques dynamiques réalisées aux vitesses de chauffe respectives 2 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 15 ; 20 et 50 °C.min<sup>-1</sup> (figure 8). Les thermogrammes différentiels correspondants sont représentés dans la figure 9.

Nous avons remarqué en appliquant ce procédé que l'étape située entre 25 et 230 °C est totalement supprimée ; seule les trois autres étapes restent et l'étape principale de la décomposition de l'échantillon greffé se situe entre 400 et 550 °C.



**Figure 8:** Courbes thermogravimétriques (TG) de [Fe(III)taPc-PNVK-P] décomposé sous atmosphère d'azote aux vitesses de chauffe suivantes : 2, 5, 7.5, 10, 20, 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figure 9:** Courbes thermogravimétriques différentielles (TGD) de [Fe(III)taPc-PNVK-P] décomposé sous atmosphère d'azote aux vitesses de chauffe suivantes : 2, 5, 7.5, 10, 20, 30 et 50 °C·min<sup>-1</sup>.

## 4.2- Traitement mathématique des courbes thermogravimétriques (TG-DTG)

### 1- Introduction

Pour déterminer les paramètres cinétiques du poly (N-vinylcarbazole) modifié en utilisant des méthodes numériques différentielles et intégrales, nous avons développé en premier lieu un programme écrit en langage Pascal que nous l'avons adapté à nos données thermogravimétriques expérimentales. En second lieu, nous avons fait un traitement mathématique des courbes cinétiques obtenues à des vitesses de chauffe allant de 2 à 50 °C.min<sup>-1</sup>. Un ajustement linéaire des droites obtenues a permis d'estimer les grandeurs cinétiques : énergie d'activation (E) et le facteur pré- exponentiel (A), dans chaque méthode.

### 2- description du programme Pascal calculant la variation du poids résiduel par

$$\text{rapport au temps } \left\{ \frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt} \right\} \text{ ou de la conversion } \left\{ \frac{d(1-X)}{dt} \right\}$$

#### 2.1- Principe et objectif

L'objectif du programme écrit en langage Pascal est de calculer la dérivée instantanée de la perte de poids ou de la conversion X par rapport au temps  $\left[ \frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt} \right]$ . Le programme

est basé sur la méthode des moindres carrés et de convolution [96]. Il fonctionne en quatre étapes successives :

La première étape permet d'extraire les données de  $\left(\frac{m_i}{m_0}\right)$  en chaque point du thermogramme à chaque température  $T_i$  en utilisant un pas constant. La deuxième étape

calcule le temps en secondes, la troisième étape évalue la dérivée instantanée  $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$  et la quatrième permet le stockage des données obtenues.

Une fois que la dérivée de la perte de poids par rapport au temps est calculée, on collecte les

données nécessaires à savoir  $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$  (%.s<sup>-1</sup>), le temps t (s) et 10<sup>3</sup>/T (K<sup>-1</sup>) pour chaque expérience thermogravimétrique à chaque vitesse de chauffe  $\beta$  (°C.min<sup>-1</sup>) dans des tableaux correspondants.

En vue de déterminer les paramètres cinétiques (ordre de réaction, énergie d'activation et facteur pré-exponentiel), nous avons appliqué dans le traitement des données thermogravimétriques obtenus aux vitesses de chauffe 2 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 20 ; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup>, des méthodes différentielles : Kissinger [64], Chatterjee-Conrad [65] et une méthode intégrale : méthode de MacCallum-Tanner [62].

Un ajustement linéaire des droites obtenues dans chaque méthode permet d'estimer les paramètres cinétiques correspondants au [PNVK-P-Fe(III)taPc].

**Première étape** : Lecture de fichier de base (température, poids résiduel  $\frac{m}{m_0}$  )

**Deuxième étape** : Calcul du temps en secondes en utilisant la formule suivante :

$$t = \left[ \frac{(T_i(^{\circ}\text{C}) - 25)}{\beta_i (^{\circ}\text{C}/\text{min})} \right] * 60 \quad (\text{V.1})$$

$$\text{poids} = \frac{m}{m_0} (\%) \quad (\text{V.2})$$

$$\text{données}(i, \beta) = 10^3 / T (\text{K}^{-1}) \quad (\text{V.3})$$

**Troisième étape** : Calcul de la première dérivée  $\frac{d}{dt} \left( \frac{m}{m_0} \right) [\%.\text{sec}^{-1}]$

**Quatrième étape** : Stockage des données puis transfert vers le logiciel Origin pour tracer les courbes.

**1- Programme Pascal qui calcule  $\text{Ln} \left[ \frac{d(1-X)}{dt} \right]$**

Le programme 1 ci-dessous écrit en Pascal permet de calculer directement le logarithme népérien de la variation du poids résiduel  $\text{Ln} \left\{ \frac{d \left( \frac{m}{m_0} \right)}{dt} \right\}$  pour chaque vitesse de chauffe ( $\beta_i$ ) dans les expériences thermogravimétriques dynamiques.

## Programme 1 :

Programme permettant le calcul de  $\ln(dm/dt)$ ; où  $m$ , représente  $m/m_0$ .

```
uses winCRT,winDOS;
var
  nom                : string[30];
  Fichier            : text;
  i,Nli,v,l          : integer;
  data               : Array[1..100,1..4] of extended;
  beta               : extended;
  temps,weight,TEMP : array[1..100] of extended;
  ii                 : array[1..100] of integer;
```

Procedure Stockage;

```
var
  i,j,l              :integer;
const
  ncol = 4;
begin
  nom:="";
  write('Nom du fichier ? ');
  readln(nom);
  assign(Fichier,nom); rewrite(Fichier);
  for i:=v to Nli do begin
    for l:=1 to Ncol do begin
      write(data[i,l]:12:8,' ');
      write(Fichier,data[i,l]:12:8,' ');
    end;
    writeln;
    write(Fichier,#10);
  end;
  close(Fichier);
end;
```

Procedure Lecture;

```
var
  u,i : integer;

begin

  clrscr;
  {write('Nom du fichier ? ');
  readln(nom);}
  nom:='b1800_m.dat';

  assign(Fichier,nom);
  reset(Fichier);
  u:=0;
  while not(Eof(fichier)) do begin
```

```

        u:=u+1;
        read(fichier,ii[u],temp[u],weigt[u]);
    end;

    for i:=1 to u-1 do begin
        writeln(i,' T°[°C] ',temp[i]:10:4,' weight [%] ',weigt[i]:10:4);
    end;
    readln;
    nli:=i;
    close(Fichier);
end;
Procedure derivee;
var i,m,k,n      : integer;
    a,b,c,d,e,f,g,h,det : extended;
    tabx,taby,newtabx : array[1..100] of extended;
    tabf,derivp,derivs : array[1..100] of extended;
    pourcent       : extended;
begin

    m:=3;
    n:=nli;
    writeln(' n=', n);

    for i:=1 to n do begin
        tabx[i]:=temps[i];
        taby[i]:=weigt[i];
    end;
    for i:=m+1 to n-m do
    begin
        for k:=i-m to m+i do
        begin
            newtabx[k]:=tabx[k]-tabx[i]
        end;
        a:=0;b:=0;c:=0;d:=0;e:=2*m+1;f:=0;g:=0;h:=0;
        for k:=i-m to m+i do
        begin
            a:=a+newtabx[k];
            b:=b+newtabx[k]*newtabx[k];
            c:=c+newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k];;
            d:=d+newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k];
            f:=f+taby[k];
            g:=g+taby[k]*newtabx[k];
            h:=h+taby[k]*newtabx[k]*newtabx[k];
        end;
        det:=(a*c-b*b)*(d*e-b*b)-(a*d-c*b)*(c*e-a*b);
        tabf[i]:=(a*c-b*b)*(d*f-b*h)-(a*d-c*b)*(c*f-b*g);
        tabf[i]:=(tabf[i]/det);
        derivp[i]:=(c*f-b*g)*(d*e-b*b)-(d*f-b*h)*(c*e-a*b);
        derivp[i]:=derivp[i]/det;
        data[i,1]:=(temps[i]);
    end;
end;

```

```

        data[i,2]:= (tabf[i]);
        data[i,4]:= ln(-derivp[i]);
        derivs[i]:= (2*(f-a*derivp[i]-e*tabf[i]))/b;
    writeln(i:4,' temps[s] =', temps[i]:4:3,' W[%] ',(weigt[i]):14,' DW/DT = ', (-derivp[i]):9:8
);
    end;
    nli:=n-m;
    v:=m+1;
end;

```

BEGIN

```

    nli:=0;
    CLRSCR;
    Lecture;
    beta:=10;
    writeln(' nombre de lignes = ',nli:5);
    readln;

    for i:=1 to nli do
        begin
            temps[i]:=temp[i]*60/beta;
            TEMP[i]:=temp[i]+273.15;
            data[i,3]:=1e3/TEMP[i];
            weigt[i]:=weigt[i];
            writeln(i,' T[°K]=', TEMP[i]:8:3,' temps[s]=', temps[i]:7:5,' wt[%]=' ,
weigt[i]:7:5);
        end;
        readln;
        derivee;
        stockage;
    end.

```

**2- programme permettant le calcul de:**  $\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] -n \log (1-X) \right\}$

Selon cette équation  $\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] -n \log (1-X) \right\}$ ,  $X = 1 - m / m_0$  et n peut

prendre les valeurs 1 ou 2. Le programme 2 (voir ci-après) ci-dessous écrit en Pascal permet de calculer directement le logarithme népérien ou décimal de la variation de la conversion ou

du poids résiduel  $\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] -n \log (1-X) \right\}$  pour chaque vitesse de chauffe ( $\beta_i$ )

dans les expériences thermogravimétriques dynamiques. Le calcul obtenu est utilisé par la suite dans la méthode différentielle de Chatterjee-Conrad [65].

## Programme 2 :

Programme qui calcule  $\left\{ \log \left[ -\frac{d(1-X)}{dt} \right] - n \log (1-X) \right\}$

```
uses wincrt,winDos;
```

```
var
  nom                : string[30];
  Fichier            : text;
  i,Nli,v,l         : integer;
  data               : Array[1..100,1..5] of extended;
  beta               : extended;
  temps,weigt,TEMP  : array[1..100] of extended;
  ii                 : array[1..100] of integer;
```

```
Procedure Stockage;
```

```
var
  i,j,l              :integer;
const
  ncol = 5;
begin
  nom:="";
  write('Nom du fichier ? ');
  readln(nom);
  assign(Fichier,nom); rewrite(Fichier);
  for i:=v to Nli do begin
    for l:=1 to Ncol do begin
      write(data[i,l]:12:8,' ');
      write(Fichier,data[i,l]:12:8,' ');
      end;
      writeln;
      write(Fichier,#10);
    end;
  close(Fichier);
end;
```

```
Procedure Lecture;
```

```
var
  u,i : integer;
```

```
begin
```

```
  clrscr;
  {write('Nom du fichier ? ');
  readln(nom);}
  nom:='b1800.dat';
  assign(Fichier,nom);
```

```

reset(Fichier);
u:=0;
while not(Eof(fichier)) do begin
    u:=u+1;
    read(fichier,ii[u],temp[u],weigt[u]);
end;

for i:=1 to u-1 do begin
    writeln(i,' T°[°C] ',temp[i]:10:4,' weight [%] ',weigt[i]:10:4);
end;
readln;

nli:=i;
close(Fichier);
end;
Procedure derivee;
var i,m,k,n : integer;
a,b,c,d,e,f,g,h,det : extended;
tabx,taby,newtabx : array[1..100] of extended;
tabf,derivp,derivs : array[1..100] of extended;
pourcent : extended;
begin

m:=3;
n:=nli;
writeln(' n=', n);

for i:=1 to n do begin
    tabx[i]:=temps[i];
    taby[i]:=weigt[i];
end;
for i:=m+1 to n-m do
begin
    for k:=i-m to m+i do
    begin
        newtabx[k]:=tabx[k]-tabx[i]
    end;
a:=0;b:=0;c:=0;d:=0;e:=2*m+1;f:=0;g:=0;h:=0;
for k:=i-m to m+i do
begin
    a:=a+newtabx[k];
    b:=b+newtabx[k]*newtabx[k];
    c:=c+newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k];;
    d:=d+newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k]*newtabx[k];
    f:=f+taby[k];
    g:=g+taby[k]*newtabx[k];
    h:=h+taby[k]*newtabx[k]*newtabx[k];
end;
det:=(a*c-b*b)*(d*e-b*b)-(a*d-c*b)*(c*e-a*b);
tabf[i]:=(a*c-b*b)*(d*f-b*h)-(a*d-c*b)*(c*f-b*g);
tabf[i]:=(tabf[i]/det);

```

```

derivp[i]:=(c*f-b*g)*(d*e-b*b)-(d*f-b*h)*(c*e-a*b);
derivp[i]:=derivp[i]/det;
data[i,1]:=(temps[i]);
data[i,2]:=(tabf[i]);
data[i,4]:=(-derivp[i]);
data[i,5]:=ln((-derivp[i])/data[i,2]);
derivs[i]:=(2*(f-a*derivp[i]-e*tabf[i]))/b;
writeln(i:4,' temps[s] =',temps[i]:4:3,' W[%] ',(weig[i]):14,' DW/DT = ', (-derivp[i]):9:8
);
end;
nli:=n-m;
v:=m+1;
end;

BEGIN

nli:=0;
CLRSCR;
Lecture;
beta:=10;
writeln(' nbre de lignes = ',nli:5);

for i:=1 to nli do
begin
temps[i]:=temp[i]*60/beta;
TEMP[i]:=temp[i]+273.15;
data[i,3]:=1e3/TEMP[i];
weig[i]:=weig[i];
writeln(i,' T[°K]=', TEMP[i]:8:3 , temps[s]=' , temps[i]:7:5,' wt[%]=' ,
weig[i]:7:5);
end;
readln;
derivee;
stockage;
end.

```

### 2.3- Résultats thermogravimétriques traités

Les résultats de calcul des valeurs de  $(1-X)$ ,  $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$ ,  $\text{Ln}\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$  et de  $10^3/10$

pour chaque vitesse de chauffe et pour une conversion allant de 0.300 à 0.750 (étape principale) de décomposition sont rassemblés dans les tableaux respectifs 16 et 17.

**Tableau 16:** Valeurs de  $10^3/T$ ,  $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$  et de  $\text{Ln}\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$  pour  $(1-X)=0,30; 0,35$  et  $0,40$ .

(1-X)	$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$10^3/10$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$	$\text{Ln}\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$
0.297	2.0	1.339	0.02445	-3.857
0.313	5.0	1.305	0.04345	-3.136
0.294	7.5	1.294	0.0711	-2.643
0.307	10.0	1.294	0.1498	-1.952
0.316	20.0	1.261	0.1907	-1.657
0.304	30.0	1.245	0.2411	-1.4225
0,2885	50.0	1.214	0.2952	-1.22
0.340	2.0	1.346	0.0243	-3.716
0.383	5.0	1.319	0,0598	-2,817
0.370	7.5	1.305	0,0483	-2.3505
0,308	10.0	1.301	0,1427	-1,9470
0,393	20.0	1.267	0,2536	-1,372
0.378	30.0	1.233	0,3095	-1,1728
0,332	50.0	1.232	0,338	-1,0847
0.383	2.0	1.354	0.02738	-3.576
0.383	5.0	1.328	0.0594	-2.824
0.371	7.5	1.311	0.0953	-2.351
0.358	10.0	1.305	0.1565	-1.855
0.339	20.0	1.276	0.2523	-1.377
0.405	30.0	1.265	0.3796	-0.9686
0,404	50.0	1.244	0.6143	-0.4872

**Tableau 17:** Valeurs de  $10^3/T$ ,  $\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$  et de  $\ln\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$  pour  
 $(1-X)=0,50; 0,60; 0,70$  et  $0,75$ .

(1-X)	$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$10^3/10$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\frac{d\left(\frac{m}{m_0}\right)}{dt}$	$\ln\left[\frac{d(1-X)}{dt}\right]$
0.498	2.0	1.373	0.0313	-3.463
0.479	5.0	1.346	0.0687	-2.678
0.472	7.5	1.328	0.1084	-2.222
0.531	10.0	1.328	0.1578	-1.847
0.493	20.0	1.294	0.2847	-1.256
0.503	30.0	1.285	0.4197	-0.8682
0,498	50.0	1.256	0.7006	-0.3562
0.615	2.0	1.392	0.03007	-3.504
0.581	5.0	1.364	0.068	-2.683
0.577	7.5	1.345	0.10614	-2.243
0.587	10.0	1.337	0.1374	-1.99
0.595	20.0	1.311	0.2769	-1.284
0.6013	30.0	1.302	0.4057	-0.9021
0,599	50.0	1.275	0.6942	-0.365
0.705	2.0	1.412	0.02455	-3.707
0.704	5.0	1.392	0.0529	-2.939
0.704	7.5	1.373	0.0811	-2.512
0.706	10.0	1.364	0.10645	-1.240
0.718	20.0	1.337	0.2098	-1.561
0.716	30.0	1.328	0.307	-1.1806
0.734	2.0	1.418	0.0208	-3.707
0,729	5.0	1.403	0.0529	-2.939
0,729	7.5	1.383	0.0811	-2.512
0.756	10.0	1.380	0.10645	-1.5669
0.744	20.0	1.339	0.2098	-1.7231
0,715	30.0	1.333	0.307	-1,181

## 2.4- Courbes cinétiques obtenues par les méthodes différentielles et intégrales

### 1- Méthodes différentielles

#### 1.1- Méthode de Kissinger

A partir des thermogrammes différentielles (DTG) du poly (N-vinylcarbazole) modifié) obtenus aux vitesses de chauffe 2 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 20 ; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> (Figure 9), on extrait les valeurs de la température T<sub>max</sub> correspondants à la perte de poids maximum [d(m/m<sub>0</sub>)/dt]<sub>max</sub>. les résultats sont rassemblées dans le tableau 18.

**Tableau 18** : T<sub>max</sub> du PNVK-P-Fe(III)taPc expérimentale et calculée tirées à partir des thermogrammes différentiels.

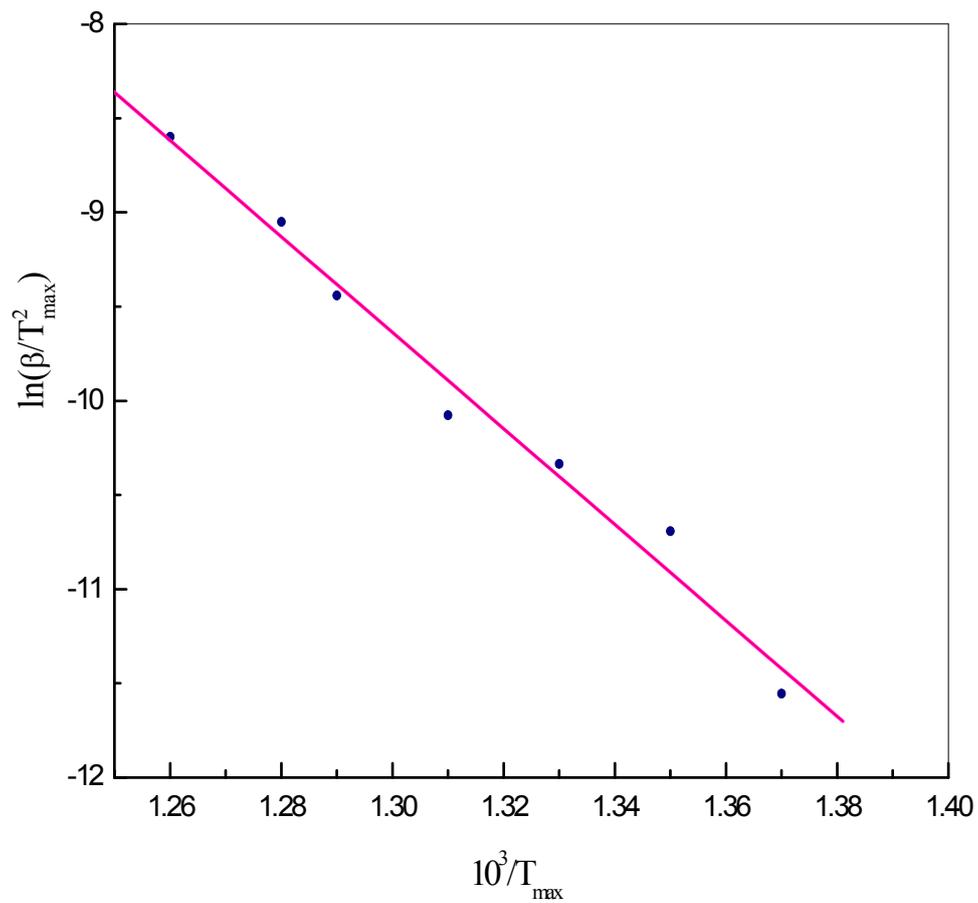
$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	T <sub>max, exp</sub> (° C)	T <sub>max cal</sub> (° C)
2.0	457.0	456.0
5.0	469.0	471.0
7.5	481.0	483.0
10.0	488.0	475.0
20.0	502.0	501.0
30.0	506.0	505.0
50.0	521.0	519.0

En appliquant l'équation de Kissinger N° (II.42) [64] sous la forme :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln\frac{AR}{E} + \ln(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right\} - \frac{E}{RT_{\max}}$$

et en traçant  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  en fonction de  $1/T_{\max}$  (figure 10) après ajustement linéaire on obtient une droite. La pente de celle ci permet d'estimer l'énergie d'activation globale du processus de la décomposition thermique du matériau considéré. L'ajustement linéaire de  $y = A + BX$ , où  $y = \ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  et  $X = 1/T_{\max}$  et  $B = E/R$ , avec un coefficient de corrélation égal 0.9906 et une déviation standard de 0.15,

donne une énergie d'activation globale de 225 kJ.mol<sup>-1</sup> sans connaître le mécanisme d du processus de la dégradation thermique du PNVK modifié.



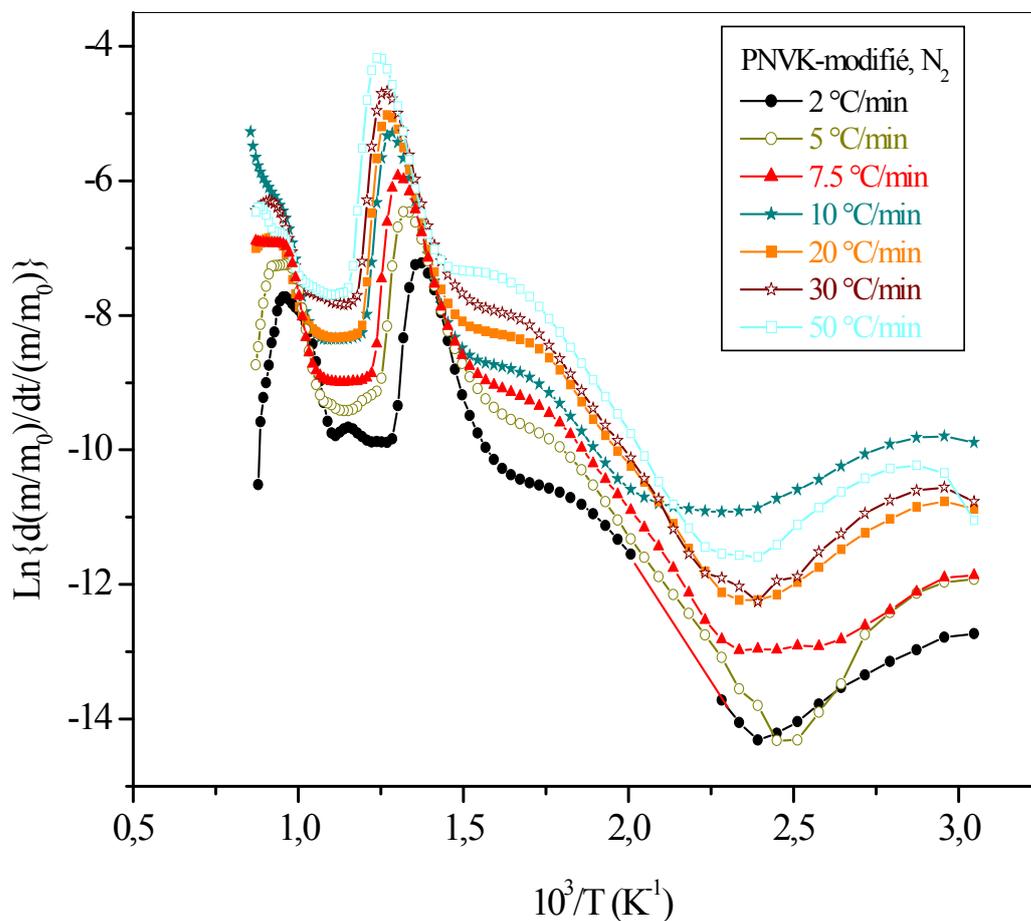
**Figure 10** : Tracé de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  en fonction de  $1/T_{\max}$  selon la méthode de Kissinger.

## 1.2- Méthode de Chatterjee-Conrad

L'équation de Chatterjee-Conrad [65] est obtenue en prenant le logarithme décimal de l'équation (II.43). Le programme Pascal calculant l'expression :

$$\left\{ \log \left[ - \frac{d(1-X)}{dt} \right] - n \log (1-X) \right\}$$
 en fonction du temps est décrit dans (Programme 2)

pour n égal à 1 et 2. Les résultats cinétiques du PNVK modifié obtenus par cette méthode sont résumés dans les tableaux 19 (a) et (b) et les figures 11 et en annexe A-1



**Figure 11:** Courbes cinétiques du PNVK modifié tracées aux vitesses de chauffe : 2; 5; 7.5; 10; 20; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte d'azote selon la méthode de Chatterjee-Conrad pour un ordre (n=1).

**Tableau 19** : Calcul de l'énergie d'activation E (kJ.mole<sup>-1</sup>) et du facteur pré exponentiel A (s<sup>-1</sup>) pour l'étape principale de la dégradation thermique du PNVK modifié selon la méthode de Chatterjee-Conrad.

(a), n = 1

$\beta$ (°C/min)	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (s <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation R	Déviaton du standard SD
2.0	142.55 ± 5.64 (0.144-0.502)	9.55 x 10 <sup>5</sup>	0.996	0.075
5.0	125.46 ± 4.02 (0.144-0.502)	1.07 x 10 <sup>7</sup>	0.994	0.111
7.5	131.53 ± 4.68 (0.144-0.502)	3.02 x 10 <sup>6</sup>	0.995	0.101
10.0	154.39 ± 3.31 (0.164-0.642)	1.46 x 10 <sup>8</sup>	0.998	0.058
20.0	147.82 ± 4.85 (0.140-0.561)	5.70 x 10 <sup>7</sup>	0.996	0.098
30.0	133.85 ± 4.14 (0.122-0.595)	7.72 x 10 <sup>6</sup>	0.996	0.096
50.0	161.12 ± 5.15 (0.125-0.552)	5.92 x 10 <sup>8</sup>	0.996	0.099

(b), n = 2

$\beta$ (°C/min)	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélacion R	Déviacion du standard SD
2.0	174.52± 14.62 (0.30-0.75)	0.996	0.061
5.0	200.09 ± 53.45 (0.30-0.75)	0.997	0.052
7.5	219.28± 25.94 (0.30-0.75)	0.997	0.052
10.0	232.29± 16.87 (0.30-0.75)	0.996	0.058
20.0	211.89± 39.63 (0.30-0.75)	0.994	0.071
30.0	230.65 ± 20.34 (0.30-0.75)	0.996	0.089
50.0	240.19± 14.92 (0.30-0.75)	0.997	0.056

## 2- Méthode intégrale

### 2.1- Méthode de MacCallum-Tanner

La méthode de MacCallum-Tanner [62] utilise l'équation mathématique (II.32). Cependant, la fonction g(X) dépend du mécanisme du processus cinétique de dégradation du

matériau étudié. Pour un ordre n égal à 1, la fonction  $g(X) = -\text{Ln}\left(\frac{1}{1-X}\right)$ , pour l'ordre n égal

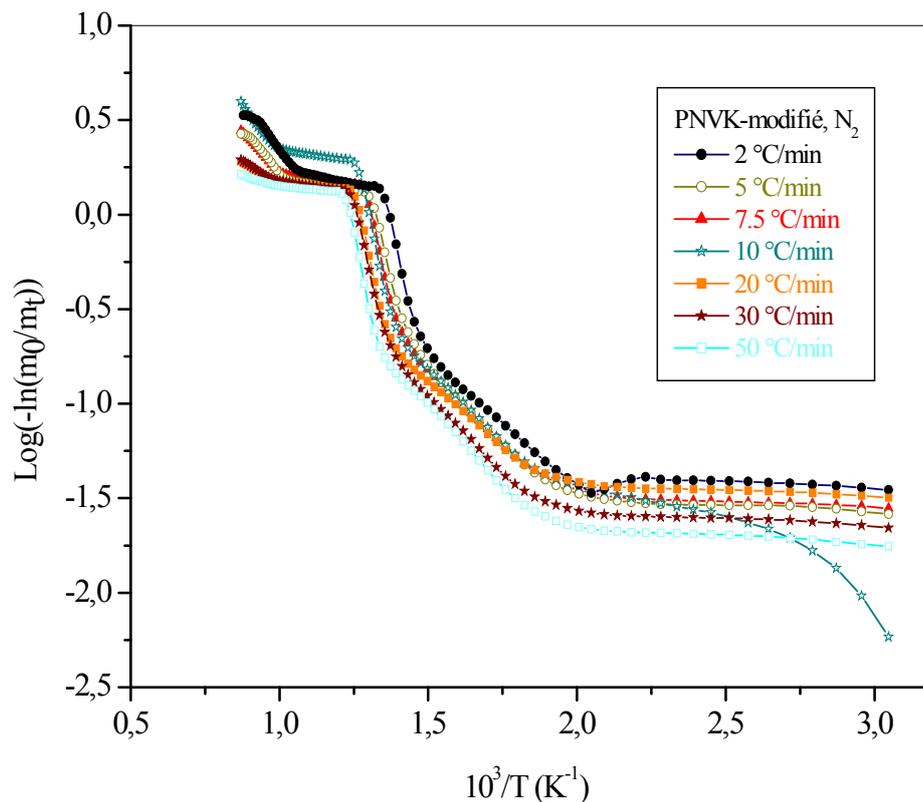
à 2, l'expression de g(X) s'écrit :  $g(X) = -\log\left[\frac{1}{1-X}\right] + \left[\frac{S.X}{(1-X)(1-S)}\right]$ .

Où,  $X = \left(1 - \frac{m}{m_0}\right)$  et  $S = \frac{m_r}{m_0}$

S étant le résidu obtenu à 905 °C.

$m_r$ , étant la masse du résidu obtenu à 905 °C et X est le taux de conversion.

Le programme pascal appliqué dans le cas de la méthode de MacCallum-Tanner est donné en (programme 2). Pour cette méthode nous avons représenté les courbes cinétiques de la thermodégradation du PNVK modifié pour un ordre de réaction égale à 1 (figure 12) et n égale à 2 en annexe (figure A-2).



**Figure 12** : Courbes cinétiques du PNVK modifié obtenues aux vitesses de chauffe : 2 ; 5 ; 7.5 ; 10 ; 20 ; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère

inerte d'azote selon la méthode de MacCallum-Tanner.

Les résultats cinétiques du PNVK-P-Fe(III) taPc obtenus par les ordres respectifs 1 et 2 dans la gamme de conversion 0,3 et 0,75 sont donnés dans les tableaux 20 (a) et (b).

**Tableau 20** : Calcul de l'énergie d'activation  $E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) et du facteur pré-exponentiel  $A$  ( $\text{s}^{-1}$ ) pour l'étape principale de la dégradation thermique du PNVK modifié d'ordre 2 selon la méthode de MacCallum-Tanner.

(a),  $n = 1$

$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$E$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	Coefficient de corrélation R	Déviaton du standard SD
2.0	$113.47 \pm 4.81$ (0.203-0.747)	0.99	0.034
5.0	$98.26 \pm 3.76$ (0.186-0.660)	0.99	0.027
7.5	$104.33 \pm 5.11$ (0.188-0.736)	0.99	0.041
10.0	$132.56 \pm 3.13$ (0.264-0.812)	0.99	0.016
20.0	$125.71 \pm 3.80$ (0.232-0.714)	0.99	0.019
30.0	$130.33 \pm 4.05$ (0.182-0.697)	0.99	0.028
50.0	$161.12 \pm 5.15$ (0.125-0.552)	0.99	0.024

(b), n = 2

$\beta$ (°C/min))	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Coefficient de corrélation R	Déviaton du standard SD
2.0	357.98± 2.56 (0.203-0.747)	0.995	0.038
5.0	293.68± 2.98 (0.186-0.660)	0.996	0.027
7.5	277.52± 4.58 (0.188-0.736)	0.992	0.021
10.0	400.32 ± 4.71 (0.264-0.812)	0.998	0.015
20.0	338.92 ± 1.78 (0.232-0.714)	0.997	0.018
30.0	316.43 ± 2.15 (0.182-0.697)	0.996	0.018
50.0	315.12 ± 1.99 (0.125-0.552)	0.997	0.026

Cependant, les paramètres cinétiques (valeurs de l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel) pour les ordres de réaction n= 1 et 2 sont données dans les tableaux 20 (a) et(b).

En faisant une analyse des résultats obtenus par la méthode de MacCallum-Tanner, on s'aperçoit que plus l'ordre de réaction passe de n = 1 à n = 2, plus les énergies d'activation augmentent.

Selon MacCallum-Tanner, les énergies d'activation globales moyennes du processus de la décomposition thermique du PNVK modifié pour un ordre un et deux sont respectivement égales  $\bar{E} = 123.68 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $328.56 \text{ kJ.mole}^{-1}$ , par contre celles trouvées par la méthode de Chatterjee-Conrad sont respectivement égales à  $142.38 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et  $215.55 \text{ kJ.mole}^{-1}$ .

On peut dire que les énergies d'activation globale du PNVK modifié obtenues par les méthodes différentielles ou intégrale convergent vers une valeur moyenne pour un ordre de réaction égal à un.

A l'inverse, dans le cas d'un ordre de réaction égale à deux, la méthode intégrale donne des valeurs plus élevées de l'énergie d'activation comparées à celles obtenues par la méthode de Kissinger et de Chatterjee-Conrad. Il est à signaler que la méthode intégrale ou différentielle sont très sensibles pour une gamme de conversion précise. Ceci pourrait être expliquée par la sensibilité des méthodes, de la gamme de conversion et principalement de l'effet catalytique engendré par le greffage des molécules phtalocyanine qui rendent le processus de la thermodégradation du matériau difficile.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au terme de ce travail nous pouvons conclure que :

- Le programme écrit en langage pascal, développé pour le calcul de la perte de poids  $\frac{d}{dt}\left(\frac{m}{m_0}\right)$ , s'adapte parfaitement dans certains gammes de température, aux données thermo-gravimétrique dynamiques.
- Il a été démontré dans cette étude que, les paramètres cinétiques ne dépendent pas seulement, des conditions expérimentales : masse de l'échantillon, nature du flux du gaz (oxydant ou inerte), vitesse de chauffe etc., mais aussi de l'approche mathématique (différentielle ou intégrale) appliquée.
- Les résultats des paramètres cinétiques du PNVK modifié, obtenus par les méthodes de Chatterjee-Conrad et MacCallum-Tanné pour un ordre un sont en bon accord. Cependant, pour l'ordre ( $n = 2$ ), les méthodes différentielles (kissinger et Chatterjee-Conrad) ont abouti à des résultats d'énergie d'activation globale moyenne parfaitement concordants, or la valeur issue de la méthode intégrale (méthode de MacCallum-Tanner) a fourni une valeur plus importante. Ceci peut être expliquée par la sensibilité des approches mathématiques et de l'effet catalytique de l'unité de Fe (III)TaPc greffé dans la matrice du poly (N-vinylcarbazole).
- Les résultats de DSC et de DTG du dopant : Fe (III)-taPc coincide parfaitement. On peut dire aussi en conclusion, qu'au début du processus de la dégradation du PNVK modifié, la cinétique suit l'ordre un, mais au fur et à mesure que la réaction progresse, l'ordre de réaction se modifie. Ceci peut être interprétée en terme de cinétique rapide et complexe, probablement dû à la présence d'unités phthalocyaninedans la matrice du poly (N-vinylcarbazole).
- Une étude du comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique et spectroscopie à impédance est suggérée. Les premières études réalisées ont montré un dépôt graduel du polymère modifié sur les électrodes. De cette façon, l'obtention d'électrodes fonctionnalisées ouvriront des perspectives en hydrogénation électrocatalytique.
- Des études électriques (conductivité et permittivité) en courant continu et alternatif sont à envisager. Enfin, nous suggérons de développer des études cinétiques sur le poly (N-vinylcarbazole) modifiées par d'autres substituants halogénés ou aliphatiques.

## **REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Electronique polymères de toutes les innovations, [en ligne], Disponible sur : <[http://www.cea.fr/var/cea/Defis-CEA/defis/115/defis115\\_p4-7.pdf](http://www.cea.fr/var/cea/Defis-CEA/defis/115/defis115_p4-7.pdf)>, (Consulté le 05/11/2006).
- [2] Société française des ingénieurs plasticiens, Les polymères conducteurs, 26 mars 1992, Paris, Lyon : Section du Sud-Est, (1992).
- [3] M. Ben Khalifa, Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétéro structures [en ligne], Thèse de doctorat, Lyon: Lyon, (2004).
- [4] G.Safoula et col., About some properties of the poly (N-vinylcarbazole) doped with a halogen(I,Cl,Br), Eur. Polym.J., Vol. 34, N° 12, p. 1871-1876, (1998).
- [5] L. T. Yu, M. Jozefowicz et col., Conductivité électronique des composés macromoléculaire conjugués, In: G. Champetier and al., Chimie macromoléculaire, Tome 1, Paris: Hermann, p. 571-686, (1970).
- [6] J. Dubois et P. Michel, Polymères conducteurs. In: M. C. le chevalier and J. Meyzonnette, Electronique, Vol. E1, Paris: Technique de l'ingénieur, p. 1860, (1993).
- [7] H. Kausch, Matériaux polymères propriétés mécaniques et physiques principe de mise en œuvre, Suisse : Lausanne, p. 473-532, (2001).
- [8] M. Ernould, Les polymères semi-conducteurs [en ligne], disponible sur: <<http://student.ulb.ac.be/~mernould/projet2.pdf>>, (consulté le 28/10/2006).
- [9] L. Yu et col., Conductivité en courant continu des matériaux macromoléculaires, In: G.Champetier and coll., Chimie macromoléculaire, Tome 1, Paris: Hermann, p. 470-529, (1970).
- [10] J. Dubois, Propriétés diélectrique des plastiques, In: M. Chatain, Plastique et composite, Vol. AM3, Paris: Technique de l'ingénieur, p. 3140, (1996).
- [11] R. Nair, Influence of various drugs on the glass transition temperature of poly (vinylpyrrolidone): a thermodynamic and spectroscopic investigation, Int. J. of Pharm., Vol. 225, p. 83–96, (2001).
- [12] R. Sadeghi et M. T. Zafarani-Moattar, Thermodynamics of aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 36, p. 665–670, (2004).
- [13] J. Grolier, Advanced experimental techniques in polymer thermodynamics, J. Chem. Thermodynam., Vol. 37, p. 1226–1238, (2005).
- [14] R. Garcí'a-Lopera, A thermodynamic approach to study hydrogen-bonding interactions in solvent/solvent/polymer ternary systems, Europ. Polym. J., Vol. 43, p. 231–242, (2007).

- [15] H. Kim, Thermodynamic analysis of the heterogenous binding sites of molecularly imprinted polymers, *J. of Chromatogr. A*, Vol. 1101, p. 136–152, (2006).
- [16] C. Gómez et col. Modelling the influence of nanoparticles in the phase behaviour of an epoxy/polystyrene mixture, *Europ. Polym. J.*, Vol. 43, p. 360-373, (2007).
- [17] J. Dubois, Propriétés diélectrique des plastiques, In: M. Châtain, *Electronique*, Vol. E1, Paris: Technique de l'ingénieur, p. 1850, (1998).
- [18] G. Guiroy et R. Buvet, Propriétés diélectriques des polymères à l'état solide, In: G. Champetier et col., *Chimie macromoléculaire*, Tome 1, Paris: Hermann, p. 695-781, (1970).
- [19] V.A. Bershtein et V. M. Egorov, Main transitions in the disordered structure of flexible-chain polymers, In: *Differential scanning calorimetry of polymers physics, chemistry, analysis, technology*, New York: Ellis Horwood, p. 93-130, (1994).
- [20] R. F. Boyer, Transitions and relaxations in amorphous and semicrystalline organic polymers and copolymers, In: *Encyclopedia of polymer science and technology*, Suppl., Vol. II, Michigan: John Wiley et Sons, p. 765-768, (1977).
- [21] D. Kumar et R. C. Sharma, review article advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, Vol. 34, N° 8, p. 1053-1060, (1998).
- [22] V. Carlier et col., Electrochemical quartz crystal microbalance and spectroelectrochemical studies of the influence of cations on the formation and electroactivity of poly (N-vinylcarbazole) films in acetonitrile solutions, *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 456, p. 139-152, (1998).
- [23] M. Skompska et L. M. Peter, Electrodeposition and electrochemical properties of poly (N-vinylcarbazole) films on platinum electrodes, *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 383, p. 43-52, (1995).
- [24] M. Skompska et L.M. Peter, The influence of water on the electrochemical activity of poly (N-vinylcarbazole) films, *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 398, p. 57-66, (1995).
- [25] M. Skompska et A. Kudelski, Electrochemical activity of poly (N-vinylcarbazole) films in acetonitrile solution and in acetonitrile + water mixtures, correlation between spectroelectrochemical and EPR results, *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 403, p. 125-132, (1996).
- [26] B. D. Malhotra et Rahul Singhal, Conducting polymer based biomolecular electronic devices, *Paramana J. Phys.*, Vol. 61, N° 2, p. 331-343, (2003).
- [27] A. Sezai Saraç et Yusuf Bardavit, Electrografting of copolymer of poly (N-vinylcarbazole-co-styrene) and poly (N-vinylcarbazole-co-acrylonitrile) onto carbon fiber: cyclic voltammetric (CV), spectroscopic (UV-vis, FT-IR-ATR), and morphological study (SEM), *Progress in Organic Coatings*, Vol. 49, p. 85–94, (2004).

- [28] Literature review of carbazole and methacrylate based polymers [en ligne], Disponible sur: <<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12202001-135708/unrestricted/ThesisChapter2Part1A.PDF>> (consulté le 29/9/2006).
- [29] G. Champetier et L. Monnerie, Composés macromoléculaires synthétiques, In : Introduction à la chimie macromoléculaire, Paris : Masson et C<sup>ie</sup>, p. 502, (1969).
- [30] Central to science, Cours matériaux fonctionnels 2006 [en ligne], Disponible sur <[http://134.157.73.76/spin/IMG/ppt/Cours\\_Materiaux\\_Fonctinnels\\_2006\\_01.ppt#277,21,Diapositive 21](http://134.157.73.76/spin/IMG/ppt/Cours_Materiaux_Fonctinnels_2006_01.ppt#277,21,Diapositive 21)> (Consulté le 27/05/2006).
- [31] M Obloj-Muzaj et col., Poly(N-vinylcarbazole). In : The Polymer Materials Encyclopedia, p.01-07, (1996).
- [32] W. S. Lyoo et col., Preparation of high molecular weight poly (N-vinylcarbazole) in high yield by low-temperature precipitation polymerization of N-vinylcarbazole, Polym. Int., Vol.49, pp. 1324-1328, (2000).
- [33] Y. Chen et col., [60] Fullerene-Initiated bulk polymérisation of N-vinylcarbazole under the microwave irradiation, Polym., Vol. 41, p. 7877-7880, (2000).
- [34] M. Biswas et S. K. Das, Polym. Reviews : Recent progress in carbazole, Polym., Vol. 23, p. 1713-1723, (1982).
- [35] E. Trebacz, Thermal studies of some substituted poly (n-vinylcarbazole), Thermochem. Acta, Vol. 143, N° 51, (1989).
- [36] J.Pielichowski et E.Morawiec, Chemical modification of poly (N-Vinylcarbazole), J. of Applied Polym. Sci., Vol.20, p. 1803-1812, (1976).
- [37] D. J. Liaw et C. H. Tsai, Synthesis and characterization of block copolymer with pendant carbazole group via living ring-opening metathesis polymerization, Polym., Vol. 41, p. 2773-2780, (1999).
- [38] M. Biswas et A Roy. Thermal stability, morphological, dielectric, and conductivity characteristics of pyrrole modified poly-N-vinyl carbazole. Appl. Polym. Sci., Vol.49, p. 2189-2196, (1993).
- [39] G. Safoula et col., About some properties of the poly (N-vinylcarbazole) doped with a halogen (I, Cl, Br), Eur. Polym. J., Vol.34, N° 12, p.1871-1876, (1998).
- [40].Yu Chen et col., The synthesis and caractérisation of C<sub>60</sub> chemically modified poly (N-vinylcarbazole), Polym. Sci., Vol. 34, Part. B: Polymer Physics, p. 631-640, (1996).
- [41] M. Isusi et col., Synthesis and characterization of the N-vinylcarbazole-methyl methacrylate and N-vinylcarbazole-methyl acrylate copolymer systems. Thermogravimetric study, Polym. J., Vol. 29, N°. 10, p. 843-847, (1997).

- [42] I. Soutar et col., Photophysics of carbazole-containing systems. 2. fluorescence behaviour of poly (N-vinylcarbazole) and N-vinyl carbazole/methyl acrylate copolymer films, High Performance Polymers, Vol. 9, N° 4, p. 353-367, (1997).
- [43] B. Kippelen, Matériaux organiques non linéaires: polymères photoréfractifs et leurs applications [en ligne], Disponible sur : <mailto : [Kippelen@u.Arizona.edu](mailto:Kippelen@u.Arizona.edu)>(consulté le 07/06/2006)
- [44] Yadong Zhang, Tatsuo Wada and Hiroyuki Sasabe, Carbazole Main-chain polymers for multifunctional materials : synthesis and characterization, J. of Polym. Sci., Part. A: Polymer Chemistry, vol. 34, p. 2289-2298, (1996).
- [45] C. Melzer, Characterization of Organic Semiconductors and Optoelectronic Elements, Thèse doctorat, Netherlands: U.G.-Netherlands , 137 p, (2004)
- [46] OLED Displays ; Issue: 179; [en ligne], 2003, Disponible sur: <<http://www.siliconship.com.au/cms/privacy.html>>, (consulté le : 15/9/2006).
- [47] G. Blevenec, Technique et technologie, [en ligne], Disponible sur: <http://www.clubvisu.org/artech.Pdf>>, (consulté le : 15/9/2006).
- [48] P. Renaud, Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, Thèse doctorat, Grenoble: U.J.F.– Grenoble I, 206 p, (2004) [en ligne:< <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/79/35/PDF/tel-00008954.pdf/>>], (consulté le 28/11/2006).
- [49] Les défis du cea – 115, Electronique polymères de toutes les innovations, [en ligne], Disponible sur : <[http://www.cea.fr/var/cea/Defis-CEA/defis/115/defis115\\_p4-7.pdf](http://www.cea.fr/var/cea/Defis-CEA/defis/115/defis115_p4-7.pdf)>, (Consulté le 05/11/2006).
- [50] Semi-conducteurs organiques, Wikipédia l'encyclopédie libre, [en ligne], Disponible sur: <<http://fr.wikipedia.org/wiki./>>, (consulté le : 15/9/2006).
- [51] L. Beluze, Matériaux et dispositifs électroactifs dans l'infrarouge [en ligne], Thèse doctorat, PARIS : U P M C de PARIS VI, (2004).
- [52] Les encres conductrices, [en ligne], Disponible sur : <<http://cerig.efpg.inpg.fr>>, (Consulté le 14/11/2006).
- [53] R. Ouaches et B. Devallez, chimie générale, 4<sup>ème</sup>-éd. Paris : OPU-Alger, p. 449-185, (1988).
- [54] J.T. Sun, Thermal degradation kinetics of poly(methylphenylsiloxane) containing methacryloyl groups, Polym. Degrad. Stabil., Vol. 91, p. 339-346, (2006).
- [55] A. C. Lua et J. Su, Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton\_polyimide, Polym. Degrad. Stabil., Vol. 91, p. 144-153, (2006).
- [56] H. Wang, Studies on the thermal degradation of poly (phenylene sulfide sulfone), Polym. Degrad. Stabil., Vol. 83, p. 229-235, (2004).

- [57] P. S. Abthagir, Aging and thermal degradation of poly(*N*-methylaniline), *Thermochimica Acta*, Vol. 411, p. 109–123, (2004).
- [58] B. J. Holland et J. N. Hay, The value and limitation of non isothermal kinetic in the study of polymer degradation, *Thermochimica Acta*, Vol. 388, p. 253-276, (2002).
- [59]. P.R. Chetana, TGA studies of metoclopramide complexes of cobalt(II) in the solid state, *Thermochimica Acta*, Vol. 425, p. 13–21, (2005).
- [60] L.A. Maqueda, Evaluation of the integral methods for the kinetic study of thermally stimulated processes in polymer science, *Polym.*, Vol. 46, p. 2950–2954, (2005).
- [61] B.N. Achar et M.A. Ashok, Solid state electrical conductivity and thermal degradation studies on some phenothiazine derivatives, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol 68, p.175–181, (2007).
- [62] J. R. MacCallum et Tanner, The kinetics of thermogravimetry, *Europ. Polym. J.*, Vol. 6, p. 1033-1039, (1970).
- [63] H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci., Part C*, N° 6, p. 183-195, (1964).
- [64] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 21, 1702, (1957).
- [65] P. K. Chatterjee et C. M. Conrad, Kinetics of thermal degradation of char forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci., Part C*, N°, p. 183-195, (1968).
- [66] J. M. Barrales-Rienda et col., Kinetics of thermal degradation of semi-stiff macromolecules II. Poly-*N*-vinylcarbazol, *Die Angew. Makromol. Chem.*, Vol. 43, p. 105-123, (1975).
- [67] R. G. Crystals, *Macromolecules*, Vol. 4, p. 379, (1971).
- [68] F. Zamora et M. C. González , Degradation of partially mononitrated-poly (*N*-vinylcarbazole) by thermogravimetry, *Eur. Polym. J.*, Vol. 26, N° 4, p. 435-439, (1990).
- [69] E. Trebacz, Thermal studies of some substituted poly-*N*-vinylcarbazoles, *Thermochim. Acta*, Vol.143, p. 51-58, (1989).
- [70] M. C. Gonzalez et col., The influence of molecular weight on the degradation of poly (*N*-vinylcarbazole), *Eur. Polym. J.*, Vol. 18, p. 987-990, (1982).
- [71] A. Larrínaga et col., Degradation of phosphorylated poly (*N*-vinylcarbazole) by thermogravimetry, *J. Macromol.. Sci. Pure Appl. Chem.*, Vol. A31 (7), p. 883-889, (1994).

- [72] 12 F. Zamora et col., Thermal transitions and degradative processes in Fe (III)-tetracarboxy phthalocyanine-grafted poly (N-vinylcarbazole), *J. Macromol. Sci. Phys.*, B37, p. 601-613, (1998).
- [73] J. A. Bergfjord et col., Glass-transition temperature-molecular weight relation for poly (N-vinylcarbazole), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 17, p. 711-, (1979).
- [74] D. R. Terrel et col., The dependence of the glass transition temperature of poly (N-vinylcarbazole) upon steric microstructure and molecular weight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 1933-1945, (1982).
- [75] K. NAPO, Elaboration et caractérisation de couches minces de sélénium et de poly (N-vinylcarbazole) en vue d'applications optoelectroniques, [en ligne], Doctorat, France: Université de Nantes, 1998, disponible sur: <[http://www.tg.refer.org/togo\\_ct/accueil.htm](http://www.tg.refer.org/togo_ct/accueil.htm)>, (consulté le 2006).
- [76] S.Touihri. et col., Comparaison of the properties of iodine-doped poly (N-vinylcarbazole) (PVK) thin films obtained by evaporation of pure powder followed by iodine post-deposition doping and iodine pre-doped powder, *Thin Solid Films*, Vol. 304, p. 16-23, (1997).
- [77] S.Touihri. et col., Evolution with temperature of the ESR signal of bromine doped poly(N-vinylcarbazole) the doping temperature used as parameter, *Polym.Degrad. stab.*, Vol. 69, p. 333-340, (2000).
- [78] G. Safoula et col., Electrical conductivity of halogen doped poly-(N-vinylcarbazole) thin films, *Europ. Polym. J.*, Vol. 37, p. 843-849, (2001).
- [79] K. Alimi et col., Degradation of poly (N-vinylcarbazole) by annealing under iodine pressure, *J. Polym. Sci: Part B: Polymer physics*, Vol. 34, p. 845-851, (1996).
- [80] M.C.Gonzalez, et col., Inclusion of the cation iodonium ( $I_3^+$ ) into the structure of poly (N-vinylcarbazole), *Polym.*, Vol.42, p.9735-9743, (2001).
- [81] M. Erceg et col., Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate) / aliphatic aromatic copolyester blends, *Polym Degrad Stab*, Vol. 90, p. 86-94, (2005).
- [82] J. W. Park, A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method, *Polym. Degrad. Stab*. Vol. 67, p.535-540, (2000).
- [83] C. Li et col., Synthesis and properties of phenolphthalein-based polyarylene ether nitrile copolymers, *Materials Letters* , Vol. 60, p. 137–141, (2006).
- [84] L. Barral et col., Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic–organic epoxy system, *Europ. Polym. Journ.*, Vol. 41, p.1662–1666,(2005).
- [85] P. S. Abthagir et R. Saraswathi, Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives, *Thermochim. Acta*, Vol. 424, p. 25–35, (2004).

- [86] Q. Wang et W. Shi, Kinetics study of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 747-754, (2006).
- [87] S.C. Ng, Thermal stability and kinetic study of conductive polymers containing phenylene and bithiophene units, *Synthetic Metals*, Vol. 110, p. 31–36, (2000).
- [88] R. Sengupta, Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers, *Polym. Degrad. Stabili.* Vol. 91, p. 1311-1318, (2006).
- [89] K. Luo et col., Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline, *Polym Degrad Stab.*, Vol. 91, p. 2660-2664, (2006).
- [90] J. Macan, Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, p. 122-127, (2006).
- [91] B. Bouzerafa, Etude du comportement thermique du poly (N-vinylcarbazole), greffage par Fe (III), -2,9,16,23-Tetramide Phtalocyanine, Thèse doctorat, Setif : U.F.A.-Setif, 156p, (2004).
- [92] H. Shirai et col., Synthesis of Poly(styrene) bonded Fe(III) as well as Co(II)-4, 4', 4'', 4'''-tetracarboxyphthalocyanine and their Catalase-like activity, *Macromol.Chem.*, Vol. 181, p.575-584, (1980)
- [93] D. C. Gary, *Analytical chemistry: chemistry, analytical-quantitative*, vol.1, Washington: Wiley-Interscience, p.723-729, (1994).
- [94] C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch, Jr., et T. J. Marks, Cofacial Assembly of Partially Oxidized Metallomacrocycles as an Approach to Controlling Lattice Architecture in Low-Dimensional Molecular Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 105, p. 1539, (1983).
- [95] H.-Z. Chen et col., Synthesis and photoconductivity study of phthalocyanine polymers. IV.,  $[\text{SiPcNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n$ , *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol. 35, p. 959-, (1997).
- [96] F. Fujita et Y. Yamasaki, *Jpn. Appl. Phys.*, Vol. 29, N° 10, p. 139-, (1990).

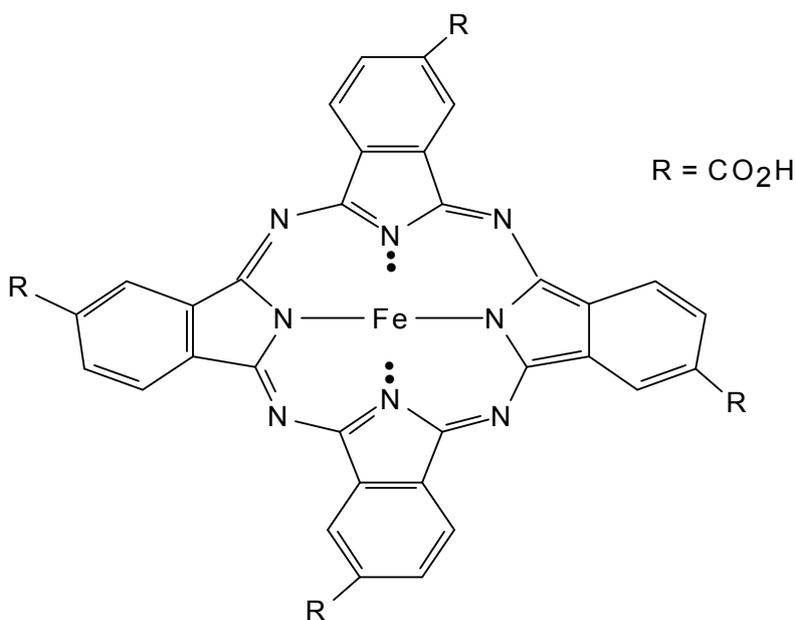
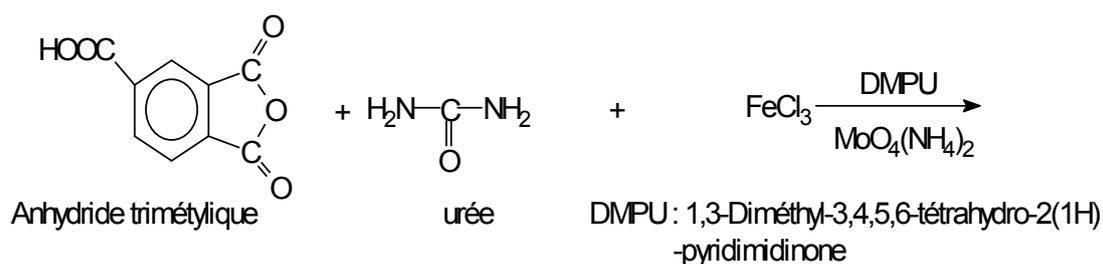
## **ANNEXES**

### **ANNEXES**

**MODE OPERATOIRE DE LA SYNTHÈSE DE LA PHTALOCYANINE ET DE LA  
MODIFICATION DU PNVK PAR CETTE MOLECULE**

### A- Synthèse de l'unité 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phtalocyanine [Fe(III)-taPc]

L'unité 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phtalocyanine [Fe(III)-taPc] a été synthétisée à part, à partir de l'acide triméthyllique en suivant la méthode de Shirai et col.[92], selon le mécanisme réactionnel (R<sub>1</sub>) suivant:



2,9,16,23-Fe(III)-tétramide phtalocyanine

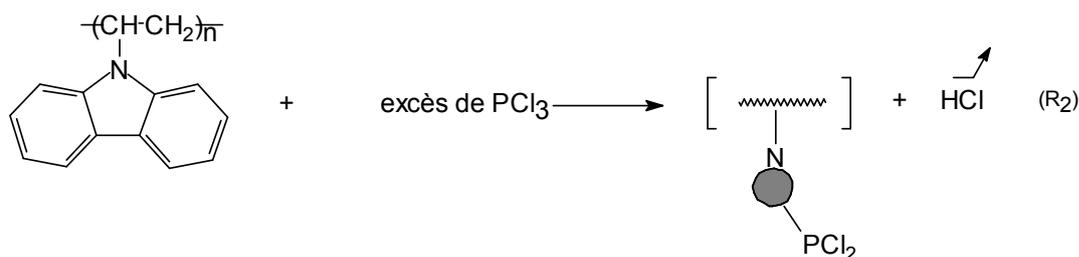
#### Schéma réactionnel R<sub>1</sub>

### B- DESCRIPTION DE LA PREPARATION DU POLY(N-VINYLCARBAZOLE) GREFFE PAR DES UNITES 2,9,16,23-Fe(III)-TETRAMIDE-PHTALOCYANINE

La procédure de modification chimique du poly (N-vinylcarbazole) par des d'unité 2,9,16,23-Fe(III)-tétramide-phtalocyanine [Fe(III)taPc] consiste en deux étapes : d'abord une phosphorylation de la fraction F<sub>2</sub> du PNVK, suivi par un greffage de molécule de phtalocyanine sur le PNVK partiellement phosphorylé [PNVK-P].

### Etape 1 :

La phosphorylation du PNVK est réalisée selon le schéma réactionnel (R<sub>2</sub>), la fraction F<sub>2</sub> du PNVK choisie, a été phosphorylée en utilisant le mélange PCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> donnant une conversion du PNVK substitué par PCl<sub>2</sub>.



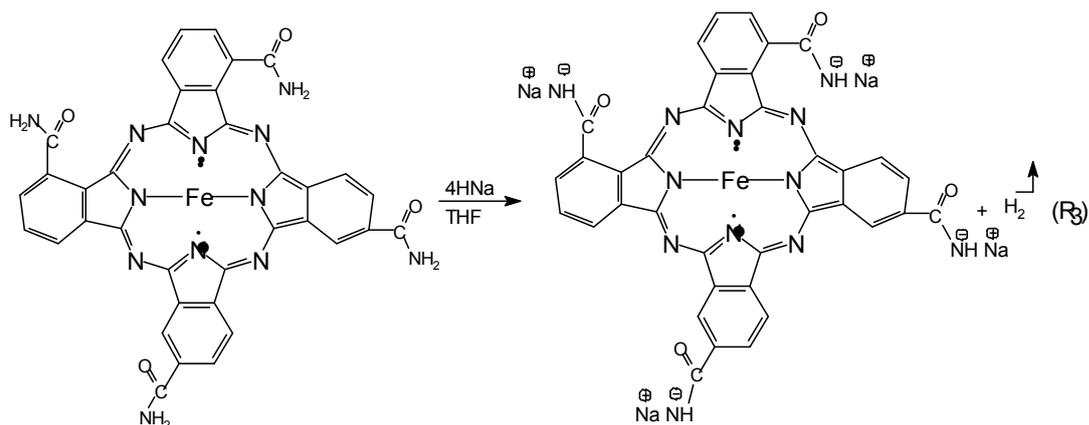
### Schéma réactionnel R<sub>2</sub>

Dans la réaction (R<sub>2</sub>), nous avons éliminé le HCl et le résidu du 1,2-dichlorométhane du milieu réactionnel et le produit obtenu a été solubilisé dans le DMPU à une concentration maximale de 15 %.

### Etape 2:

Elle consiste dans le greffage d'unités Fe(III)-2,9,16,23-tétramide-phtalocyanine [Fe(III)-taPc] sur le PNVK partiellement phosphorylé. Avant d'entamer l'incorporation de la phtalocyanine, 1 g de celle-ci de couleur noirâtre a été écrasé à l'aide d'un mortier pour avoir une granulométrie très fine, bien dispersée et facile à réagir. Puis 50 ml de THF anhydre ont été ajoutés à 1 g de phtalocyanine, 0.5 g de PVK (1 %) et 60 ml de PCl<sub>3</sub> ont été laissés dans l'appareil à 40°C sous agitation jusqu'à solubilisation pendant trois à quatre heures. Après arrêt de la réaction, nous avons remarqué la présence d'un précipité blanc de polymère solide élastique au fond du récipient tri-col. Nous avons suspecté la formation d'un complexe (PNVK-PCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>).

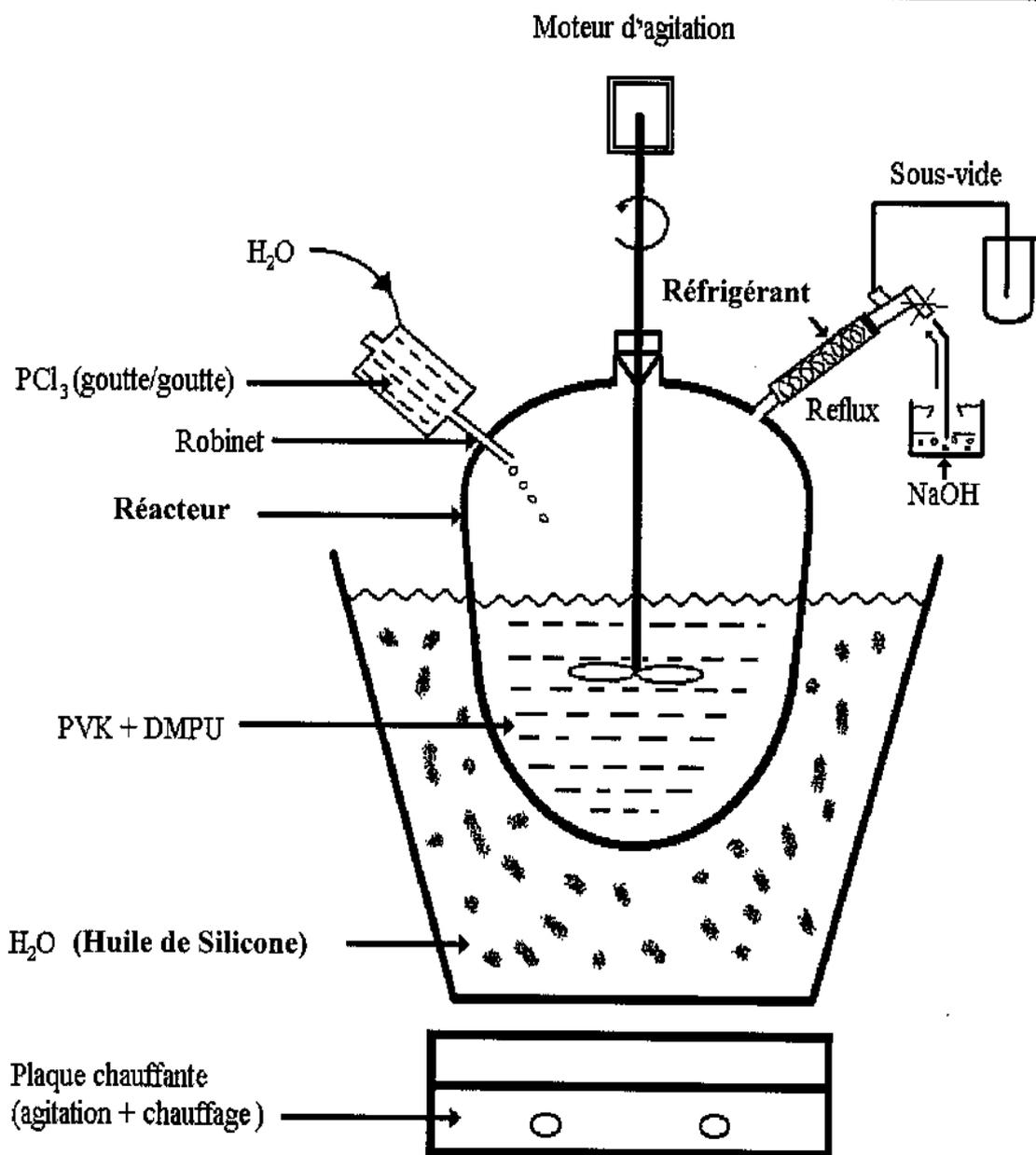
L'addition de l'hydrure de sodium (HNa) et le tétrahydrofurane (THF) à 130 °C sur la phtalocyanine a été réalisée selon la réaction (R<sub>3</sub>).



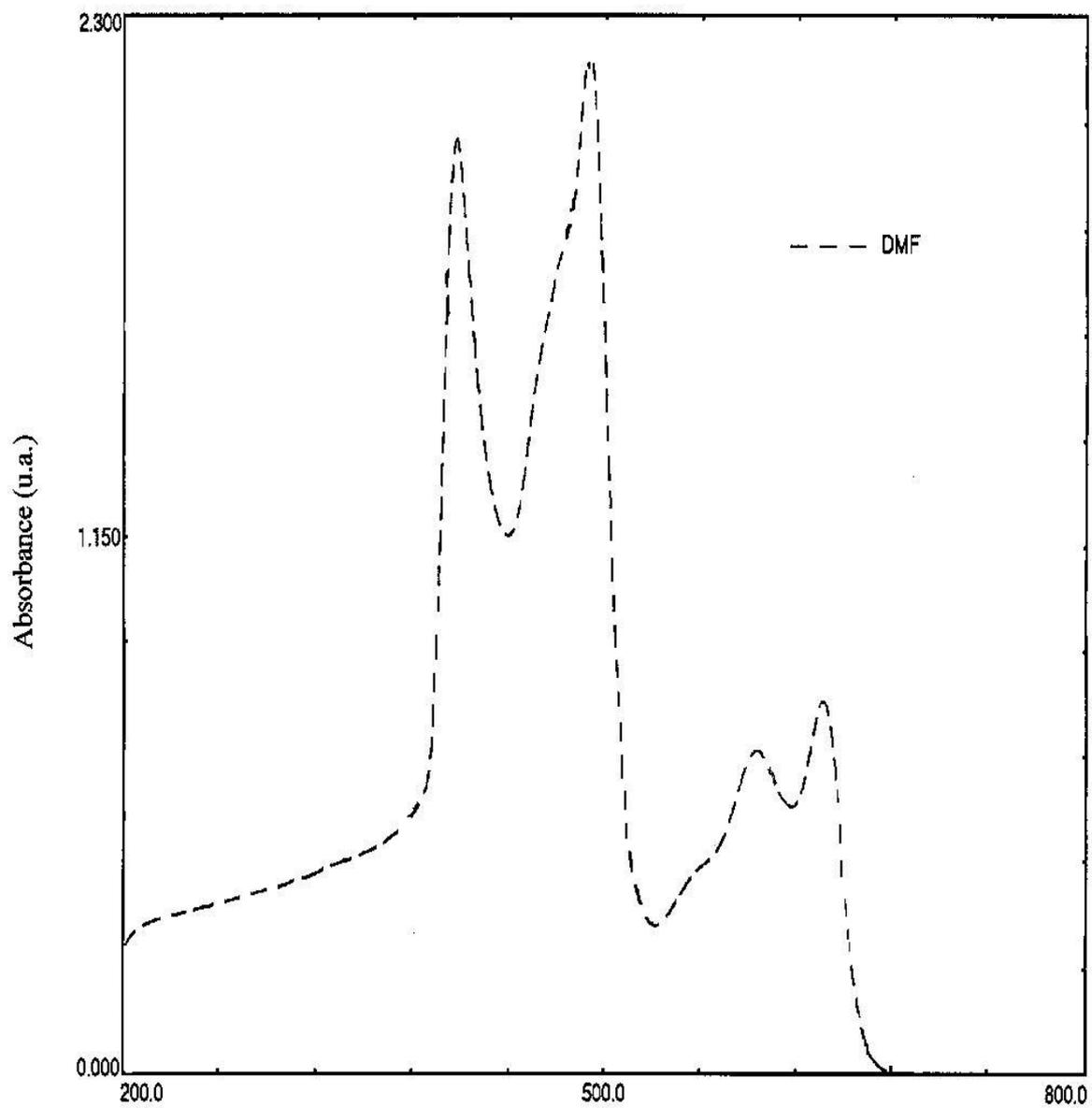
### Schéma réactionnel R<sub>3</sub>

Afin d'identifier les produits greffés, plusieurs opérations ont été réalisées :

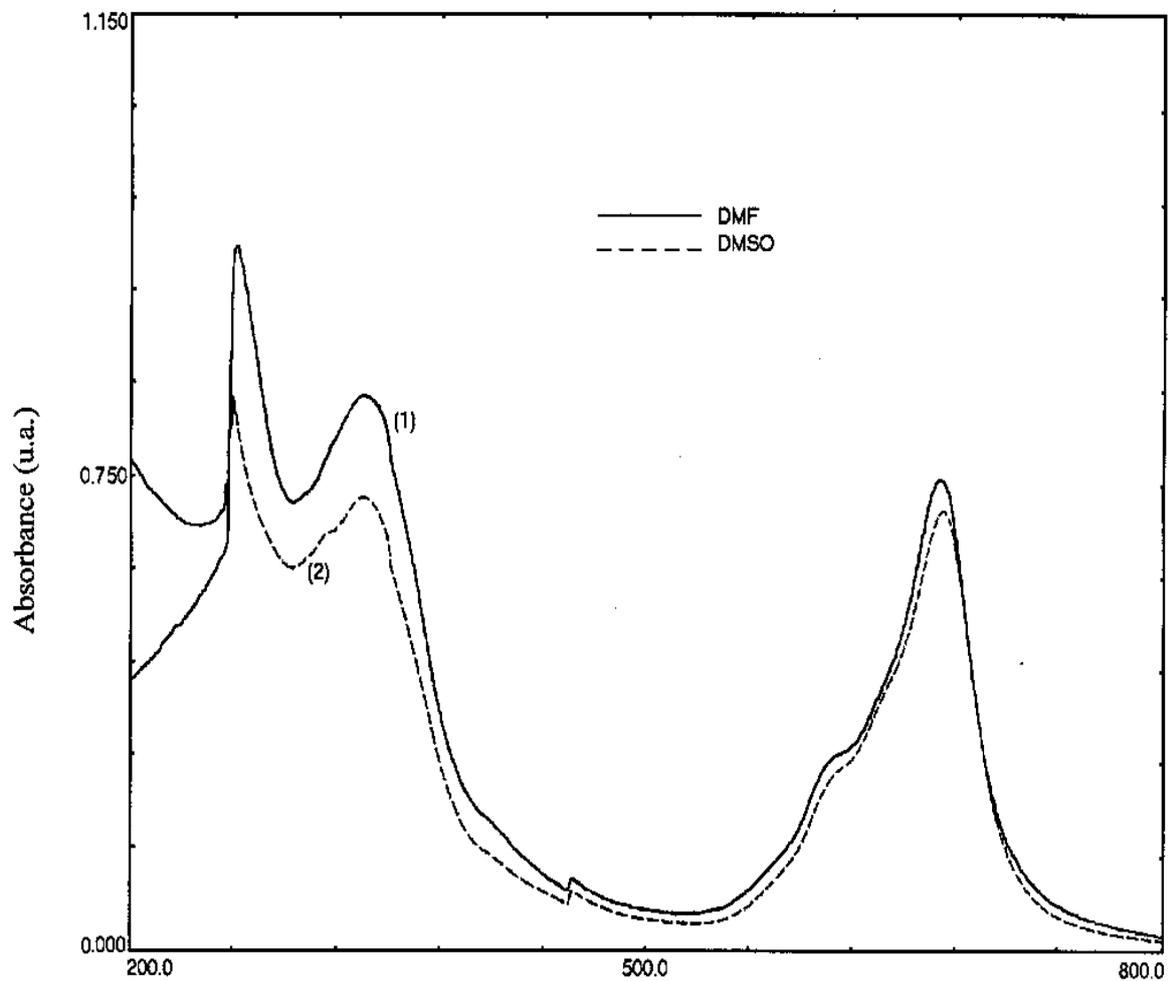
D'abord l'ajout de CH<sub>3</sub>OH (non solvant) goutte à goutte au contenu du récipient a entraîné une forte évolution du HCl, et une formation d'un solide de couleur jaunâtre sur les parois du ballon. Ensuite, une addition en excès de CH<sub>3</sub>OH au mélange est effectuée, puis le mélange est filtré. Le filtrat obtenu est de couleur jaunâtre et le polymère a un aspect poudreux blanc. Ce dernier est lavé dans une solution de NaOH pour permettre la dissolution du composé de couleur jaune, il est dissous en solution brunâtre et le polymère reste de couleur blanche. Enfin le polymère est lavé avec le THF, NaOH de trois à quatre fois avec du méthanol puis séché, nous avons voulu encore dissoudre le polymère dans le THF, mais il ne s'est pas dissous. Son séchage est réalisé à l'aide d'une pompe à vide (10<sup>-2</sup> atm). Le polymère est récupéré dans un béccher recouvert d'aluminium perforé et mis ensuite dans une étuve à 50 °C pendant plus de deux heures.



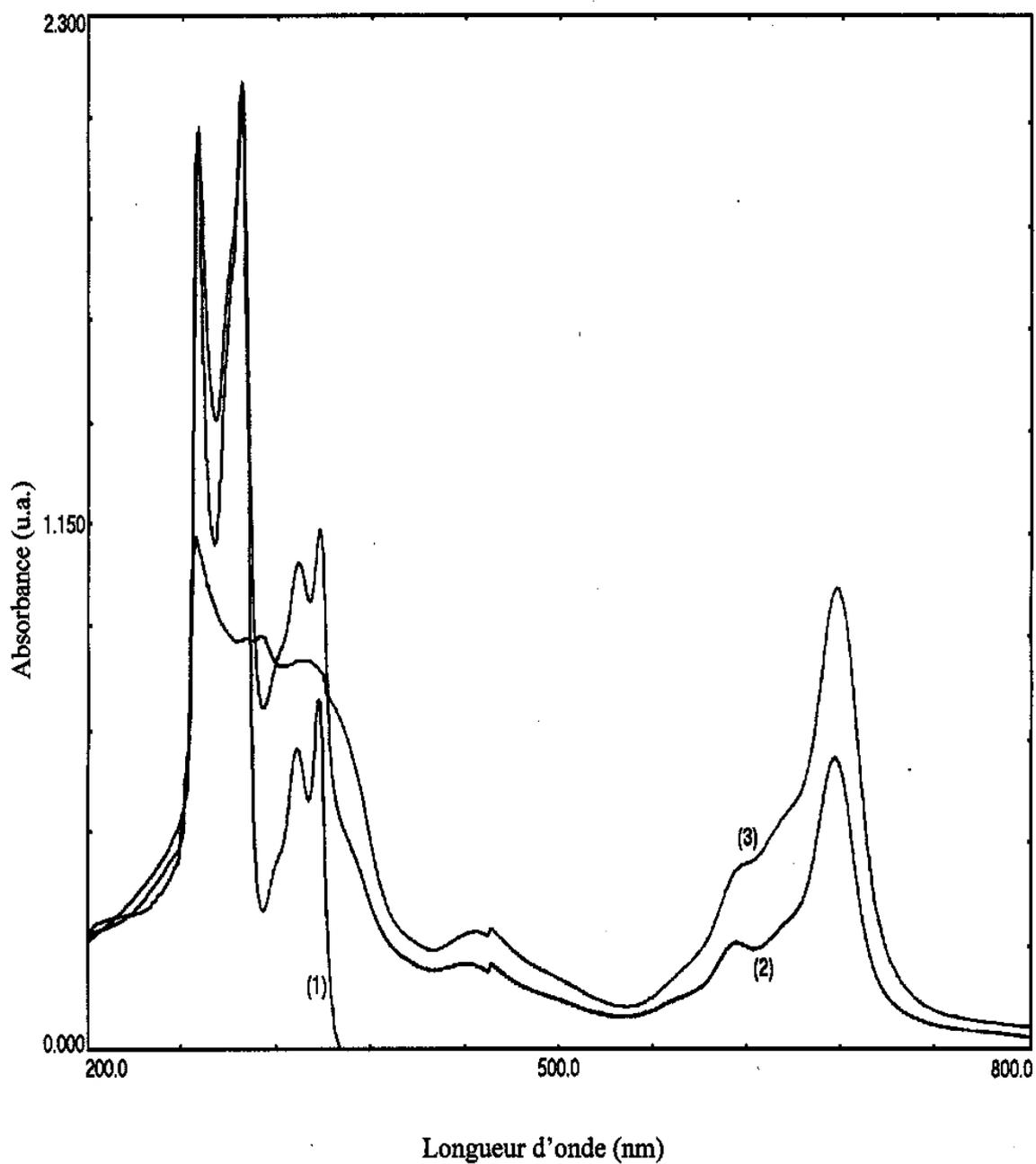
**Schéma 1** : Montage expérimental utilisé lors du procédé de modification du PNVK : phosphorylation du PNVK (1<sup>ère</sup> étape) + greffage d'unités 2,9,16,23-Fe(III) tétramide-phtalocyanine dans le PNVK phosphorylé (2<sup>ème</sup> étape).



**Figure A-1** : spectre UV-visible du poly (N-vinylcarbazole) non modifié dans le solvant du diméthylformamide (DMF)

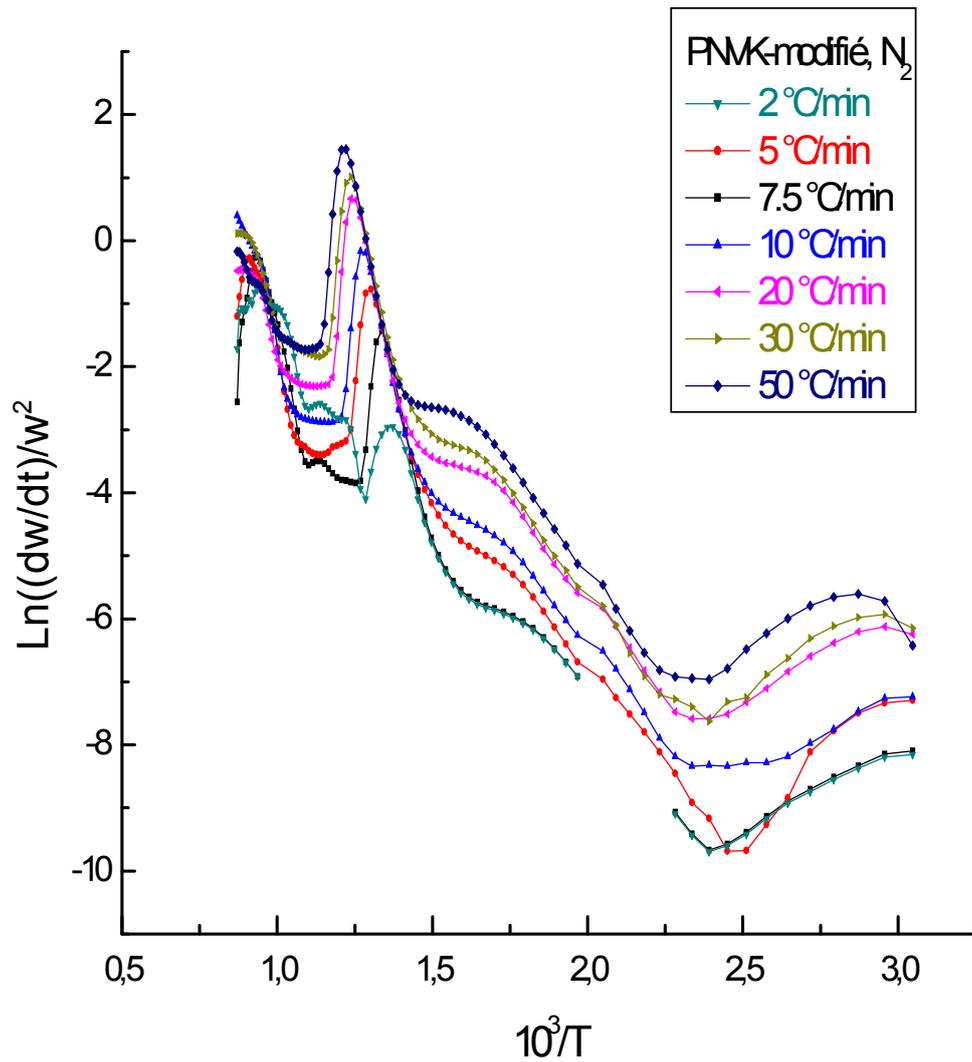


**Figure A-2** : spectre UV-visible de l'unité 2,9,16,23-Fe(III)tétramide phthalocyanine[Fe(III)taPc] obtenus dans les solvants suivants :  
(1) : diméthylformamide (DMF)  
(2) : diméthylsulfoxyde (DMSO)

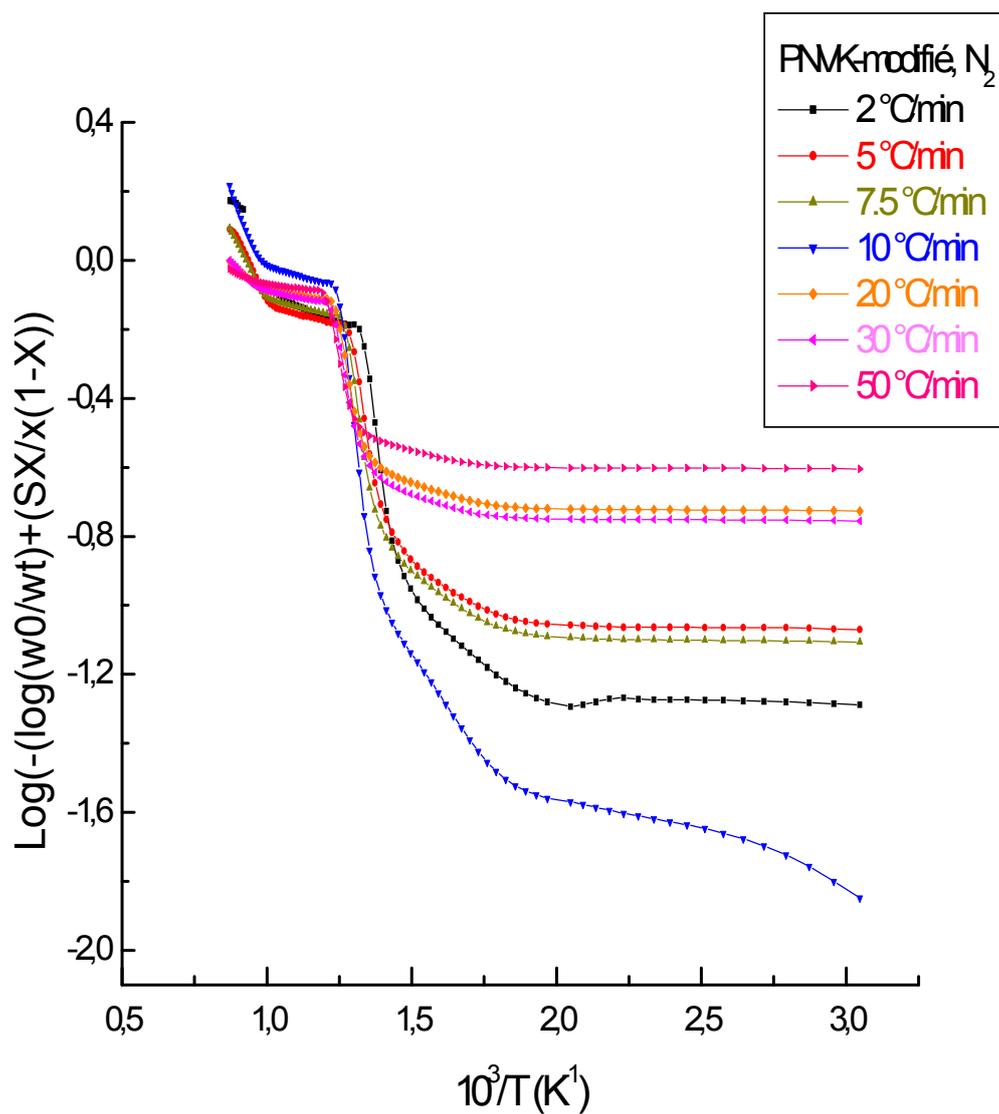


**Figure A-3** : spectres UV-visible obtenus dans diméthylformamide (DMF)

- (1) : poly(N-vinylcarbazole) non modifié
- (2) : 2,9,16,23-Fe(III)tétramide phtalocyanine
- (3) : poly(N-vinylcarbazole) greffé.



**Figure A-4** : Courbes cinétiques du PNVK modifié obtenus aux vitesses de chauffe : 2; 5; 7.5; 10; 20; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte d'azote selon la méthode de Chetterjee-Conrad pour n=2.



**Figure A-5** : Courbes cinétiques du PNVK modifié obtenus aux vitesses de chauffe : 2; 5; 7.5; 10; 20; 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère inerte d'azote selon la méthode de MacCallum-Tanner pour n=2.

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire est basé sur le développement de méthodes numériques différentielles et intégrales permettant le calcul des paramètres cinétiques des processus de la dégradation thermique du poly (N-vinylcarbazole), PNVK, modifié.

La thermostabilité des différents matériaux utilisés a été caractérisée en utilisant les techniques de DSC et ATG sous atmosphère d'azote et à différentes vitesses de chauffe.

Les résultats obtenus ont montré que les valeurs de l'énergie d'activation et de l'ordre de la réaction  $n$  issues des deux méthodes : Chatterjee-Conrad et MacCallum-Tanner sont en bon accord pour un ordre de réaction égal à un. Cependant, les méthodes différentielles (Kissinger et Chatterjee-Conrad) donnent des valeurs différentes par rapport à celle de MacCallum-Tanner (méthode intégrale) pour un ordre de réaction égal à deux. Donc, les paramètres cinétiques ne dépendent pas seulement, des conditions expérimentales mais aussi, de l'approche mathématique (différentielle ou intégrale) appliquée.

**Mots clés :** Poly (N-vinylcarbazole), PNVK, – Dégradation thermique – méthodes numériques différentielles et intégrales – TGA – DSC.

## Abstract

The work of this memory is based on the development of differential and integral numerical methods allowing calculation of the kinetic parameters of the processes of the thermal degradation of the modified poly (N-vinylcarbazole), PNVK.

The thermostability of various used materials was characterized by using the techniques of DSC and TGA under atmosphere of nitrogen and with various speeds of heating.

The results obtained showed that the values of energy of activation and about the order of reaction  $n$  exit of the two methods of Chatterjee-Conrad and MacCallum-Tanner are in concord for the order of reaction equal to one. However, the differentials methods (Kissinger and Chatterjee-Conrad) give different values from those calculated by using the integral method of MacCallum-Tanner for the order of reaction equal to two. Thus the kinetic parameters do not only depend, of the experimental conditions but also of the mathematical approach (differential or integral) applied.

**Keys words :** Poly (N-vinylcarbazole)- PNVK- Degradation thermique- numerical methodes differentielles integrals - TGA- DSC.

## ملخص:

يرتكز العمل في هذه الرسالة على تطوير الطرق العددية التفاضلية والتكاملية التي تمكننا من حساب المتغيرات الحركية باستعمال طريقة التفكك الحراري ل PNVK .  
فقد تم تمييز الاستقرار الحراري لمختلف المواد باستعمال تقنيات و تحت ضغط جوي أزوتي وعند قيم مختلفة لسرعة التسخين.

أيضا بينت النتائج أن هناك توافق بين قيم الطاقة الحركية و درجة التفاعل المتحصل عليها باستعمال الطريقتين : شتارجي-كوراند (Chatterjee-Conrad) و ماك كلوم تانر (MacCallum-Tanner) عند درجة التفاعل تساوي واحد. بينما يوجد اختلاف بين القيم المتحصل عليها باستعمال الطريقتين التفاضليتين (Kissinger و Chatterjee-Conrad) و الطريقة التكاملية (MacCallum-Tanner) عند درجة التفاعل تساوي اثنان. اذن المتغيرات الحركية لا تتأثر فقط بشروط التجربة بل أيضا بنوع الطريقة الحسابية المطبقة.

**كلمات المفاتيح:** PNVK- تفكك حراري - الطرق العددية التفاضلية و التكاملية - TGA و DSC.