



Mémoire de fin d'étude

Présenté par

M^{elle} SADOUNE Narimane & M^{elle} HARCHECHE Sara

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Synthèse chimique de terpolymère conducteur poly
(aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) avec agitation et sous ultrason :
Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone
dans le milieu NaCl 3%**

Soutenu le: 17/ 06 /2015

Devant le jury composé de :

M^{me} AITOUT Razika

Présidente

M^{me} OUKIL Dahbia

Examinatrice

Mr MAKHLOUFI Laid

Promoteur

Mr BELKACEMI Samir

Co-Promoteur

Mr Baouz Toufik

Invité

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (L. E. C. V. E), du département de Génie des Procédés, de l'université A. MIRA, Bejaïa.

Tout d'abord, nous exprimons nos sincères remerciements à Mr L. MAKHLOUFI et S. BELKACEMI, sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Nous leur exprimons toute notre gratitude pour leurs précieux conseils, leur grande disponibilité et le suivi constant de ce travail.

Nous remercions M^{lle} R. AITOUT, Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Nos remerciements s'adressent également à M^{me}D. OUKIL, Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa, pour avoir accepté d'être l'examinatrice de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de l'analyse de notre travail nous permettront d'apporter des améliorations au contenu de ce dernier.

Nous voudrions adresser un remerciement particulier à Mr T. BAOUZ pour ces précieux conseils et ces encouragements.

Que tous les chercheurs du laboratoire trouvent ici l'expression de notre reconnaissance pour l'aide tant scientifique que technique qu'ils nous ont apporté. Leur gentillesse, leur disponibilité et leur bonne humeur ont été des facteurs qui ont largement contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Liste des abréviations

AABS	:Acide amino-4-benzensulfonique
ATG/DTG	: La thermogravimétrie
ba (V/dec)	: Coefficient anodique de Tafel
bc (V/dec)	: Coefficient cathodique de Tafel
CE	: Contre électrode
CND	: Contrôle Non Destructif
DMF	: N,N-Diméthylformamide
DRX	: la diffraction des rayons X
ECS	: Electrode au Calomel Saturé
Ecorr (V/ECS)	: Potentiel de Corrosion en Volts par rapport à l'Electrode au Calomel saturée en KCL
ER	: Electrode de référence
ET	: Electrode de travail
HOMO	: HighestOccupiedMolecular Orbital
Icorr (mA)	: Courant de Corrosion en mA
icorr(mA cm⁻²)	: Densité de Courant de Corrosion
IR	: SpectroscopieInfrarouge
LUMO	: Lowest unoccupied Molecular Orbital
NACE	: National Association of Corrosion Engineers
OFET	: Transistor à effet de champs organique
OLED	: Diode électroluminescents organique
PANI	: Polyaniline
PCE	: Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	: Polymères conducteurs intrinsèques
PFU	:Polyfuranne
POA	:Polyorthoanisidine
POLY(ANI-co-OA-co-OT)	:poly (aniline-co-orthoanisidine-co orthotoluidine)
POMA	: Poly-ortho-méthoxyaniline
POT	: Polyorthotoluidine
PPy	: Polypyrrole
PTH	:Polythiophène
Re (ohm cm²)	: Résistance d'électrolyte

Liste des abréviations

R_p (ohm cm²)	: Résistance de polarisation
R_t (ohm cm²)	: Résistance de transfert
US	: ultrason
UV-Vis	: UV-Visible
w (rad/s)	: Vitesse de Rotation
η (%)	: Efficacité inhibitrice

Liste des figures et tableaux

Figure I.1: Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylène vinylène et (e) polyaniline

Figure I.2 : Structures chimiques de polymères conducteurs

Figure I.3 : Structure de bandes des polymères conducteurs.

Figure I.4 : Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

Figure I.5 Spectre électromagnétique avec un zoom sur le domaine de lumière visible.

Figure II.1 : Les trois monomères de synthèse

Figure II.2 : Schéma de synthèse chimique de terpolymérisation

Figure II.3 : Schéma d'un dispositif thermogravimétrique

Figure II.4 : Schéma optique des rayons X pour les différents plans et différents nœuds.

Figure II.5 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études électrochimiques

Figure II.6 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire $P(E_s, I_s)$

Figure II.7 : Diagramme de Bode

Figure II.8 : Diagramme de Nyquist

Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'un turbidimètre de laboratoire avec sortie RS 232

Figure III.1 : Montage de la synthèse chimique du terpolymère avec agitation

Figure III.2 : Montage de la synthèse chimique du terpolymère avec ultrason

Figure III.3: Spectres DRX des différentes poudres de polymères obtenus avec agitation et sous ultrason

Figure III.4 : Spectres UV-Visible des différents polymères dissous dans le DMF à des concentrations égales de 10 ppm.

Figure III.5 : Comparaison de Spectres UV-Visible des deux terpolymères dissous dans le DMF à des concentrations égales de 10 ppm.

Figure III.6 : Spectres infrarouge des poudres de polyaniline sous agitation et sous ultrason

Figure III.7 : Spectres infrarouge des poudres de poly-o-Anisidine sous agitation et sous ultrason.

Figure III.8 : Spectres infrarouge des poudres de poly-o-Toluidine sous agitation et sous ultrason

Figure III.9 : Spectres infrarouge des poudres de terpolymère sous agitation et sous ultrason

Figure III.10 : Thermogrammes ATG de Terpolymère obtenu sous agitation et sous ultrason

Figure III.11 : Schéma explicite pour l'étude de solubilité par turbidimétrie

Figure IV.1 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps

Liste des figures et tableaux

dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec Agitation et avec ultrason. $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.2 : Comparaison d'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur, avec Agitation et avec ultrason. $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.3 : Courbes de polarisation cathodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.4 : Comparaison des courbes de polarisation cathodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.5 : Courbes de polarisation anodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $v_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.6 : Comparaison des courbes de polarisation anodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.7 : Courbes de Tafel relatives à l'acier dès immersion dans le NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et sous ultrason. $v_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Nyquis pour différentes concentrations en inhibiteur dans le NaCl 3% dès immersion obtenu avec agitation et avec ultrason. $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Figure IV.9 : Comparaison Diagrammes d'impédance de Nyquis pour concentration de 25 ppm en inhibiteur dans le NaCl 3% dès immersion obtenu avec agitation et avec ultrason. $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$.

Tableau I.1 : Moyens de protection contre la corrosion

Tableau III-1 : bandes d'absorption λ (cm) des poudres de polyaniline sous agitation et sous ultrason

Tableau III-3 : bandes d'absorption des poudres de poly-o-anisidine sous agitation et sous ultrason

Tableau III-3 : bandes d'absorption λ (cm) des poudres de poly-o-toluidine sous agitation et sous ultrason

Liste des figures et tableaux

Tableau IV.1 : Paramètres de la corrosion de l'acier dès immersion dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenu avec agitation et sous ultrason, et calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau IV.2 : Paramètres de la corrosion de l'acier dès immersion, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $w = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$.

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : étude bibliographique

I. Les polymères conducteurs.....	03
I.1. Introduction.....	03
I.2. Historique sur les polymères conducteurs.....	05
I.3. Définitions générales sur les polymères conducteurs.....	05
I.3.1. La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance.....	05
I.4. Types de polymères conducteurs.....	06
I.5. Les grandes familles des polymères conducteurs.....	07
I.6. Structure des polymères conducteurs.....	08
I.6.1. Structure chimique.....	08
I.6.2. Structure électronique.....	08
I.7. Synthèse des polymères conducteurs.....	09
I.7.1. Synthèse par voie chimique.....	09
I.7.2. Synthèse par voie électrochimique.....	09
I.8. Le dopage des polymères conducteurs.....	11
I.8.1. Conduction et mobilité.....	11
I.9. Applications des polymères conducteurs.....	12
II. Corrosion.....	15
II .1. Définition de la corrosion.....	15
I.1.1 Corrosion chimique.....	16
II.1.2 Corrosion électrochimique.....	16
II.1.3 Corrosion des aciers.....	17
II.2. Les principales formes de la corrosion.....	18
II.2.1. corrosion généralisée ou uniforme.....	18
II.2.2. Corrosion localisée.....	18
II.3. Facteurs influençant le taux de corrosion.....	19
II.3.1. Effet de la texture de l'échantillon.....	19
II.3.2. Effet de la température.....	19

Sommaire

II.3.3. Effet de la concentration du réactif.....	19
II.4. Moyens de protection contre la corrosion.....	20
II.5. Inhibiteur de corrosion.....	22
II.5.1. historique.....	22
II.5.2. Définition.....	23
II.5.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	23
II.5.4. Domaines d'application des inhibiteurs.....	25
III. Généralités sur les ondes ultrasonores.....	25
III.1. Définition d'une onde.....	25
III.2 Les ultrasons.....	26
III.2.1 Principe des ultrasons.....	26
III.2.2 Classification des ultrasons.....	27

Chapitre II : Techniques d'études et méthodes expérimentale

II-1 conditions expérimentales.....	29
II-1-1 Milieu de synthèse chimique.....	29
II-1-2. Cellule électrochimique.....	30
II-1-2-1. Electrode de travail (ET).....	31
II-1-2-2. Electrode de référence (ER).....	31
II-1-2-3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE).....	31
II-1-2-4. Solutions électrolytique.....	31
II-2. Méthodes de caractérisation et techniques utilisées.....	32
II-2-1. Méthodes de caractérisation.....	32
II-2-1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	32
II-2-1.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	33
II-2-1.4. Thermogravimétrie.....	34
II-2-1.5. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II-2-2. Techniques utilisées.....	36
II-2-2-1. Techniques électrochimiques.....	36

Sommaire

II-2-2-2-1. Voltampérométrie ou courbes de polarisation.....	37
II-2-2-2-2. Suivi du potentiel d'abandon $E_{corr}=f(t)$	37
II-2-2-2-3.Spectroscopie d'impédances électrochimique.....	38
II.3. Etudes de solubilité.....	40
II.3.1.Turbidité.....	41
II.3.1.1. Comment mesure-t-on la turbidité.....	41
II.3.1.2. Principe de fonctionnement.....	42

Chapitre III : Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère

III. Synthèse chimique et caractérisation de terpolymères.....	43
III.1. Synthèse chimiques des polymères conducteurs.....	43
III.1.1. Synthèse chimique sous agitation.....	43
III.1.2. Synthèse chimique sous ultrason.....	44
III.2. Caractérisation des polymères conducteurs.....	45
III.2.1. Caractérisation par diffraction aux rayons X.....	45
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	46
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	47
III.2.4. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG et DTG).....	52
III.3. Etude de la solubilité de terpolymère dans le DMF.....	53
III.3.1. Terpolymère avec agitation.....	53
III.3.2. Terpolymère avec ultrason.....	54

Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.....	55
IV.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	55
IV.2. Courbes de polarisation (voltampérométrie).....	58
IV.3. Mesures d'impédances dès immersion.....	64
Conclusion générale.....	67
Références bibliographiques.....	69

Introduction

Introduction

La corrosion est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion [1].

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale [1].

L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu NaCl 3%, relatif à l'eau de mer, par des composés organiques reste elle aussi, un domaine de recherche très attractif en raison de développement de l'activité marine.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans notre laboratoire sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, par un composé organique nouvellement synthétisé, à savoir poly (aniline-co-orthoanisidine-co-orthotoluidine), dans le NaCl 3% ,noté poly (ANI-co-OA-co-OT) à base de trois monomères (aniline, orthoanisidine et l'orthotoluidine), synthétisé sous agitation et sous ultrason. Ces derniers ont l'avantage d'être facilement polymérisés dans un grand nombre de solvants. Par la suite, l'étude sera consacrée à l'utilisation de ce terpolymère conducteur comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.

Introduction

Pour parvenir à l'étude de l'inhibition de la corrosion, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique et linéaire) et/ou transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Dans ce cadre, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

Le chapitre I est consacré aux aspects théoriques de base relatifs aux polymères conducteurs et la corrosion ainsi qu'à son inhibition.

Le chapitre II présentera une description des conditions expérimentales mises en œuvre au cours de la synthèse du terpolymère, ainsi que les techniques utilisées pour la caractérisation des différentes poudres polymériques obtenues telles que la spectroscopie Infrarouge (IR), l'UV-Visible (UV-Vis), la thermogravimétrie (ATG/DTG), la diffraction des rayons X (DRX) et la turbidimétrie. Les méthodes d'étude des tests d'inhibition (chronopotentiométrie, voltampérométrie et impédance électrochimique) ont été aussi présentées.

Le chapitre III décrira les résultats expérimentaux et les interprétations proposées concernant la caractérisation par les différentes techniques d'analyses des poudres des homopolymères polyaniline (PANI), polyorthotoluidine (POT), polyorthoanisidine (POA) et le terpolymère poly (ANI-co-OA-co-OT) synthétisé sous agitation et sous ultrason avec comparaison entre les deux méthodes.

Le chapitre IV englobe les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier obtenus par l'usage du terpolymère dissous dans le N,N-Diméthylformamide (DMF). L'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur sera représentée pour les deux méthodes de synthèse chimique.

Une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats de ce travail sera présentée à la fin de ce travail.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. Les polymères conducteurs

I.1. Introduction :

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques. Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique[2].

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa mettent en évidence les propriétés conductrices de film de poly (acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme I_2 ou AsF_5 [3]. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouvert la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000[4-6]. Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies[7,8]. L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

Plusieurs études ont été déjà réalisées au sein de notre laboratoire et portées sur des objectifs divers tels que l'optimisation des paramètres de synthèse par voie chimique ou électrochimique et les différents domaines d'applications possibles.

En effet, *S. Mokrane* [9] a étudié l'électropolymérisation de Polypyrrole (PPy) par voie électrochimique dans un milieu aqueux de nitrate sur électrodes en titanes, graphite et aluminium, par différentes méthodes électrochimiques. Les films de polypyrrole dopés par incorporation de particules métalliques (germanium et or) ont été testés dans le cadre de la réduction de l'oxygène dissous.

D. Oukil[10] a utilisé le PPy et le poly-ortho-méthoxyaniline POMA pour la protection du fer dans le milieu NaCl 3%. Elle a pu montrer que l'électrodéposition des films composite de

PPy/POMA dans un milieu d'acide oxalique permet de maintenir le fer dans son état passif durant presque une semaine et offre une meilleure protection de près de 5 jours.

R. Aitout[11] a étudiée la synthèse chimique des films de (POMA) sur une électrode non conductrice de plexiglas, et leur modification par incorporation des particules en or en utilisant le processus de cémentation électrochimique, comme elle a électrosynthétisé des films de polypyrrole sur le fer en milieu oxalique en suivant la cinétique de modification de ces film par les particules de cuivre et de nickel.

H. Arkoub[12]a fait la synthèse du POMA dans un milieu d'acide phosphorique à une température de 10°C, puis il l'a testé comme inhibiteur en solution dans la lutte contre la corrosion du fer en milieu acide. Les résultats obtenus montrent que la fraction du POMA solubilisé dans l'alcool a donné un taux d'inhibition supérieur à 70% pour une concentration optimale de 80ppm. La protection se fait par un effet barrière crée par l'adsorption du polymère sur la surface du fer.

A. Benchikh[13] a pu solubiliser complètement un copolymère : poly (Aniline-co-Orthotoluidine) dans le DMF après l'avoir synthétisé chimiquement, et testé son efficacité dans la lutte contre la corrosion. Le comportement de l'acier dans une solution NaCl3% avec l'addition du copolymère est caractérisé par un ralentissement des vitesses de réaction de dissolution anodique et de réduction de l'oxygène dissous. Ce ralentissement est attribué à l'action mixte de l'inhibiteur.

N. Brinis[14] a réalisé une synthèse chimique de POMA dopé avec Acide amino-4-benzensulfonique(AABS) ; ce polymère fonctionnalisé a l'avantage d'être soluble contrairement à la polyaniline non substituée et appliqué comme inhibiteur de corrosion de fer dans un milieu acide. L'action inhibitrice du POMA dopé ou non dopé est de type mixte et que la protection se fait via un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode suivant l'isotherme de Langmuir. Comme elle a réalisé aussi la synthèse électrochimique en milieu oxalique de revêtements à base de polymères dopés avec les ions molybdate MoO_4^{2-} . Les revêtements obtenus dans ces conditions présentent une protection anodique du fer et leur dopage par les ions de molybdates améliore considérablement le temps de protection.

S. Belkacemi [15] a mis au point la synthèse chimique d'un terpolymère conducteur soluble : poly (aniline-co-o-méthoxyaniline-co-o-toluidine) noté (PA-co-o-POA-co-o-POT) en milieu aqueux d'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant fort (persulfate d'ammonium). Ce terpolymère a été identifié par différentes techniques d'analyses, ce qui a permis de comparer

ses caractéristiques à ceux de ses homopolymères. A fin de mettre en valeur ce terpolymère conducteur, une application comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3% a été réalisée.

I.2. Historique sur les polymères conducteurs

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle, en 1862.

Letheby n'a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleue nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques [16,17]. Des expériences antérieures ont démontré que l'oxydation de l'aniline conduit des oligomères[18].

En 1979 Diaz et ses collaborateurs [19], ont produit le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S.cm^{-1}). Le film déposé à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu acetonitrile sur une électrode de platine. De même, des films depolythiophène (PTH) et de polyfuranne (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère [20].

En 1977, Heeger et Mac Diarmid[21,22], ont montré que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10. Le succès du dopage de la polyaniline (PANI), est équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction. Ceci a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les résultats prometteurs trouvés ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophene (PTh), polyacétyène.

I.3. Généralités sur les polymères conducteurs [2]:

I.3.1. La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance

La **résistivité** d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la **résistance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime $\Omega \cdot m$ (Ohm \times mètre) dans le système international d'unités.

La **conductivité** électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la **conductance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ .

I.4. Types de polymères conducteurs [23]:

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

I.4.1.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par la perchloration des particules introduites [24,25].

I.4.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure I.1). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

Quelques Structures conjuguées sont représentées dans la figure suivante.

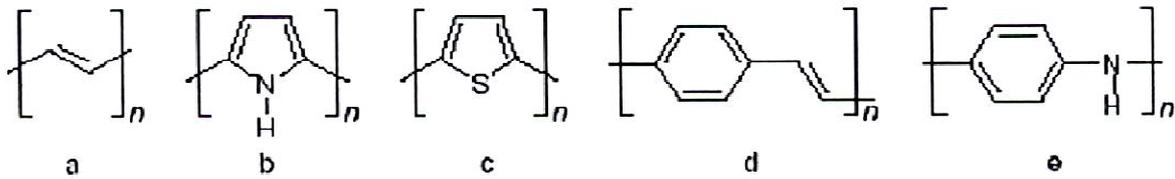


Figure I.1: Structure conjuguée des PCI, avec (a)poly acétylène, (b)poly pyrrole, (c)poly thiophène, (d)polyphénylènevinylène et (e) polyaniline

I.5. Les grandes familles des polymères conducteurs[26]

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (Figure I.2). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

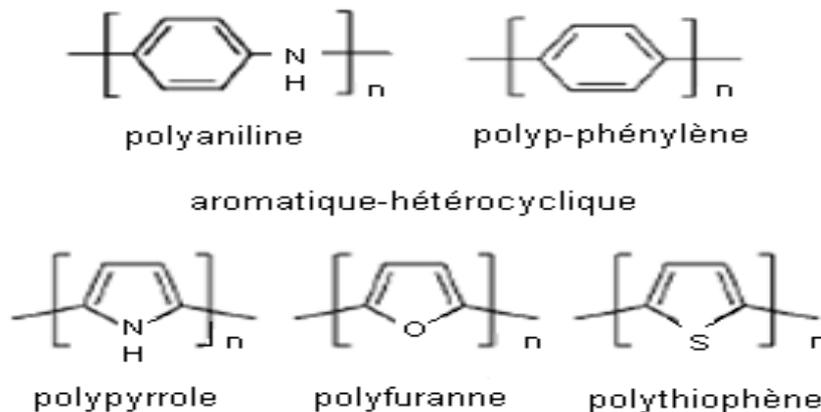


Figure I.2 : Structures chimiques de polymères conducteurs

I.6. Structure des polymères conducteurs[26]

I.6.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π). La non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

I.6.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [27]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I.3) Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

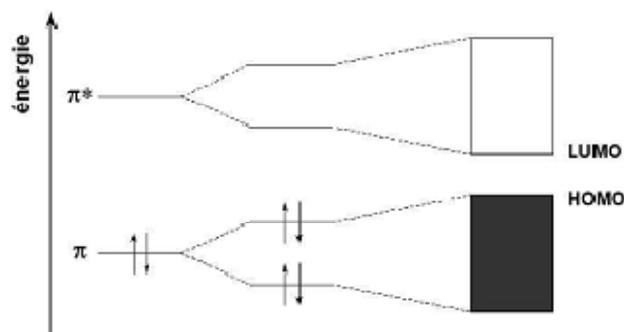


Figure I.3 : Structure de bandes des polymères conducteurs.

I.7. Synthèse des polymères conducteurs[2]

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique. Selon la nature du polymère à synthétiser une des deux méthodes est préférée à l'autre bien que la polymérisation par voie électrochimique soit la méthode la plus utilisée.

I.7.1. Synthèse par voie chimique

Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [27]. C'est notamment le cas du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler [28]. Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole et dérivés, la polyaniline, le polythiophène,... sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs[29].

I.7.2. Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [30-31]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être polymérisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié s'oxyde pour radical cationique qui réagit avec les autres radicaux pour former un polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode.

Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Les films de polymère ainsi obtenus par électropolymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- Relative facilité de mise en œuvre
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles
- Réactions secondaires minimales, grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films
- Adhérence et homogénéité des films greffés
- Possibilité d'étude de la croissance et caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvanostatique (courant constant) ; le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le balayage de potentiel.

Dans le cas de la polyaniline, le monomère est dissous en milieu acide. Mais certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. La polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0.2V et 0.8V pour l'aniline en milieu acide[32]. Le pyrrole est aussi aisément électropolymérisable soit en milieu acide ou neutre et permet l'obtention de film polymère utilisable comme membrane. L'électropolymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-aminoprpyle) pyrrole, N-[(3dimethylpyridyl-2-yl) amino-propyl] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électropolymérisation pour un usage comme capteur chimique.

La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères.

I.8. Le dopage des polymères conducteurs

Les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Cependant, ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leur chaîne, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons π . Ce processus est appelé dopage par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Les techniques de dopage sont diverses : chimique, électronique ou électrochimique. On distingue généralement deux méthodes, le dopage acido-basique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés. Cependant, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les mécanismes de transition (métal/isolant) ne sont pas totalement compris[33].

I.8.1. Conduction et mobilité

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre 10^{-1} et 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre 10^3 et 10^6 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique.

Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-11} S cm^{-1} à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de S cm^{-1} .

La figure I.5 situe la conductivité des polymères organiques.

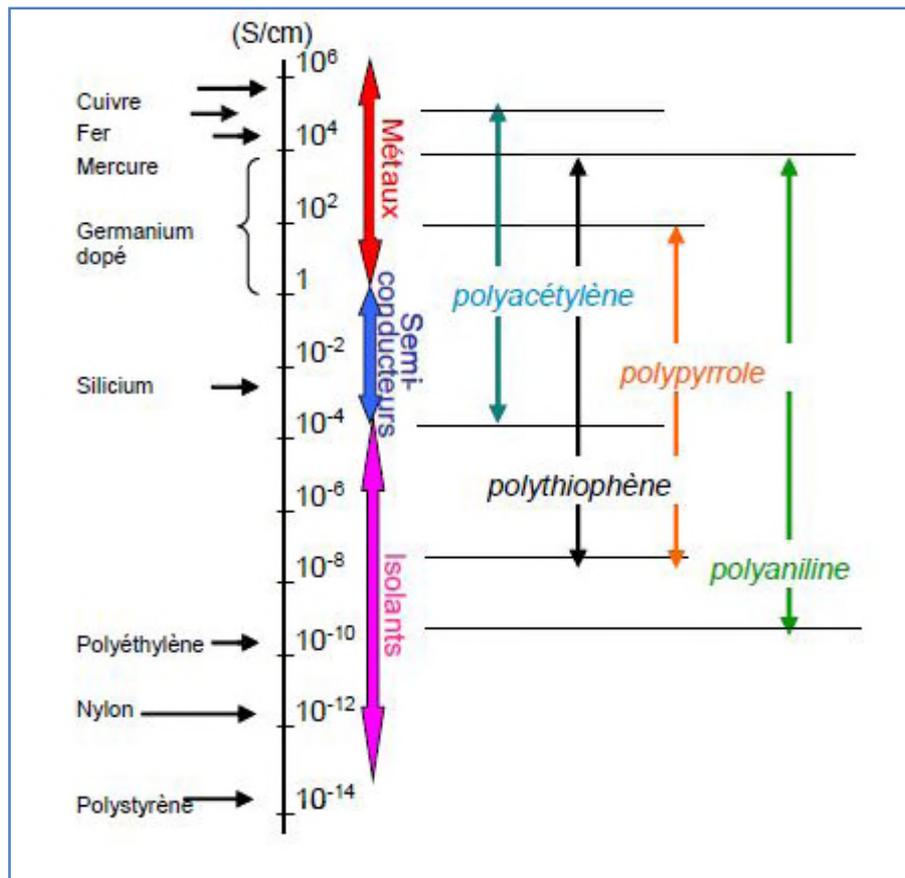


Figure I.4: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [34].

I.9. Applications des polymères conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents domaines.

I.9.1. Batteries et piles

Dans le cas des batteries rechargeables, l'utilisation de lithium (Li) comme électrode dans l'électrolyte 2-méthyle(tetrahydrofuranne /THF/ 2-méthylfuranne / LiA5F6 , a montré que le lithium réagit avec tous les solvant aprotiques polaires qui ont des groupement fonctionnels tel que C-O, C-N, C-S, et que la présence d'un faible pourcentage (0.5% à 4%) de méthyle-2furanne dans l'électrolyte améliore positivement le nombre de cycles de vie des batterie rechargeables (Li-TiS₂). Cette amélioration résulte de la réactivité de méthyle-

2furanne sur la surface de Li qui se réduit et se polymérise [35] pour former des espèces qui bloquent la réaction des autres espèces présentes en solution (saturation des espèces alcoxy et réduction de l'effet des traces d'eau qui contamine la surface de Li) aussi sa présence évite la destruction de solvant et de sel sur l'électrode (Li)[36,37].

I.9.2. En électrocatalyse

Les films de polymères électrogénères sont également utilisés pour améliorer la sélectivité des capteurs ampérométriques et réduire les interférences résultantes de la présence, dans le milieu d'analyse, de substances électroactives au potentiel de travail des capteurs. Une solution simple consiste à utiliser une membrane d'exclusion interne entre la couche sensible et l'électrode, ou externe entre la solution d'analyse et la couche sensible, ou une combinaison de ces deux types de membranes. Ces membranes mettent en jeu des phénomènes d'exclusion stérique et ou de répulsion électrostatique. Ces membranes classiquement utilisées sont obtenues par électrodéposition de polypyrrole suroxydé [38].

I.9.3. En électronique

La révolution en électronique a commencée en 1960 par la fabrication de premier circuit intégré. Cette industrie est ensuite développée progressivement et a atteint une place préliminaire dans les équipements électroniques[39].

Le développement de ce type de transistors à effet de champ organique OFET [40], et plus généralement de l'électronique plastique présente potentiellement un grand intérêt dans un certain nombre d'applications : circuits de commande pour l'affichage (écrans plats et flexibles), étiquettes intelligentes, papier électronique, etc. Deux filières électroniques organiques existent selon la nature du semi-conducteur ; les petites molécules ou les polymères. En prenant le cas du thiophène, un OFET peut être réalisé soit à partir d'oligomères [41], soit par dépôt de polymères[42]. Plusieurs conceptions du dispositif[43]sont actuellement étudiées. Les polymères organiques conjugués peuvent être utilisés comme matériaux actif dans les diodes électroluminescentes organiques de polymères OLED.

I.9.4. Cellules photovoltaïques

Pour cette application, il s'agit d'utiliser le principe inverse de la diode électroluminescente. En effet, le but est de convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Le principe de fonctionnement général d'une cellule photovoltaïque (Organic Solar Cells) [44,45]. Lors de son exposition au rayonnement solaire, l'absorption des photons dans le semi-conducteur génère des porteurs de charges. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, il y a d'abord création d'excitons suivie de leurs dissociations en deux porteurs de signe opposé qui vont permettre le transport du courant électrique. Les électrons (ou trous) créés à la jonction sont transportés dans la couche de type n (ou p) et collectés par des électrodes pour alimenter le circuit externe, ce qui permet l'existence d'un courant. L'intérêt de cette forme d'énergie réside dans le fait qu'elle est non polluante, gratuite et renouvelable. Elle possède un inconvénient de taille, celui de ne pas être en phase avec le besoin, d'où la nécessité de la stocker.

I.9.5. Blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, ayant une bonne conductivité (supérieure à 500 S cm^{-1}) et un constant diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [46]. Une étude de Joo et coll.[47], a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique.

I.9.6. Condensateurs

Une autre application, où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [48,49], (tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO_2). Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse 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 fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.

I.9.7. Inhibiteur de corrosion

La corrosion résulte de réactions chimiques ou électrochimiques entre métal ou un alliage avec l'environnement. Chaque métal est un sujet de corrosion. Les infrastructures présentent un objet à la corrosion comme : les pipelines, les appareillages de stockage, les avions...etc.

Pour le contrôle et la prévention contre la corrosion, des études chimiques, électrochimiques et métallurgiques se développent pour désigner les applications des méthodes adéquates afin d'éviter la destruction des métaux [41]. Comme la corrosion est un phénomène électrochimique, il est nécessaire d'étudier les techniques électrochimiques utilisées pour caractériser ce processus. L'inhibition de l'oxydation d'un matériau par des petites molécules organiques comme le pyrrole, présente une méthode efficace pour éviter la corrosion du fer et des alliages de l'aluminium dans les solutions de chlorures et de sulfures. Le mécanisme de protection est associé à une adsorption chimique de pyrrole sur la surface en provoquant un processus de transfert de charge entre les deux phases.

II. Corrosion

Trois raisons fondamentales s'occupent de l'étude de la corrosion : l'économie, la sécurité et la conservation. Réduire l'impact économique de corrosion exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoirs, machines,..), les structures marines, les bateaux, les ponts, etc. La corrosion peut aussi compromettre la sécurité de fonctionnement d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les lames et les rotors des turbines, ponts, composants d'avion, etc. Et enfin, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [50,51].

II .1. Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation de matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive au point de contact avec le milieu environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation due aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnées dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface de métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la

corrosion atmosphérique ; le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante ; l'absorption de l'hydrogène par l'acier et aussi considérée comme une réaction de corrosion. C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [52]

Le phénomène de corrosion peut se faire suivant plusieurs voies et parmi lesquelles on peut citer :

- la corrosion chimique (sèche)
- et la corrosion électrochimique (humide)

II.1.1 Corrosion chimique :

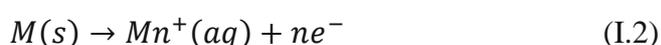
Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse (par ex : l'atmosphère). Pour une telle corrosion le processus d'oxydoréduction s'effectue dans le domaine atomique sans présence d'électrolyte (Turgoose, 1988 4) ; cela signifie qu'il n'y a pas d'intervention de passage de courant électrique et la réaction qui se produit est de la forme suivante :



II.1.2 Corrosion électrochimique [53]

Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées. Contrairement à la corrosion chimique, elle se traduit par un échange d'électrons à l'interface métal-solution. Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques :

- a. l'oxydation du métal qui se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique la positif circulant dans le sens métal-solution :



- b. et la réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique I_c négatif circulant en sens inverse solution-métal

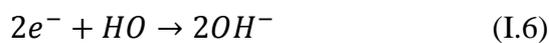
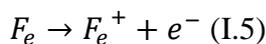


II.1.3 Corrosion des aciers

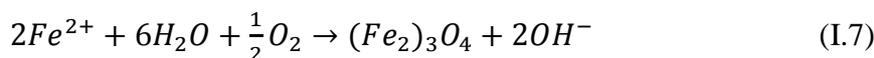
Les aciers utilisés dans les armatures de construction en béton sont des aciers non alliés et se compose essentiellement du fer, du carbone en faible teneur (0,2 - 0,6%) et des traces de Si, P, Mn etc. La réaction de corrosion de base est une oxydation du fer, c'est-à-dire une perte d'électrons.



La présence de l'eau oxygénée décompose cette réaction en deux réactions partielles : la réaction anodique (I.5) et la réaction cathodique (I.6), qui ont eu lieu instantanément sur des sites adjacents en formant des cellules électriques séparées (régions cathodiques et anodiques) [54].



La réaction successive (I.7) qui a eu lieu est une oxydation du fer bivalent (Fe^{+2}) en fer trivalent (Fe^{+3}).



Généralement, les surfaces métalliques ne sont pas homogènes et elles se composent de cristaux orientés différemment, ce qui donne des régions avec différents potentiels de corrosion conduisant à une polarisation. Ces domaines forment le point de départ pour les réactions partielles anodiques et cathodiques [55].

Cependant, la vitesse de réaction de chaque demi-cellule dépendra essentiellement de deux paramètres : le potentiel et la composition du milieu. En l'absence de perturbations externes, un régime stable est atteint quand les vitesses des réactions anodiques et cathodiques sont égales. Ainsi le potentiel de l'électrode prendra des valeurs connues comme étant le potentiel mixte de corrosion. Il est souvent supposé que le potentiel du circuit ouvert de l'acier et son

taux de corrosion dans les solutions stagnantes contenant des anions agressifs ne varient pas avec la nature ou la concentration de l'anion agressif, puisque le taux de corrosion est principalement dépendant du taux d'approvisionnement en oxygène de la surface du métal.

La présence d'oxygène favorise l'oxydation du fer en retardant la dissolution du film d'oxyde et cela peut-être augmenté par l'augmentation du pH de la solution. Par contre, la présence des espèces agressives et en particulier les ions chlorures (Cl^-) a pour conséquence l'augmentation de la rupture du film d'oxyde et par conséquent l'augmentation de la vitesse de corrosion [56]. Gouda et Sayed (1973) ont confirmé ce comportement dans un intervalle de concentration de 10^{-2}M à 1M des solutions de NaCl. Ces mêmes observations sont faites pour les nitrates, les sulfates et les sulfites.

II.2. Les principales formes de la corrosion sont [57]

II.2.1. corrosion généralisée ou uniforme: c'est une corrosion qui se manifeste avec la même vitesse sur toute la surface du métal. Elle est aisément contrôlable par des mesures de pertes de masse ou de diminution d'épaisseur du métal.

II.2.2. corrosion localisée qui englobe plusieurs types:

- la corrosion galvanique, appelée aussi corrosion bimétallique. Ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact;
- la corrosion par aération différentielle (ou caverneuse ou sous dépôts) qui est souvent observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage;
- la corrosion par piqures est produite par certains anions complexant, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par des films d'oxyde mince. Elle induit des cavités de quelques micromètres de diamètre à quelques millimètres à l'intérieur du matériau;
- la corrosion inter granulaire est une attaque sélective aux joints de grains, principalement pour les alliages.
- la corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide des fluides;
- la corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

II.3. Facteurs influençant le taux de corrosion

Puisque la corrosion résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte en plus des facteurs métallurgiques du métal ou l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondants aux conditions locales d'exploitation (température, concentration en impuretés, etc.) et aussi du temps de fonctionnement puisque le temps limité des études ne permet pas toujours de bien prévoir l'attaque corrosive.

II.3.1. Effet de la texture de l'échantillon

La texture et la structure d'un matériau donné jouent un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération à chaque fois la composition de l'alliage, l'hétérogénéité cristalline, la forme des pièces, les défauts de fabrication, le procédé d'élaboration, les sollicitations mécaniques que va subir le matériau, les procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.) ainsi que l'état de surface de l'échantillon pour mieux comprendre le comportement du matériau vis à vis du milieu agressif auquel il est confronté.

II.3.2. Effet de la température

La température augmente souvent les risques d'endommagement des capacités de lutttes anti-corrosion d'un matériau, car les films passifs se forment de plus en plus difficilement et leur stabilité diminue, étant donné que le phénomène de diffusion dans le métal est accéléré à haute température.

II.3.3. Effet de la concentration du réactif

En milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers au carbone dépend du pH [54]. Aux pH les plus bas, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion.

II.4. Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau 1 résume ces moyens de protection.

	Techniques	Principe	Méthodes employées	Exemples/Applications
Protection	Protection anodique Protection cathodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité		Appl: tous les métaux capables de se Passiver dans l'environnement considéré Appl : plates-formes de forage pétrolières, bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtements métalliques	Protection cathodique par revêtement sacrificiel Protection anodique Étamage * Protection cathodique le plus généralement	Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg) Recouvrement du métal à protéger par un métal plus noble Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, dépôt physique (PVD)/chimique (CVD) en phase vapeur, métallisation au pistolet (dépôt plasma), placage, soudage Électrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	Ex: électrozingage, galvanisation Ex: revêtement par nickel (nickelage), chrome (chromage), cuivre Appl.: domaines électriques et électroniques, conservation (conserves, canettes, aérosols)

Revêtements organiques	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement en polymères organiques imperméable, isolante	Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique +1/2 couches définition (pistolet) + recuit au four	Appl: La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement organiques	Émaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl: Protection des structures marines en acier
Couche de Conversion	Oxydation anodique Agents de conversion	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Électrolyse en bain acide [58] Immersion en bains	Appl.: métaux passivables (Al,Ti) Ex. :chromatation, phosphatation,...
Inhibiteurs de Corrosion	Inhibiteurs de corrosion (I.C.)	Inhibition de la corrosion en milieu neutre Inhibition de la corrosion en milieu acide Transport en phase vapeur	Ajout de l'I.C.au fluide de refroidissement Ajout de l'I.C .au bain de décapage	Ex: nitrites, benzotriazole Ex: thiourée et ses dérivés, hexaméthylènetétramine, quinoléine Appl.: dans les fluides de forage, industrie pétrolière Ex: nitrite de dicyclohexylamine

II.5. Inhibiteur de corrosion

II.5.1. historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [59], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [60].

II.5.2. Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [61]. La définition d'un inhibiteur de corrosion retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [62]. Un inhibiteur de corrosion doit être actif à faible concentration, facile à mettre en œuvre, ne pas modifier les propriétés physiques de la solution et être peu onéreux. Il doit également vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques

Physico-chimiques de ce dernier.

- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.
- être efficace à faible concentration.
- être stable en présence d'autres constituants.
- être stable dans le domaine de températures utilisé.

II.5.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont classés de plusieurs façons:

II.5.3.1. Selon leur nature : on distingue deux types:

- les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés [63],
- les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations. Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. Parmi les inhibiteurs cationiques, on cite les terres rares Ce^{3+} [64], l'ion calcium Ca^{2+} [65] et l'ion magnésium Mg^{2+} [66] qui sont les plus souvent mentionnés. Certains inhibiteurs minéraux comme les phosphates ou nitrates/nitrites sont maintenant proscrits en raison de leur toxicité.

II.5.3.2. Selon la réaction électrochimique à inhiber, on en discerne trois cas:

- les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles,
- les inhibiteurs cathodiques qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces.
- les inhibiteurs mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique.

II.5.3.3. Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu, il est possible de réaliser un troisième type de classement :

- les inhibiteurs agissant par adsorption et ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient les parties polaires (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...). Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux, qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur [67].
- Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux oxydants. Ils provoquent la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal, ou en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. L'ion chromate CrO₄²⁻ est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les molybdates MoO₄²⁻, tungstates WO₄²⁻, les nitrates / nitrites... Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation.
- Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme, les silicates, les phosphates, les polyphosphates précipitent facilement sous forme de couche au contact de cations métalliques. D'autres inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Ca²⁺ ou Zn²⁺ précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous.

II.5.4. Domaines d'application des inhibiteurs

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier, et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important.

Enfin les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Ces composés, ayant une grande pression de vapeur, s'adsorbent sur la surface métallique pour la protéger contre la corrosion atmosphérique.

Dans ce travail, nous allons synthétiser par voie chimique un terpolymère conducteur soluble par deux méthodes différentes afin d'estimer la meilleure efficacité inhibitrice sur la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.

III. Généralités sur les ondes ultrasonores [68]

III.1. Définition d'une onde

Une onde est la propagation de perturbations réversibles de propriétés physiques locales. Une onde est donc un champ, c'est-à-dire une zone de l'espace au sein de laquelle des propriétés physiques sont modifiées. L'intensité de la perturbation peut donc s'exprimer sous forme d'énergie.

Deux types d'ondes peuvent être cités :

- **Les ondes électromagnétiques** qui peuvent se propager dans le vide. Elles sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique vibrant en phase. Parmi elles, on compte les ondes radio, les micro-ondes, la lumière infrarouge, visible et ultraviolet, les rayons X...

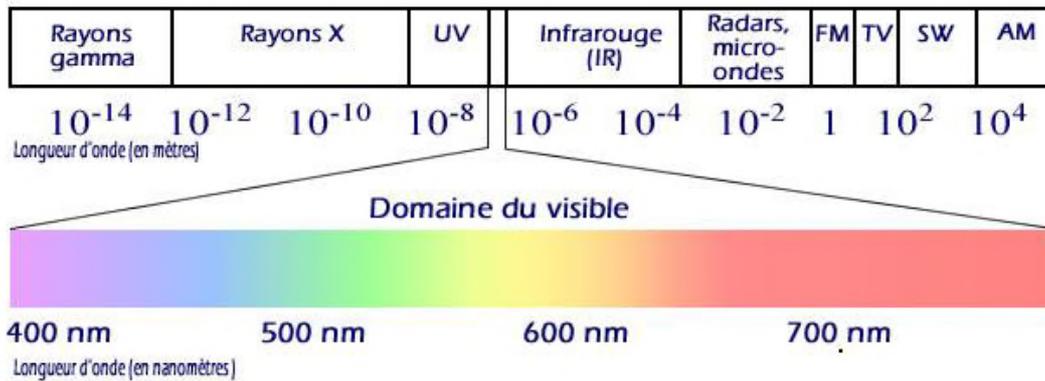


Figure I.5 Spectre électromagnétique avec un zoom sur le domaine de lumière visible (extrait de [68]).

Les ondes mécaniques qui ont besoin d'un milieu de propagation élastique (gaz, liquide ou solide). Celui-ci doit être stable pour exercer un mécanisme de rappel vers une situation d'équilibre suite à la perturbation apportée par l'onde. Les ondes ultrasonores font partie de cette famille.

III.2 Les ultrasons

Les ultrasons (US) sont des ondes mécaniques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ (limite de l'audibilité humaine) et quelques centaines de Mégahertz. Comme pour toutes les ondes acoustiques, le milieu de propagation des ultrasons contient des zones soumises à des dépressions et compressions successives.

III.2.1– Principe des ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques générées par un transducteur par effet piézoélectrique inverse. En effet, une différence de potentiel alternative appliquée entre les deux faces d'un cristal conduit à des oscillations avec une fréquence propre au cristal. La propagation de cette onde dans un milieu liquide n'est pas continue et entraîne une succession de compressions et de dépressions autour d'une valeur moyenne (Figure 9). L'organisation du milieu réactionnel est perturbée par l'onde, qui va jusqu'à provoquer la rupture de cohésion du milieu [69]. Les ultrasons mettent en jeu des phénomènes dits de cavitation, correspondant à la formation de bulles de gaz dans un liquide lorsque la pression en

un point de celui-ci devient inférieure à sa pression de vapeur saturante [70]. Les bulles de cavitation ainsi formées sont alors soumises à l'onde ultrasonore qui provoque leur oscillation, leur croissance, leur résonance et leur implosion. Cette phase engendre, à des endroits très localisés, des températures de l'ordre de 5 000 K et des pressions d'environ 1 000 atmosphères, ce qui constitue la théorie du point chaud [71].

Il existe deux types de cavitation selon l'amplitude de la variation de pression. A faible amplitude, la bulle de cavitation répond de façon linéaire, son diamètre varie simultanément à la pression ; il s'agit de la cavitation stable qui ne conduit pas aux phénomènes sonochimiques. A forte amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle devient non linéaire. Elle va augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle elle entre en résonance avec l'onde incidente ; c'est le phénomène de cavitation transitoire qui conduit aux effets sonochimiques [72].

III.2.2 Classification des ultrasons [68]

Il est généralement admis que les ultrasons sont divisés en deux catégories :

- **Les ultrasons de faible puissance** aussi appelés ultrasons de diagnostic dont la fréquence est comprise entre quelques Mégahertz et quelques Gigahertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm^2) et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Le principe consiste à émettre une onde ultrasonore dans le milieu à étudier et de capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Les applications les plus connues des ultrasons se trouvent dans cette catégorie : l'échographie, la télémétrie (mesure de distances) ou encore la mesure des propriétés élastiques des matériaux...

Elles sont toutes regroupées dans ce que l'on appelle le Contrôle Non Destructif (CND).

- **Les ultrasons de puissance** dont la fréquence est située entre 16 kHz et quelques Mégahertz. Les intensités peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par cm^2 et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles au sein de celui-ci. De nombreuses applications sont possibles: le nettoyage, l'émulsification, l'homogénéisation, la sonoélectrochimie... Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes :

Les ultrasons basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et les ultrasons haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz.

Chapitre II :

Techniques d'études &
méthodes expérimentales

Chapitre II : techniques d'études et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail pour la synthèse des polymères conducteurs de polyaniline (PANI), polyorthoanisidine (POA), polyorthotoluidine (POT) à partir des monomères présentés dans la figure II.1 et le terpolymère poly (ANI-co-OA-co-OT), ainsi que l'utilisation de ce dernier en tant qu'inhibiteur de corrosion. Une description des techniques électrochimique et d'analyse a été effectuée de manière à souligner l'importance qu'elles présentent afin de mener à bien notre étude.

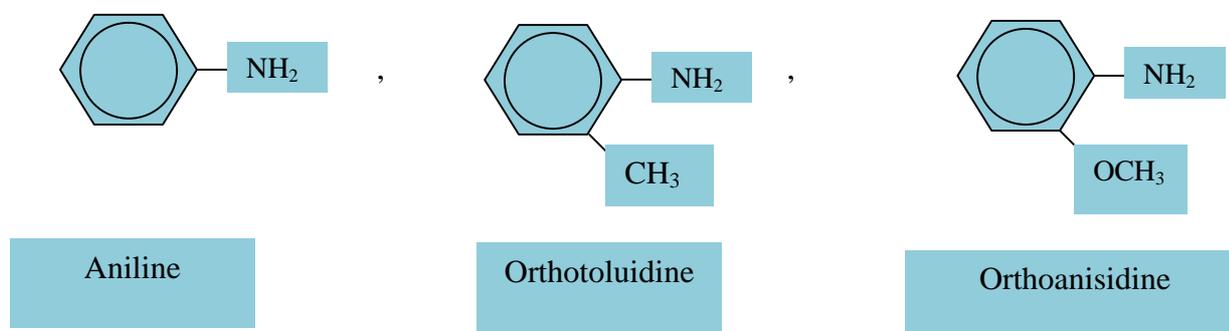


Figure II.1 : les trois monomères de synthèse.

II-1 Conditions expérimentales

II-1-1 Milieu de synthèse chimique

La synthèse chimique a été réalisée en s'inspirant des travaux de C.Jeyaprabha et col et D.Kumar[73,74] qui ont synthétisé par voie chimique respectivement le polydiphénylamine et le copolymère (aniline-co-o-toluidine). La terpolymérisation chimique a été effectuée en additionnant goutte à goutte 100ml de persulfate d'ammonium à 0,3M comme oxydant fort dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,2M contenant les trois monomères Aniline, Orthotoluidine et Orthoanisidine à des concentrations identiques de 0,1M.

Dans notre étude, nous avons synthétisés les polymères conducteurs par deux méthodes différentes en maintenant le mélange sous agitation constante pendant 4 heures à T° ambiante

pour la première méthode, et sous ultrason à une fréquence constante de 130KHz pendant 4 heures à T° ambiante.

La terpolymérisation par voie chimique est représentée dans le schéma suivant :

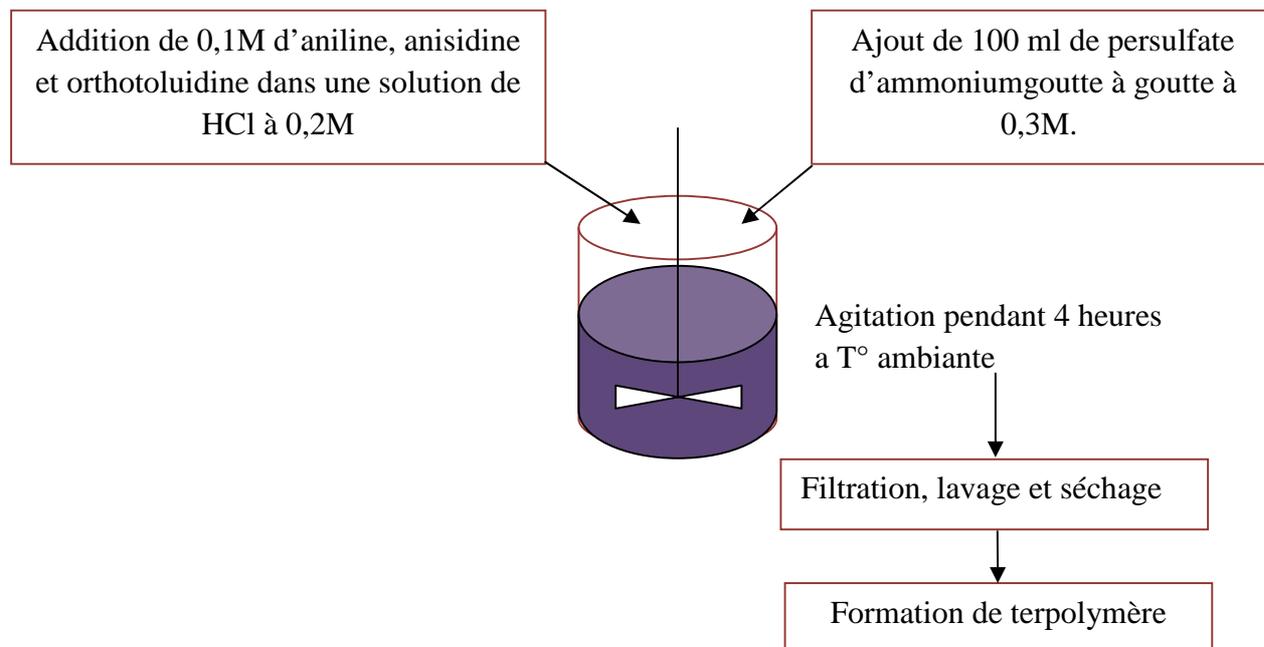


Figure II.2 : Schéma de synthèse chimique de terpolymérisation

La synthèse sous ultrason a été réalisée dans un bain à ultrason de marque fisher-scientific, qui produit des vibrations à fréquences et temps variables. Dans la partie suivante un aperçu théorique est donné afin de comprendre ce mécanisme.

II-1-2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un simple cristalliseur en verre qui contient l'électrolyte d'étude, dans lequel, trois électrodes sont immergées (électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence) le tout est porté à une température ambiante, dans un milieu aéré.

II-1-2-1. Electrode de travail (ET)

On a utilisé comme substrat une électrode de travail en acier de composition suivante : 93.94% en masse en élément Fe, 0.82% en élément Mn, 0.44% en élément Si, 0.19 % en élément S, 0.16% en élément Cr, 3.76% en élément C, 0.11% en élément K, 0.58% en élément Cu, ayant un diamètre de 1cm sous forme de barreau enrobé dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) évitant ainsi toute infiltration d'électrolyte.

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sous circulation d'eau, au papier émeri de grades 320, 400, 600 et 1200, rincée à l'eau distillée puis séchée.

II-1-2-2. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCL (ECS), schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturée. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail), son potentiel est de l'ordre de 0,2445 V/ENH (Electrode Normal à Hydrogène) à 25°C.

II-1-2-3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE)

La contre électrode utilisée est une barre en carbone graphite qui sert à assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes. Le positionnement de cette électrode nécessite de tenir compte des lignes de champs électrique très concentrés au voisinage de l'électrode de travail.

II-1-2-4. Solutions électrolytique

Le milieu corrosif est une solution aqueuse à 3% en poids de chlorure de sodium (NaCl) de marque « BIOCHEM ». L'eau de dilution est une eau distillée. Pour les tests d'inhibition, le terpolymère poly (ANI-co-OA-co-OT) dissous dans le DMF est injecté à différentes concentrations dans le milieu corrosif.

II-2. Méthodes de caractérisation et techniques utilisées

II-2-1. Méthodes de caractérisation

La polymérisation de l'aniline, l'orthotoluidine et le l'orthoanisidine a été effectuée séparément de la même manière que dans le cas de la synthèse du terpolymère. Les différentes poudres de polymères conducteurs sont caractérisées par la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), thermogravimétrie (ATG/DTG), et par diffraction aux rayons X.

II-2-1.2. Spectroscopie infrarouge

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 50 μm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (2.5-50 μm). Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il a pris une grande importance dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative. Le domaine de moyen infrarouge est, par contre, plus riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte. Pour effectuer ces analyses, on dispose d'une panoplie d'appareils allant des spectromètres à transformée de Fourier aux divers analyseurs portables de type dispersif ou non spécialisés dans le dosage de composés prédéfinis (analyse de gaz et des vapeurs) ou qui permettent de faire des mesures en continu avec des sondes à immersion sur les unités de production[75].

L'IR permet d'obtenir les informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules, la composition de polymère, identification de l'unité de base, analyse des extrémités des chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs et des impuretés.
- Les interactions inter ou intramoléculaires, la conformation des chaînes, l'orientation des macromolécules.

Les échantillons à analyser sont réduits en poudre puis mélangés au KBr sec à raison de 1 mg de polymère à analyser avec 200 mg de KBr. La poudre obtenue est ensuite compactée sous forme de pastilles avant son analyse.

II-2-1.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'UV/Visible, parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain [41]. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de Beer et Lambert ont donné naissance à la méthode connue sous le terme générale de colorimétrie. Cette méthode s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le visible mais aussi à tous ceux qui conduisent au moyen d'un réactif spécifique à un dérivé permettant une mesure d'absorbance. Les mesures d'absorption peuvent se faire avec tout un choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multicomposants. De plus, la chromatographie liquide et l'électrophorèse capillaire ont favorisé le développement de détecteurs UV/Visible perfectionnés, l'origine d'un mode très courant d'obtention de chromatogrammes, accompagné de possibilités d'identification et de quantification des composés.

La loi de Beer et Lambert est définie comme suit :

$$I = I_0 \exp^{-KLC} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

I_0 : intensité de la radiation incidente ;

K : coefficient molaire d'absorption caractéristique de la molécule pour une longueur d'onde donnée ;

L : longueur de trajet optique (cm);

C : concentration de la solution en mol/dm³.

A partir de cette loi sont définies deux grandeurs caractérisant l'intensité de l'absorption :

- La transmission T :

$$T = I/I_0(\%) \quad (\text{II.2})$$

- L'absorbance A :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log 1/T \quad (\text{II.3})$$

La loi de Beer et Lambert devient alors :

$$A = \varepsilon LC \quad (\text{II.4})$$

Avec ε coefficient d'absorbance.

II-2-1.4. Thermogravimétrie

C'est une analyse thermique qui s'intéresse aux changements des propriétés de l'échantillon soumis à une température d'altération. Dans le cas de la thermogravimétrie, les mesures de changements de la masse de l'échantillon avec la température sont réalisées à l'aide d'une thermobalance qui est une combinaison d'une microbalance électronique appropriée et un four, ainsi qu'un programmeur de température et l'unité de contrôle (un micro-ordinateur), qui permet simultanément la pesée et le chauffage/refroidissement de l'échantillon d'une manière contrôlée, ainsi que l'enregistrement des données de masse de temps et de température [76]. Le schéma d'une analyse thermogravimétrique est représenté dans la figure suivante :

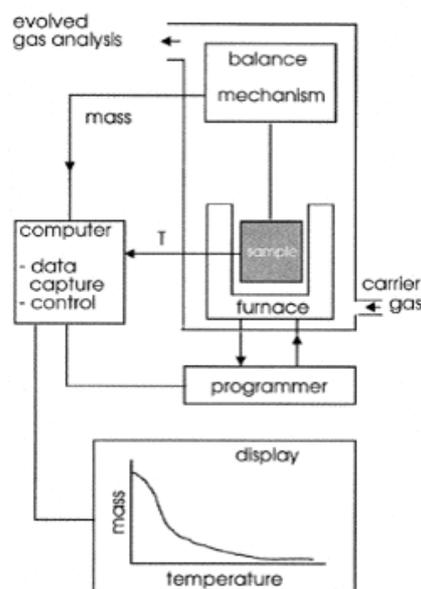


Figure II.3 : Schéma d'un dispositif thermogravimétrique

La thermogravimétrie apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisée sur le plan analytique. La succession éventuelle des paliers indique la

présence de plusieurs stades dans la dégradation du matériau, chaque stade conduisant à un produit plus thermostable que le stade précédent.

L'appareillage thermogravimétrique est de type LINSEIS STA Platinum 1600 (analyse thermique simultanée) destiné à la détermination simultanée de la masse (ATG) et des effets caloriques (ATD/DSC) d'un échantillon dans la plage de température -150 à +1750°C. La STA à plateau supérieur s'équipe facilement de divers capteurs ATG, ATG-ATD et ATG-DSC. Les caractéristiques uniques de ce produit sont la haute précision, la haute résolution et la stabilité de la ligne de base à longue durée.

L'analyse est réalisée comme suit : une masse de 20,17 mg de l'échantillon est introduite dans un creuset d'alumine. L'expérience ATG a été menée dans un milieu inerte d'azote (N₂) avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 10°C/min et dans une gamme de température allant de 30°C à 800°C.

II-2-1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique, dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau [77]. La caractérisation d'un composé par la diffraction aux rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction (2θ) est déterminé par la distance entre les plans de diffraction (d) (voir la figure II.5), qui sont calculés à l'aide de la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

(II.5)

Tel que :

n : ordre de diffraction

d : distance entre les deux plans

λ : Longueur d'onde des rayons X incidents.

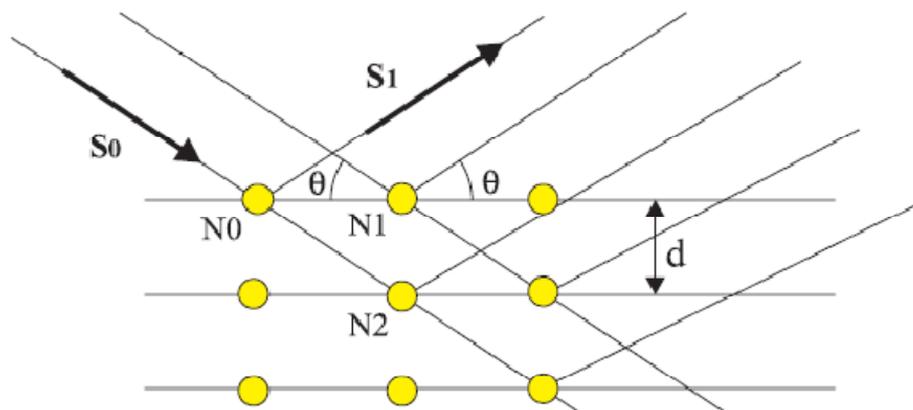


Figure II.4 : Schéma optique des rayons X pour les différents plans et différents nœuds.

L'appareillage utilisé pour notre étude est un diffractomètre de type X Pert PRO θ - θ système de marque Panalytical. Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence slit, programme antiscatter slit) et une plate forme Spiner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA.

II-2-2. Techniques utilisées

II-2-2-1. Techniques électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques, comporte un Potentiostat (P)/ Galvanostat (G) de marque TACUSSEL et de type PGP 201 permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tensions en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), et de référence (ER) et auxiliaire (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat, lui-même gouverné par un ordinateur muni d'un logiciel d'application «Voltamaster 1». Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions du Potentiostat/Galvanostat et permet de retraiter les courbes expérimentales obtenues.

Les différentes techniques utilisées dans notre travail sont les suivantes :

II-2-2-1. Voltampérométrie ou courbes de polarisation

Elle caractérise principalement la cinétique électrochimique à l'interface métal-solution et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

II-2-2-2. Suivi du potentiel d'abandon $E_{\text{corr}}=f(t)$

La mesure du potentiel d'abandon de l'électrode de travail est suivie en fonction du temps d'immersion. Le potentiel d'abandon appelé encore potentiel de repos correspond à un courant nul traversant l'électrode et est par conséquent noté $E_{i=0}$. Dans le cas d'une électrode métallique, $E_{i=0}$ est appelé potentiel de corrosion, désigné par E_{corr} . On dit alors que le métal est dans les conditions de corrosion spontanée [78].

En se servant des diagrammes de Pourbaix $E = f(\text{pH})$, plusieurs renseignements peuvent être tirés sur les régions de corrosion et de passivation de métal.

II-2-2-3. Spectroscopie d'impédances électrochimique

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elle possède des constantes de temps suffisamment distinctes.

Les analyses sont réalisées par l'appareil de mesure, de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance (voir la figure II.6).

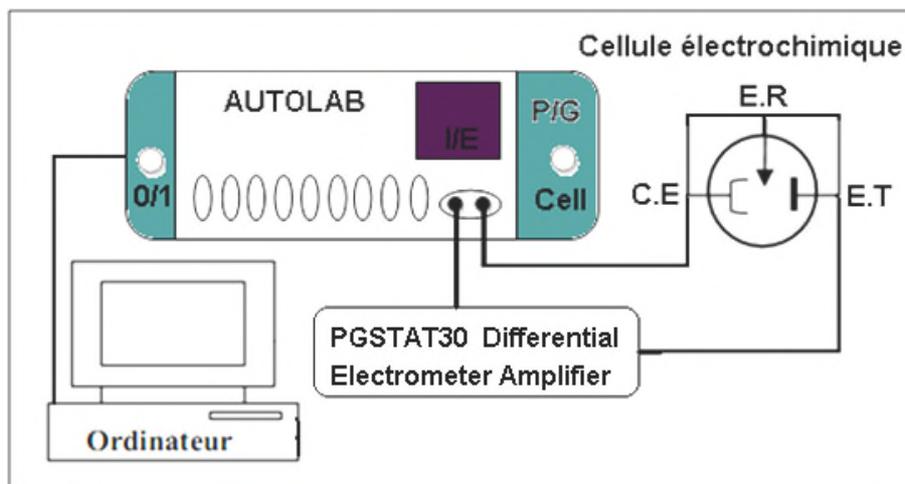


Figure II.5 :Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études électrochimiques

II-2-2-3.1 Principe

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

L'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation E , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré figure II.7.

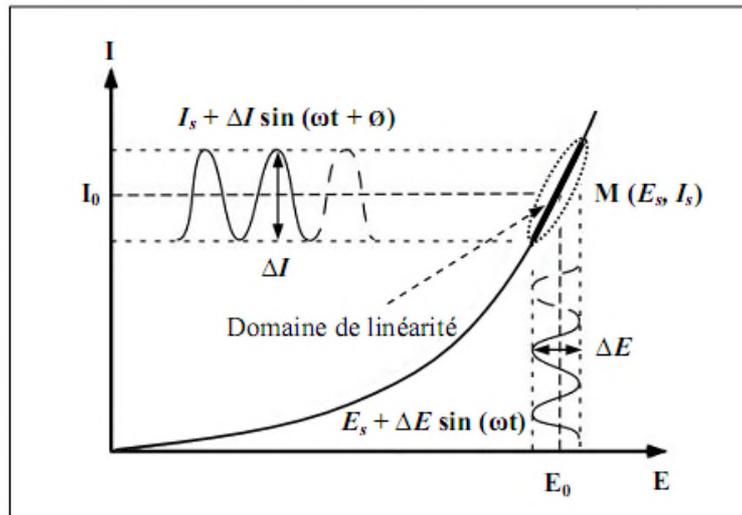


Figure II.6 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire $P(E_s, I_s)$

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes.

Représenter l'impédance sous forme de diagrammes de Bode revient à tracer le logarithme décimal du module $|Z|$ et déphasage ϕ en fonction du logarithme décimal de la fréquence f , figure II.7.

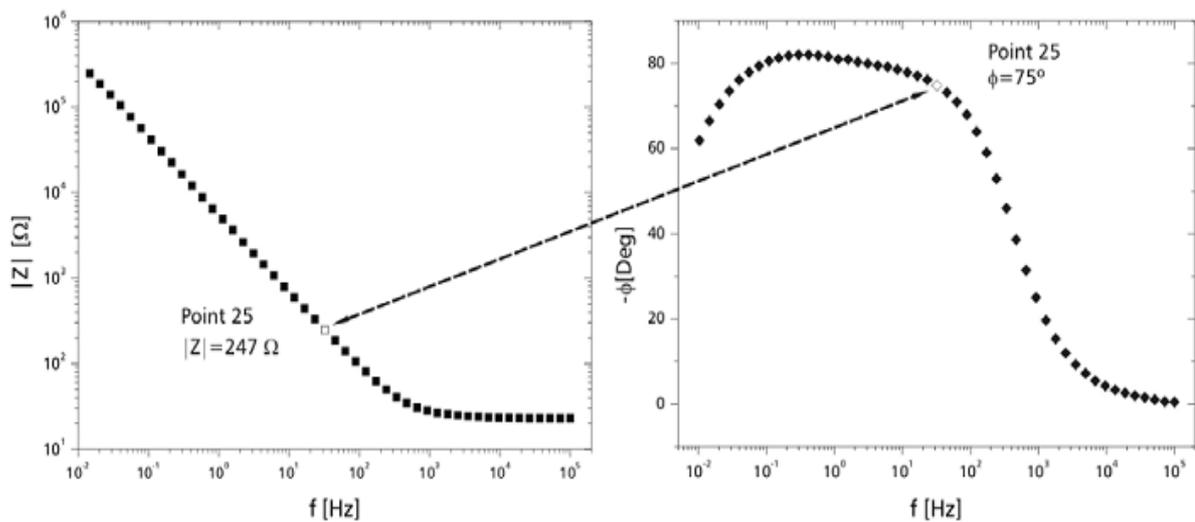


Figure II.7 : Diagramme de Bode

L'impédance peut être encore représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont $Z_r = \text{Re}[Z]$ et $-Z_j = -\text{Im}[Z]$ (dit diagramme de Nyquist). Chaque point de diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. En électrochimie, on préfère représenter $(-Z_j)$ en fonction de Z_r . La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées figure II.10.

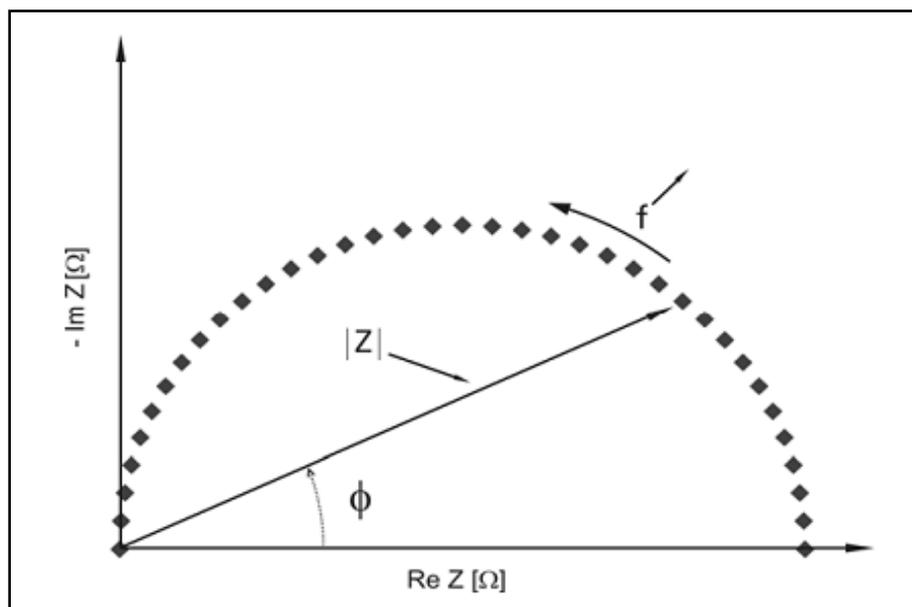


Figure II.8 : Diagramme de Nyquist

II.3. Etudes de solubilité

L'une des principales difficultés dans le contrôle de la relation structure/propriétés est l'insolubilité de la plupart des polymères conducteurs, d'où la difficulté de les caractériser en solution[79]. Durant des décennies, de nombreuses équipes de recherche ont synthétisé et étudié les propriétés de polymères conducteurs solubles. Ils ont observé que la présence de plusieurs groupes de substituant sur l'unité du monomère augmente la solubilité mais baisse la conductivité[80].

L'une des méthodes qui constitue un moyen intéressant pour l'estimation de la solubilité est la mesure de turbidité. Qui est utilisé dans le domaine des polymères conducteurs pour d'autres

fins, telle que l'interprétation de transition de phase macromoléculaire des polymères de structure hydrophiles aux structures hydrophobes [81], mesure du taux d'inhibition [82].

II.3.1. Turbidité

La turbidité est définie comme étant la réduction de l'intensité de la lumière par unité de longueur de pénétration dans l'échantillon, elle peut être déterminée à partir du rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité incidente [81].

II.3.1.1. Comment mesure-t-on la turbidité ?

Au départ, la turbidité était déterminée en mesurant la hauteur d'eau d'une colonne de liquide nécessaire pour que l'image de la flamme d'une bougie placée sous le tube se diffuse de manière uniforme. Ceci était connu sous le nom de turbidimètre à Bougie Jackson (JCT).

L'étalonnage était basé sur des suspensions de silice provenant de terre à foulons ou diatomée. La turbidité provoquée pour une part pour un million (ppm) de silice en suspension a été définie comme une Unité de Turbidité Jackson (JTU).

De nos jours, la turbidité est généralement mesurée par néphélométrie, technique qui permet la mesure à l'aide d'un photodétecteur qui, placé à 90° par rapport à un faisceau lumineux incident, quantifie l'intensité de la lumière diffusée par les particules en suspension dans le fluide; la valeur obtenue est proportionnelle à la turbidité. Les turbidimètres sont étalonnés en Unité de Turbidité (TU).

La formazine est utilisée aujourd'hui comme étalon primaire de turbidité. Il existe des étalons secondaires pour la calibration de routine des turbidimètres; ils sont plus pratiques et économiques pour les vérifications journalières.

En ce qui concerne les unités, FTU (Formazine Turbidity Units) et NTU (Nephelometric Turbidity Units) elles sont numériquement identiques et approximativement égales à JTU (Jackson Turbidity Units).

La turbidité peut être mesurée visuellement par la hauteur d'eau à travers laquelle on ne distingue plus un objet; elle est alors exprimée en mètre.

Dans notre étude nous avons utilisé un turbidimètre de laboratoire de type LP2000-11 avec sortie RS 232 doté d'un microprocesseur permettant de déterminer la turbidité dans les eaux et les eaux de rejets, il couvre une gamme de 0 à 1000 FTU avec une résolution de 0,1 entre

0,00 et 50,00 FTU et de 1 entre 50 et 1000 FTU. Cet appareil a été conçu pour des mesures selon le standard international ISO 7027.

II.3.1.2. Principe de fonctionnement

L'instrument fonctionne par l'émission d'un faisceau infrarouge à travers un récipient contenant l'échantillon à mesurer.

La source lumineuse est composée d'une LED (**Laser Emitting Diode**) infrarouge avec une longueur d'onde à 890 nm qui réduit les interférences dues aux échantillons colorés. Un capteur positionné à 90° par rapport à la source lumineuse détecte la quantité de lumière réfléchiée par les particules en suspension présents dans l'échantillon à mesurer. Un microprocesseur convertit les lectures en valeurs FTU (FNU) [82,83].

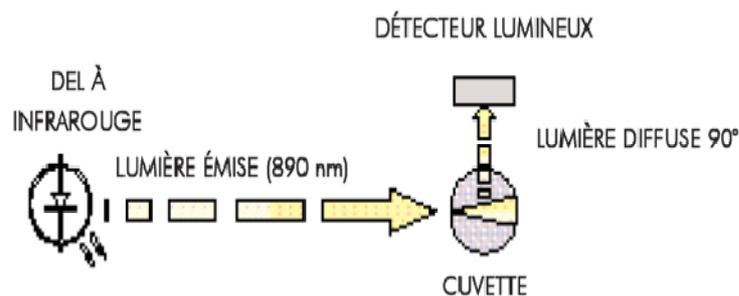


Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'un turbidimètre de laboratoire avec sortie RS 232

Chapitre III :

Synthèse chimique et caractérisation
du terpolymère

III. Synthèse chimique et caractérisation des terpolymères

Dans ce travail, nous avons essayé de comparer deux méthodes de synthèse chimique de terpolymère poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) à savoir : synthèse chimique sous ultrason et synthèse chimique sous agitation. Afin de mettre en évidence la formation de nouveaux corps, nous avons d'abord synthétisé les homopolymères, ce qui nous a permis de faire quelques comparaisons par rapport aux résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation.

III.1. Synthèse chimiques des polymères conducteurs

La synthèse chimique a été réalisée en s'inspirant des travaux de C.Jeyaprabha et col et D.Kumar[68,69] qui ont synthétisé par voie chimique respectivement le polydiphénylamine et le copolymère (aniline-co-o-toluidine). La terpolymérisation chimique a été effectuée en additionnant une petite quantité de persulfate d'ammonium à 0,3M comme oxydant fort dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,2M contenant les trois monomères aniline, orthotoluidine et orthoanisidine à des concentrations identiques de 0,1M. Le mélange a été maintenu sous agitation constante pendant 4 heures à 25°C.

III.1.1. Synthèse chimique sous agitation

La terpolymérisation chimique avec agitation a été effectuée en additionnant goutte à goutte 100 ml de persulfate d'ammonium à 0,3M comme oxydant fort dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,2M contenant les trois monomères anilines, orthotoluidine et anisidine à des concentrations identiques de 0,1M. Le mélange a été maintenu sous agitation constante pendant 4 heures à la température ambiante.

Le montage de la synthèse est illustré par la figure ci-contre.



Figure III.1 : Montage de la synthèse chimique du terpolymère avec agitation

III.1.2. Synthèse chimique sous ultrason

Dans le passé et de nos jours, l'utilisation d'ondes ultrasons a été utilisée comme procédure pour accélérer la solubilité d'une substance, ou des réactifs, dans un solvant spécifique. Comme conséquence de cette procédure, nous avons souvent oublié d'analyser toutes les interactions possibles des ondes ultrasonores avec les substances spécifiques utilisées. Il est bien connu que la propagation d'une onde ultrasonore dans le liquide génère la formation de bulles de cavitation, qui peuvent croître et imploser sous la variation périodique du champ de pression. En solution, l'implosion et la fragmentation de la bulle, qui effondrent, sont au centre des phénomènes de grande énergie[85].

Bien que l'ultrason ait été connu depuis plus de 70 ans [86], son application à des réactions chimiques n'a pas été étudiée à fond.

Récemment, il existe plusieurs documents dans la littérature, utilisant l'ultrason comme outil pour améliorer le procédé de synthèse de polymères conducteurs [87-94].

La terpolymérisation chimique sous ultrason a été effectuée dans les mêmes conditions précédentes en maintenant le mélange sous ultrason à une fréquence de 130 KHz constante pendant 4 heures à la température ambiante.



Figure III.2 : montage de la synthèse chimique du terpolymère avec ultrason

A la fin de chaque manipulation, on filtre la solution de synthèse et on laisse sécher à l'air ambiant, des polymères sont récupérés sous forme de poudre organique prête à l'expérimentation (caractérisation et application).

III.2. Caractérisation des polymères conducteurs

III.2.1. Caractérisation par diffraction aux rayons X

Après avoir synthétisé les différents polymères, nous avons réalisé la caractérisation de l'état solide de ces poudres par diffraction des rayons X dans le but d'évaluer le degré de cristallinité de chaque produit. Les diffractogrammes des homopolymères et desterpolymères, synthétisés par voie chimique, sont présentés sur la figure III.3 :

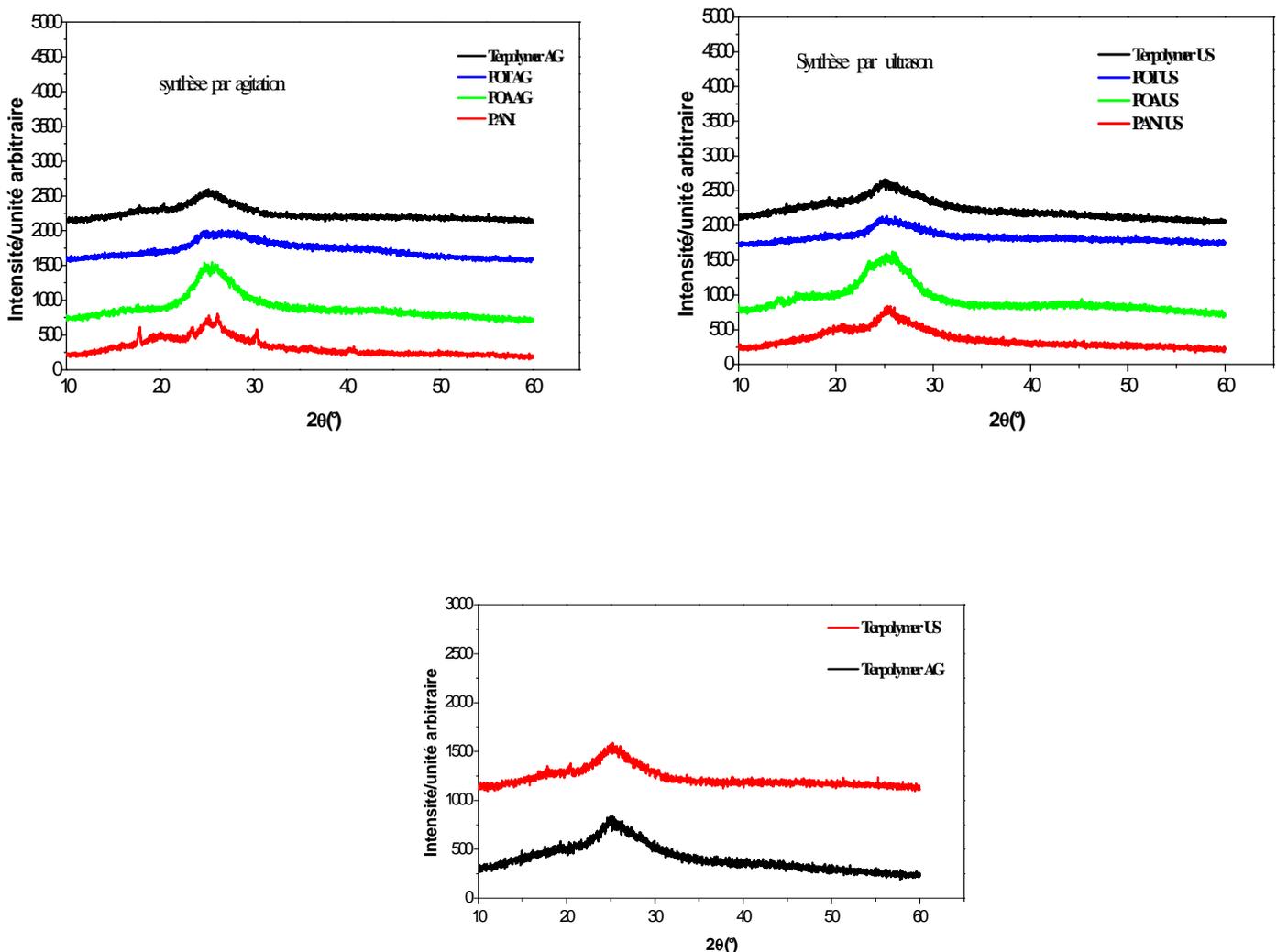


Figure III.3: Spectres DRX des différentes poudres de polymères obtenus avec agitation et sous ultrason

En analysant les différents spectres, on constate une allure presque similaire pour tous les polymères avec un pic assez large obtenue à $2\theta = 25^\circ$ caractéristiques d'une structure amorphe[95].

Donc, pour les deux méthodes utilisées, la structure des polymères obtenus est principalement amorphe.

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Afin de vérifier la formation du terpolymère, une analyse UV-Visible est mise à contribution pour identifier les différentes bandes d'absorption de différents polymères synthétisés. Pour ce faire, nous avons préparé les différentes solutions de polymères dissous dans le DMF à des concentrations identiques de 10 ppm.

Les courbes obtenues sont représentées dans les figures suivantes :

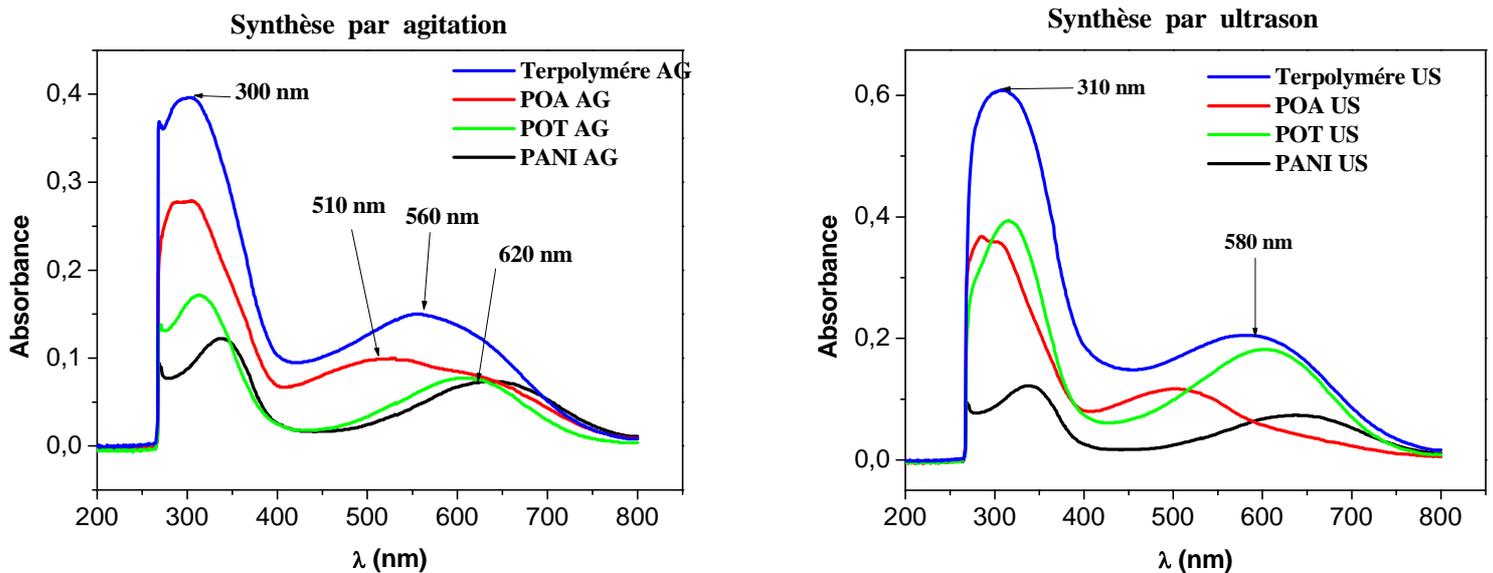


Figure III.4 : Spectres UV-Visible des différents polymères dissous dans le DMF à des concentrations égales de 10 ppm.

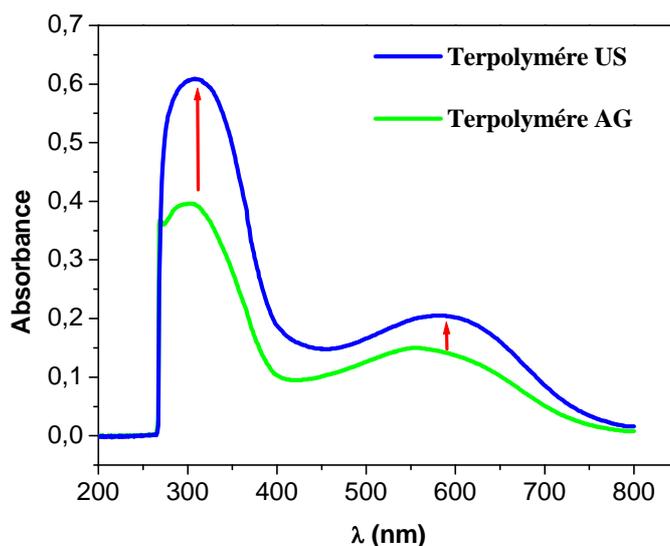


Figure III.5 : Comparaison de *Spectres UV-Visible des deux terpolymères dissous dans le DMF à des concentrations égales de 10 ppm.*

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés sur la figure III.4. L'analyse des spectres d'absorption montre que les spectres correspondant aux terpolymères présentent deux bandes d'absorption, situées respectivement à (300-310 nm), (560-580 nm). Selon les travaux de la littérature, la première bande d'absorption est assignée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du noyau benzénique [96-97], par contre les bandes d'absorption à 560 nm correspondent à la délocalisation des électrons de N et π à différents niveaux d'énergie [98].

La comparaison des courbes relatives aux deux terpolymères, montre l'augmentation de l'absorbance pour le terpolymère obtenu sous ultrason pour une même concentration de 10 ppm, qui peut s'expliquer par la meilleure solubilité de ce polymère par rapport à celui avec agitation.

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les polymères synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge afin d'extraire les bandes d'absorption caractéristiques de chaque polymère, pour les identifier d'une part et pouvoir les comparer d'autre part. Les spectres de Polyaniline, Polyanisidine, polyorthotoluidine et le terpolymère obtenus par les deux méthodes sont respectivement présentés dans les figures ci-après :

III.2.3.1. Polyaniline :

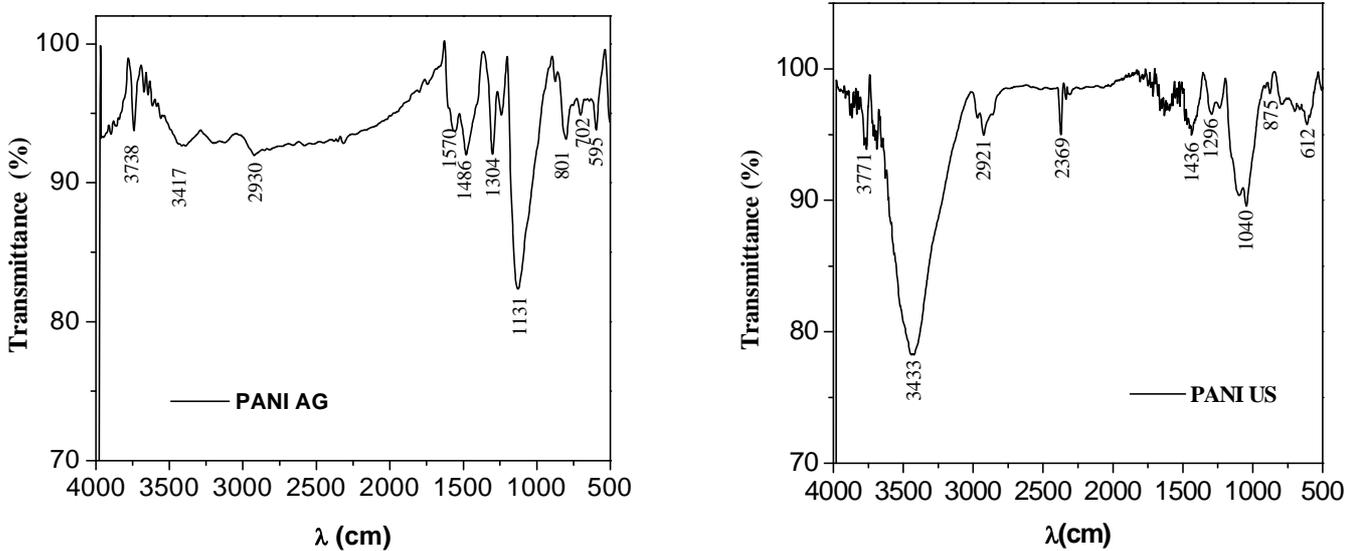
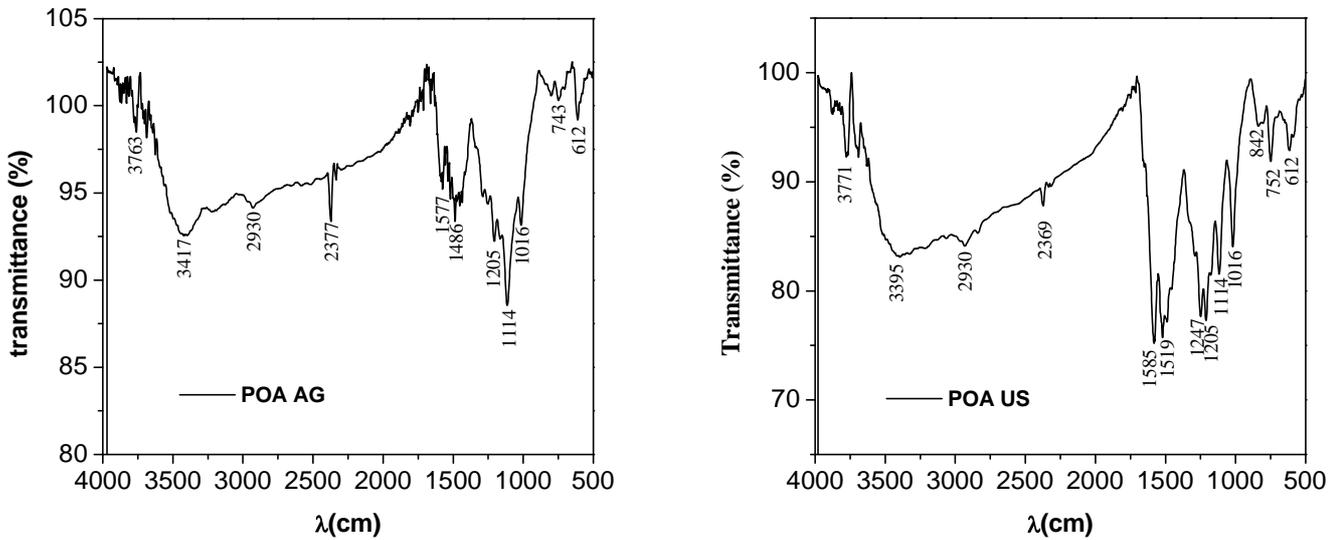


Figure III.6 : Spectres infrarouge des poudres de polyaniline sous agitation et sous ultrason

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
595-710	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué
800-875	bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents.
1040-1200	vibrations de valence plus intense de la liaison C-H des cycles aromatiques.
1430-1600	vibrations de valence faible de la liaison C=C aromatique
2300-2930	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique.
3400-3800	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire

Tableau III-1 : bandes d'absorption λ (cm) des poudres de polyaniline sous agitation et sous ultrason

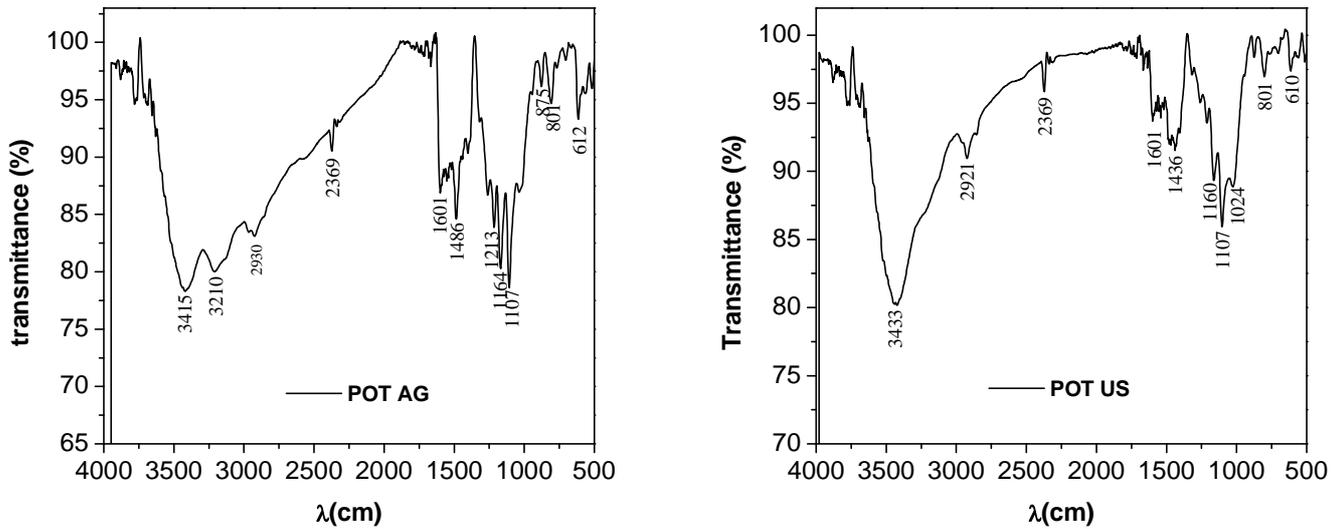
III.2.3.2. Poly-ortho-anisidine :

Figure III.7 : Spectres infrarouge des poudres de poly-*o*-Anisidine sous agitation et sous ultrason

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
612	Déformation dans le plan de la liaison C-C=O
752-842	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué
1016	déformation dans le plan de la liaison O-C=O [99].
1040-1250	vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques.
1500-1600	vibrations de valence fortes de la liaison C=C aromatique, vibration de déformation dans le plan de N-H des amines secondaires
2300-2930	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique.
3200-3800	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire

Tableau III-3 : bandes d'absorption des poudres de poly-*o*-anisidines sous agitation et sous ultrason

III.2.3.3. Poly-ortho-toluidine

Figure III.8 : Spectres infrarouge des poudres de poly-*o*-Toluidine sous agitation et sous ultrason

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
612	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué
800-880	bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents.
1020-1220	vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques.
1400-1601	vibrations de valence fortes de la liaison C=C aromatique, vibration de déformation dans le plan de N-H des amines secondaires
2300-2930	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique.
3200-3500	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire

Tableau III-3 : bandes d'absorption λ (cm) des poudres de poly-*o*-toluidine sous agitation et sous ultrason

III.2.3.4. Terpolymère poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine)

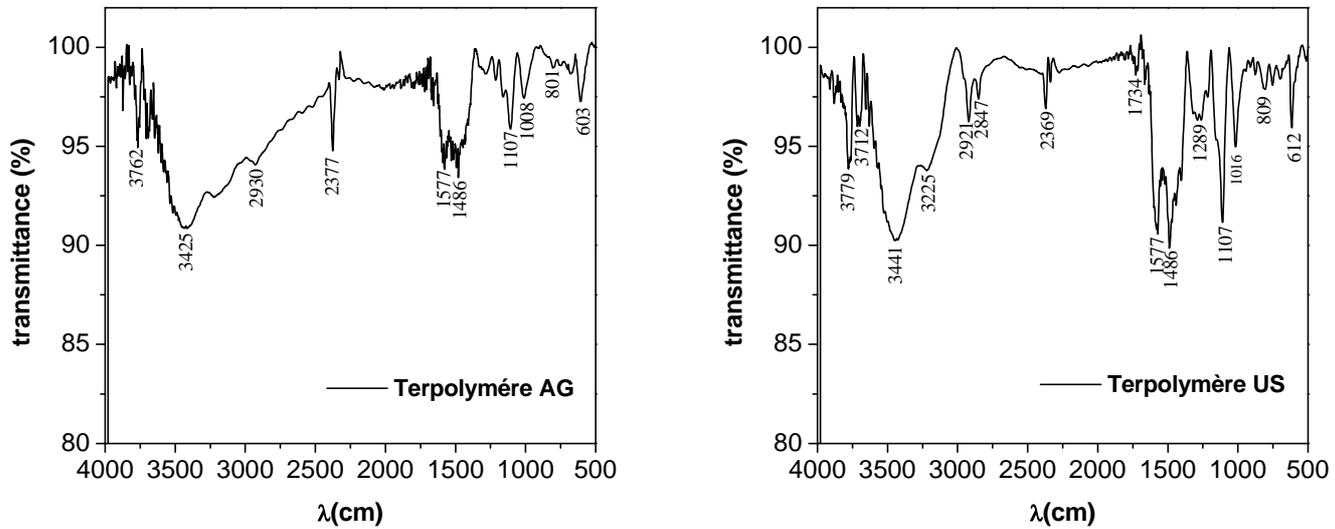


Figure III.9 : Spectres infrarouge des poudres de terpolymère sous agitation et sous ultrason

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
600-612	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique disubstitué
800-810	bande de vibration de déformation hors du plan des protons benzéniques pour un cycle comportant 2 H adjacents
1020-1120	vibrations de valence moyenne de la liaison C-H des cycles aromatiques.
1170-1300	Vibration de valence de C-O aromatique
1480-1600	Présence d'un cercle aromatique
2300-3000	vibrations de valence fortes de la liaison C-H aromatique
3200-3500	Vibration de valence de O-H non liée et N-H des amines secondaires
3500-3800	Vibration d'élongation moyenne de la liaison N-H amines secondaire

Tableau III-4 : bandes d'absorption λ (cm) des poudres de terpolymère sous agitation et sous ultrason

On remarque d'après l'analyse infrarouge que la synthèse par ultrason permet d'avoir des pics bien définis par rapport à la synthèse avec agitation, et ce est du à l'encombrement stérique limitant les espaces inter atomes et diminuant l'amplitude des vibrations crée lors de la synthèse sous agitation .

On conclut que l'ultrason nous a permis d'obtenir un polymère d'une structure plus organiser.

Comme nous constatons que le terpolymère présente une structure différente des homopolymères.

III.2.4. Caractérisation par thermogravimétrie (ATG et DTG)

Jusqu'ici, nous avons confirmé la formation du terpolymère par les deux méthodes de synthèse adoptées, et l'infrarouge ainsi que l'UV-Visible, montre parfaitement leur structures différentes, pour pousser davantage notre étude, nous avons opté pour l'analyse thermogravimétrique qui a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique, la vitesse de décomposition et le taux d'humidité que présente un échantillon au cours d'un traitement thermique.

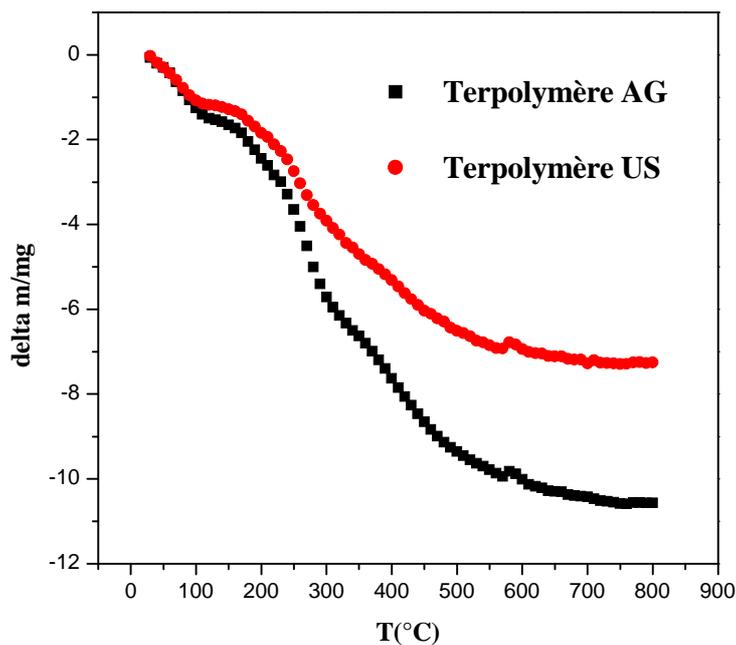


Figure III.10 : *Thermogrammes ATG de Terpolymère obtenu sous agitation et sous ultrason*

Les thermogrammes présentés en figures III.10 donnent les variations en pourcentage massique de poly(o-anisidine-co-o-toluidine-co-aniline) en fonction de la température (ATG) pour les deux

terpolymère, et le résultat obtenu montre une légère dégradation jusqu'à une température de 155°C, qui s'accroît juste après avec une meilleure résistance de terpolymère synthétisé par ultrason.

III.3. Etude de la solubilité de terpolymère dans le DMF

L'étude de la solubilité a été étudiée par turbidimétrie réalisée à l'aide d'un turbidimètre de laboratoire de type LP2000-11 avec sortie RS 232 doté d'un microprocesseur. En mesurant la turbidité d'une série de solutions d'étude d'un volume fixe de 20 ml préparée en respectant les proportions suivantes : 2ml du terpolymère dissout dans le DMF et 18 ml de NaCl 3% afin d'avoir les mêmes caractéristiques du mélange telles que l'indice de réfraction, la viscosité... et éviter ainsi l'erreur sur les résultats donnés par le turbidimètre. La figure suivante illustre parfaitement la méthode adoptée pour estimer le seuil de solubilité.

III.3.1. Terpolymère avec agitation

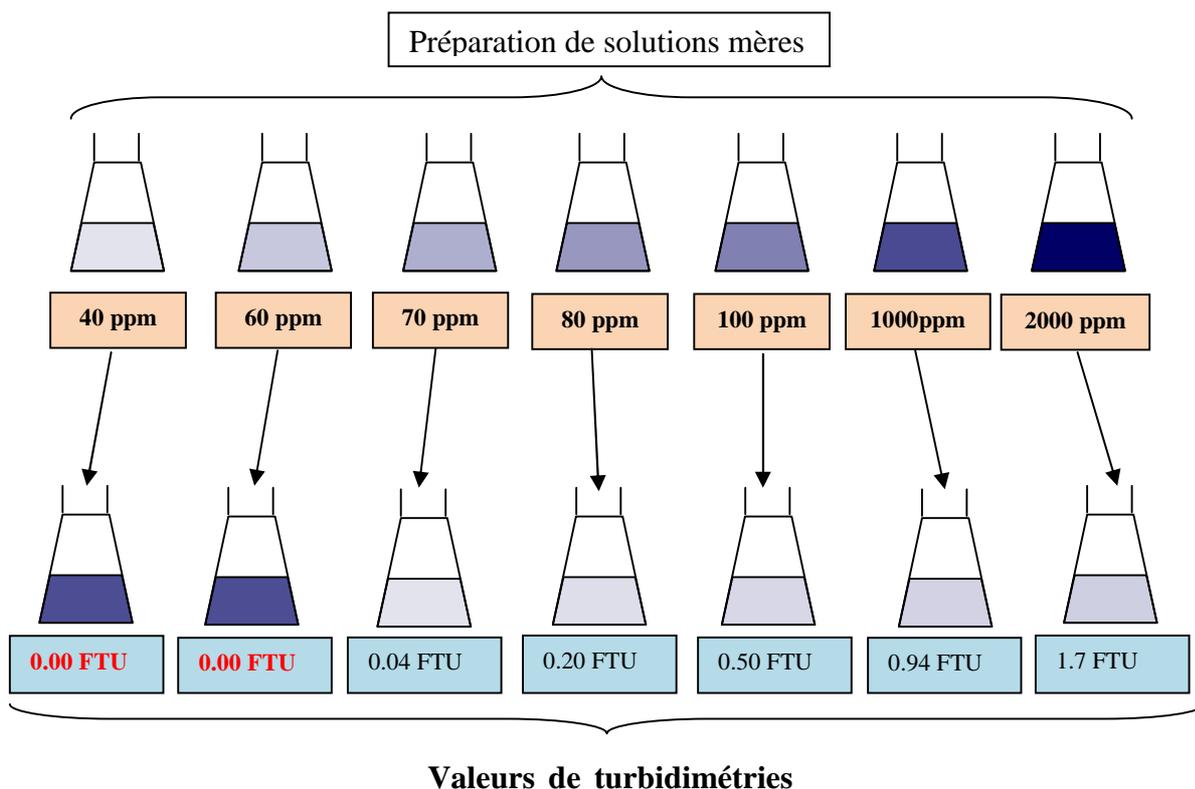
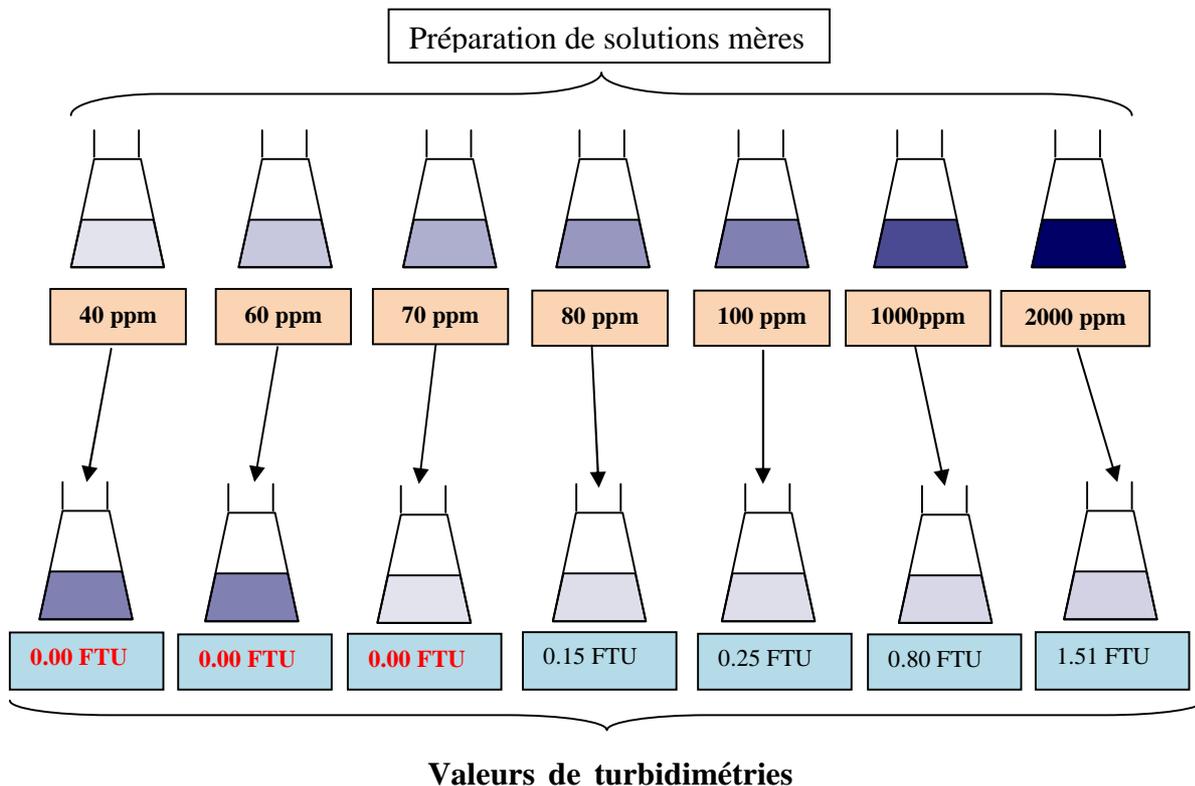


Figure III.11: Schéma explicite pour l'étude de solubilité par turbidimétrie

D'après ces résultats, on constate que la turbidimétrie du milieu d'étude diminue en fonction des concentrations des solutions mère jusqu'à la concentration de 60 ppm où elle s'annule complètement ce qui signifie que cette dernière concentration constitue le seuil de solubilité de terpolymère dans le DMF, et qui sera prise comme la solution mère pour la préparation des différents milieux d'études.

III.3.2. Terpolymère avec ultrason



De même, on constate que la turbidimétrie du milieu d'étude diminue en fonction des concentrations des solutions mère jusqu'à la concentration de 70 ppm où elle s'annule complètement ce qui signifie que cette dernière concentration constitue le seuil de solubilité de terpolymère obtenu par ultrason dans le DMF.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le terpolymère obtenu par ultrason présente une meilleure solubilité en comparant à celui par agitation, cela peut s'expliquer par la formation de nouveaux groupement et liaisons présentant plus d'affinité avec le solvant du DMF.

Chapitre IV :

Etude de l'inhibition de la corrosion
de l'acier dans le milieu NaCl 3%

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%

Ce chapitre a pour but l'étude de l'action de l'inhibiteur organique à base de terpolymère conducteur sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.

La corrosion, étant un phénomène électrochimique, peut être maîtrisé en utilisant l'électrochimie et les polymères conducteurs[101]. Ces derniers peuvent être utilisés sous plusieurs formes, soit sous forme de poudre par la synthèse chimique, soit sous forme de film par voie électrochimique.

Etant donné que l'inhibition en solution par les polymères conducteurs reste très peu abordée par rapport à l'inhibition par revêtement qui donne des films homogènes et des épaisseurs et structures contrôlées, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu aqueux NaCl 3% afin de mettre en évidence l'importance de l'inhibition en solution.

Afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice des deux terpolymères obtenus par les deux méthodes, l'approche d'étude électrochimique a été envisagée, cette approche apporte d'intéressantes indications quant aux mécanismes d'action de l'inhibiteur grâce aux techniques électrochimiques utilisées (chronopotentiométrie, courbe de polarisation, impédances électrochimiques..) permettant d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

IV.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Avant d'étudier le comportement de l'acier dans le milieu NaCl 3% dans le domaine cathodique et anodique, il est intéressant de suivre son potentiel d'abandon au cours du temps. Les valeurs de ces potentiels sont fixées par les réactions qui se déroulent simultanément à l'interface métal/solution. Les courbes obtenues pour une durée de 4heures d'immersion et pour les différentes concentrations en inhibiteur sont reportées sur la figure IV.1.

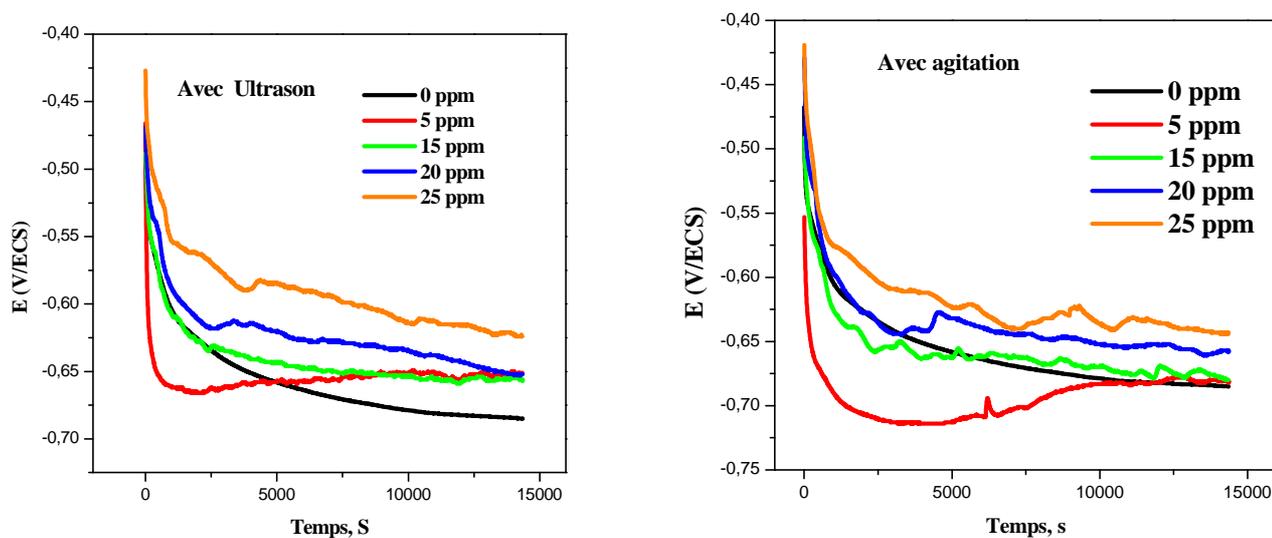


Figure IV.1 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec Agitation et avec ultrason.

$$w = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$$

En absence de terpolymère, le potentiel de corrosion (E_{cor}) diminue rapidement et tend vers des valeurs négatives ce qui est dû à la dégradation de l'état de surface de l'électrode de travail par le phénomène de corrosion [10,102].

En présence de terpolymère à différentes concentrations, le potentiel de corrosion de l'électrode de travail enregistré est de plus en plus positif que la concentration en inhibiteur augmente, ce qui explique l'effet inhibiteur de terpolymère sur l'acier. Cet effet inhibiteur est plus important pour les plus grandes concentrations à savoir 20 et 25 ppm où une valeur plus positive de potentiel de l'ordre (-0.62V/ECS) qui est supérieur à celle obtenue dans NaCl seul à 3% (-0.68V/ECS) au bout de 4 heures d'immersion. L'évolution de potentiel libre dans ce cas traduit la formation d'une couche protectrice.

Ayant un effet inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%, et pour montrer qui est le terpolymère ayant l'effet inhibiteur meilleure, nous avons tracé les courbes chronopotentiométriques pour chacune des concentrations relatives à chaque méthode de synthèse, les tracés sont représentés dans les figures suivantes :

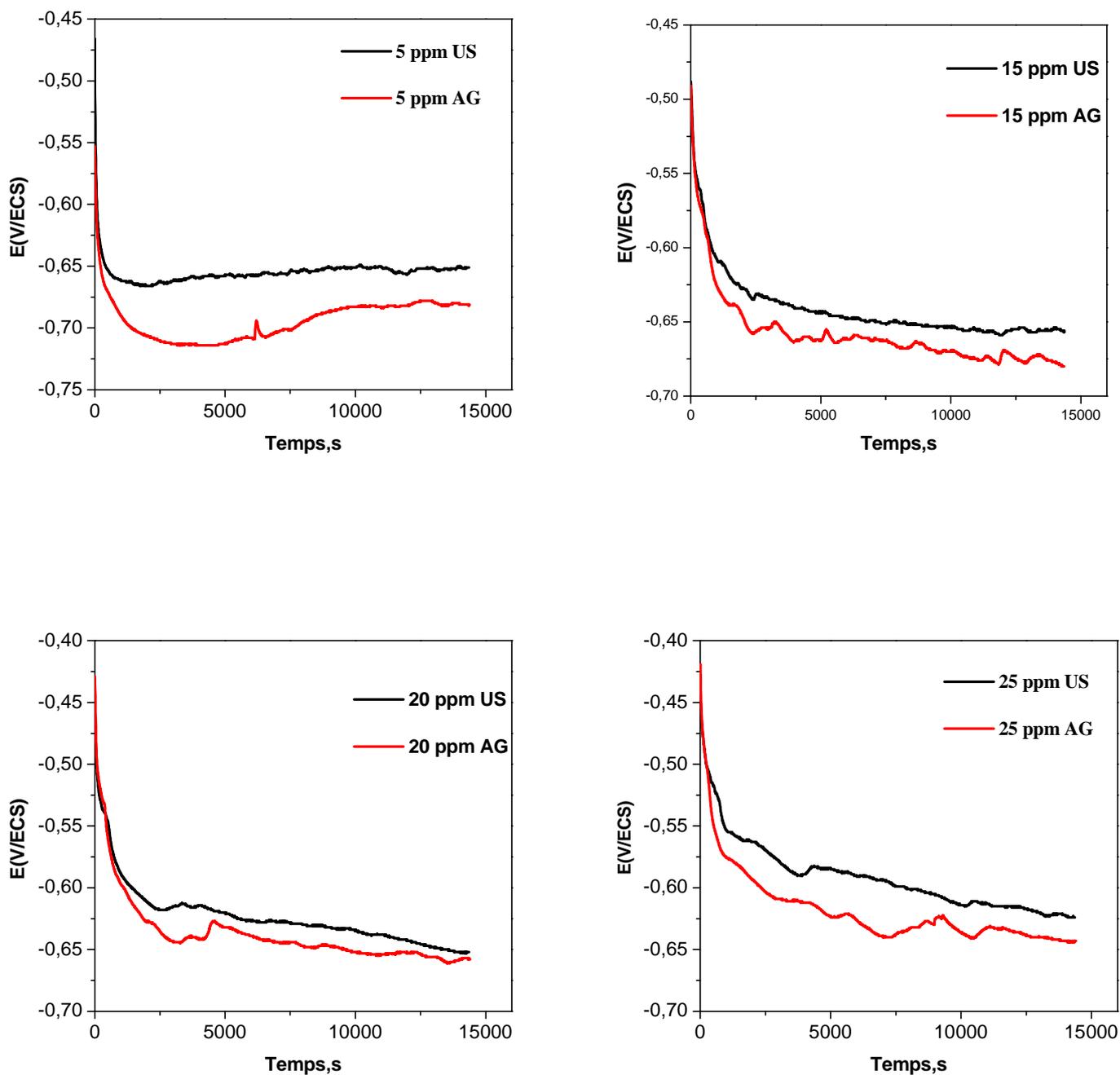


Figure IV.2 : Comparaison de l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur, avec Agitation et avec ultrason.

$$w = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$$

L'analyse de ces courbes comparatives montre que le terpolymère obtenu avec ultrason est plus inhibiteur que celui obtenu avec agitation.

IV.2. Courbes de polarisation (voltampérométrie)

Le comportement électrochimique de notre électrode dans le milieu NaCl 3% traduit par les courbes $i=E$, sont tracées avec une vitesse de balayage de 1mV/s en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques.

Ces tests ont été effectués sur une électrode d'acier dans le milieu corrosif aéré de NaCl 3%, en absence et en présence d'inhibiteur obtenu par les deux différentes méthodes.

Etant donné que le solvant de dissolution de terpolymère est le DMF, et en se référant aux travaux antérieurs effectués au niveau de notre laboratoire [103], il a été montré que la présence du DMF n'a aucun effet sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif, d'où l'attribution de tout effet inhibiteur à la présence du terpolymère.

- Domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique, dans le milieu d'étude sans et avec inhibiteur pour les deux terpolymères sont illustrées sur la figure IV.3.

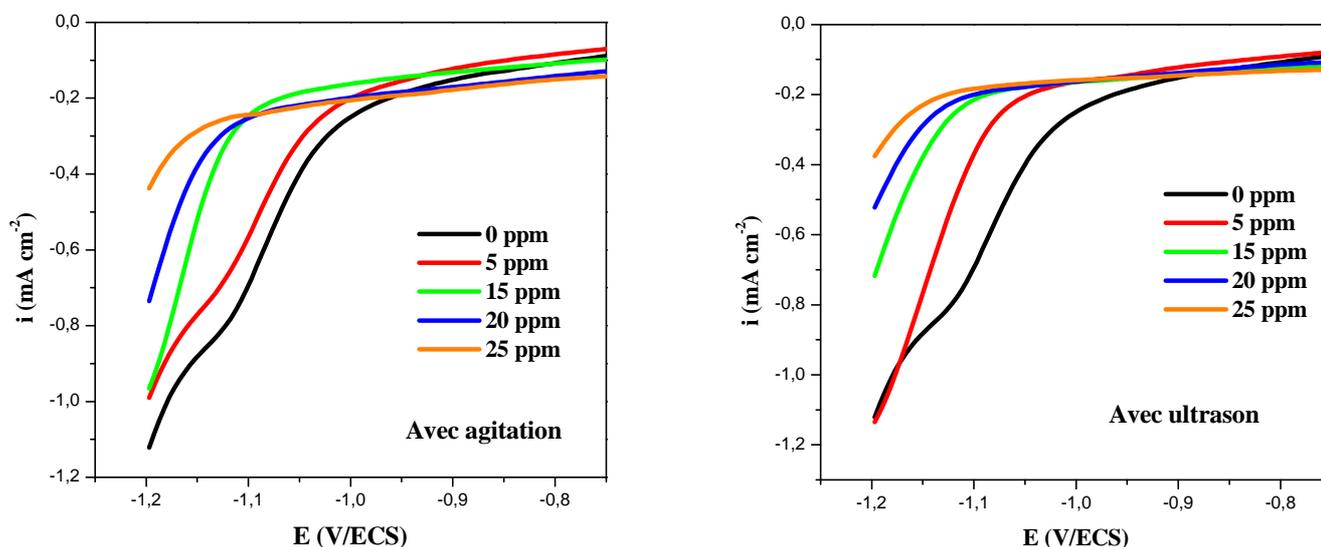


Figure IV.3 : Courbes de polarisation cathodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b=1\text{mV/s}$ et

$$\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$$

En présence de terpolymère (en tant qu'inhibiteur), nous avons enregistré une diminution relativement importante des densités de courant de réduction par rapport à la solution sans inhibiteur et ce, proportionnellement à l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cette diminution traduit l'action cathodique de l'inhibiteur qui peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques limitant ainsi la cinétique de la réaction de réduction [104].

Pour montrer le terpolymère ayant un effet inhibiteur cathodique meilleur, nous avons superposé les tracés les courbes cathodiques pour chacune des concentrations relatives à chaque méthode de synthèse, les tracés sont représentés dans les figures suivantes :

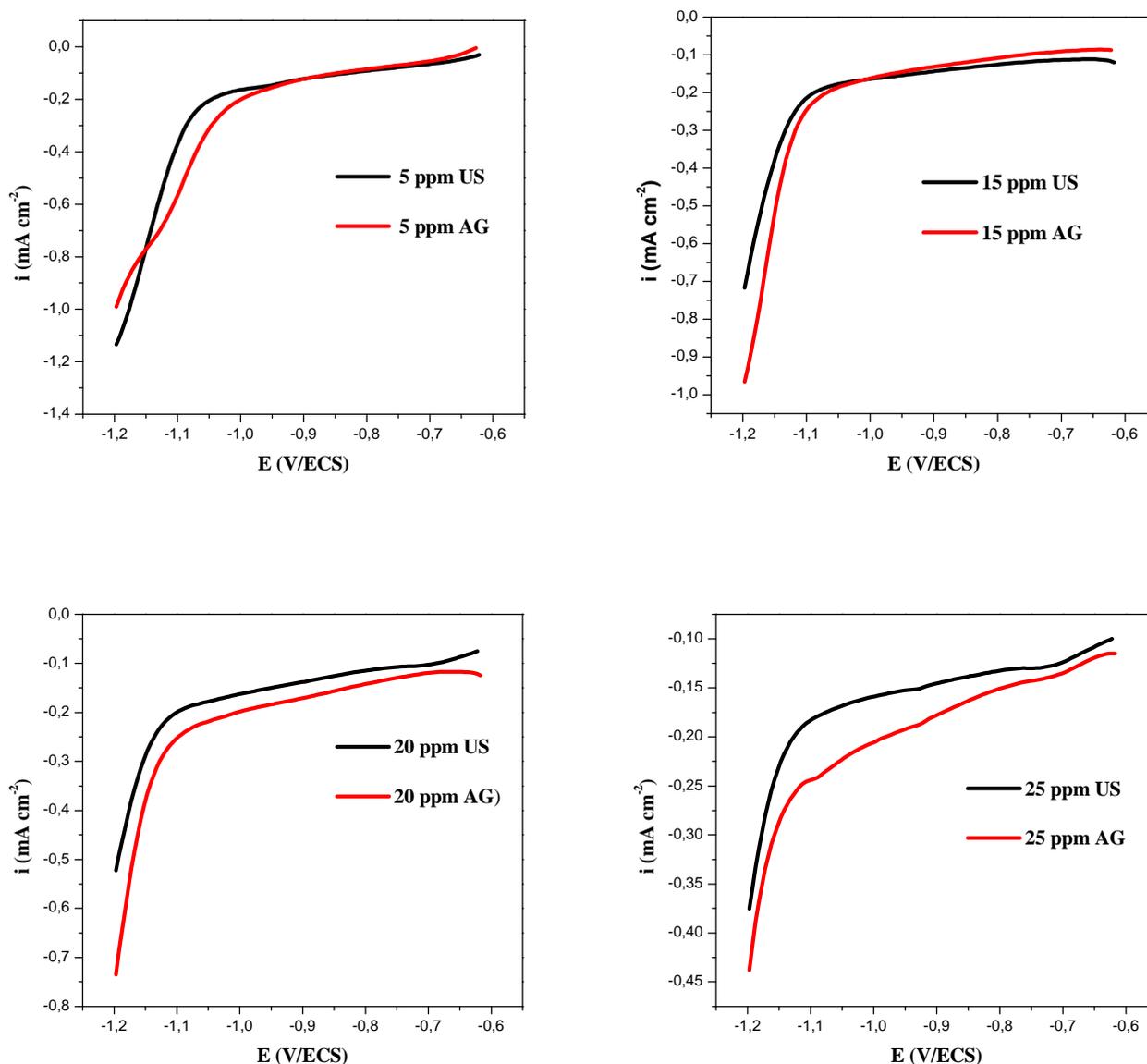


Figure IV.4 : Comparaison des courbes de polarisation cathodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

D'après les tracés, on constate que le terpolymère obtenu sous ultrason présente un effet inhibiteur légèrement meilleur que le terpolymère obtenu avec agitation.

- Domaine anodique

La figure IV.5 présente les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations pour les deux méthodes de synthèse.

Le constat tiré de cette analyse est la diminution significative des densités de courant anodique en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui s'explique aussi par l'adsorption de l'inhibiteur qui limite la réaction d'oxydation du métal.

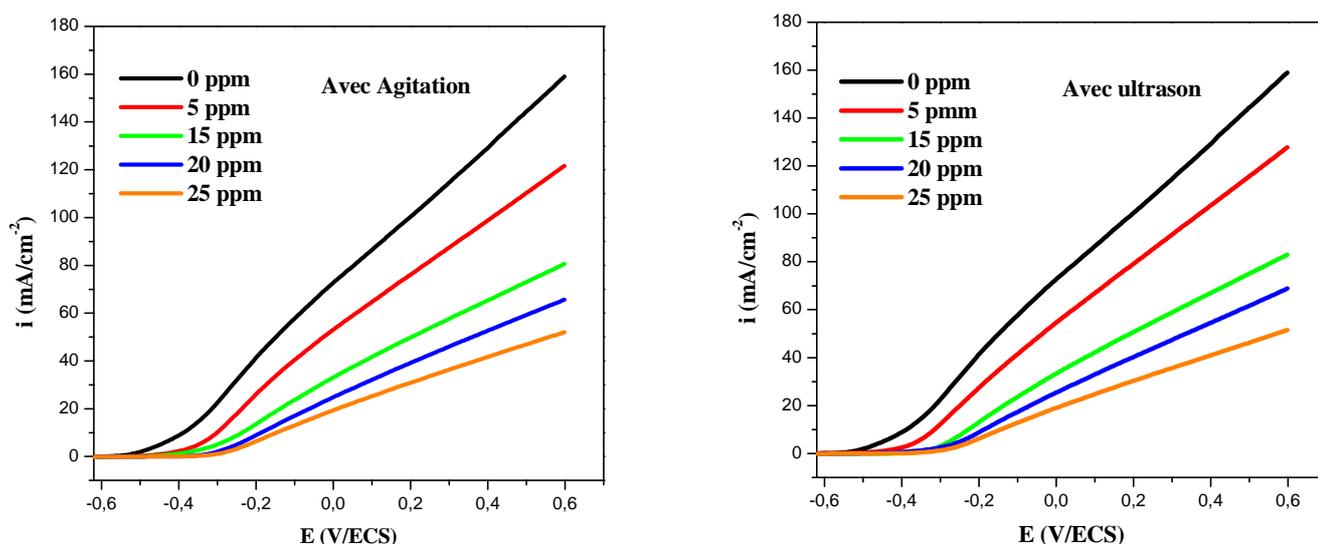


Figure IV.5 : Courbes de polarisation anodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $v_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Pour montrer qui est le terpolymère ayant l'effet inhibiteur anodique meilleur, nous avons tracé les courbes cathodiques pour chacune des concentrations relatives à chaque méthode de synthèse, les tracés sont représentés dans les figures suivantes :

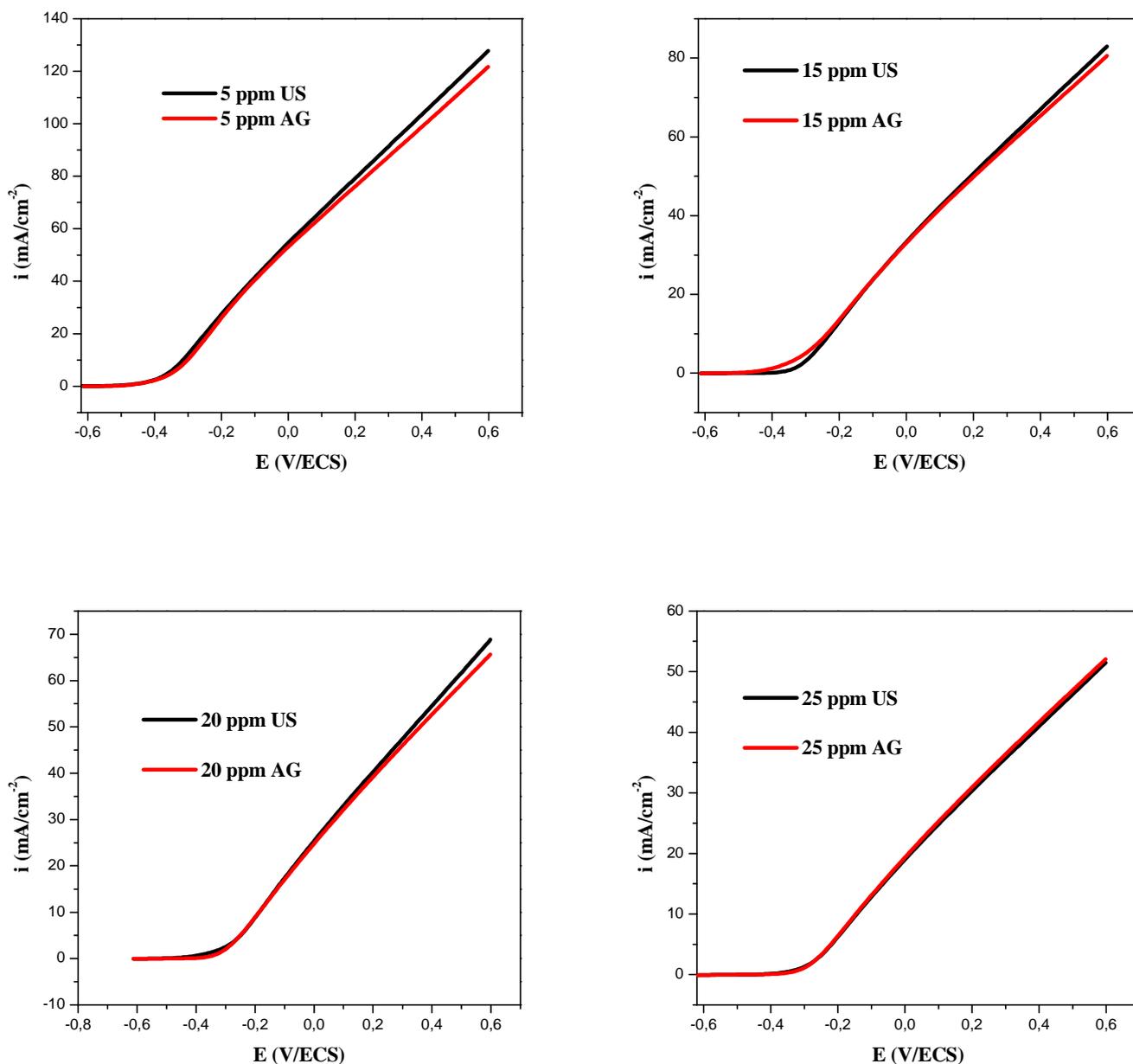


Figure IV.6: Comparaison des courbes de polarisation anodique de l'acier dès immersion dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $V_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Les comparaisons entre les différentes concentrations des deux terpolymères montrent qu'ils ont pratiquement le même effet inhibiteur anodique.

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur, par conséquent, l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance anodique [104-106].

Afin d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans ce milieu, en absence et en présence de l'inhibiteur, les tracés de Tafel et les résultats cinétiques obtenus sont représentés ci-dessous.

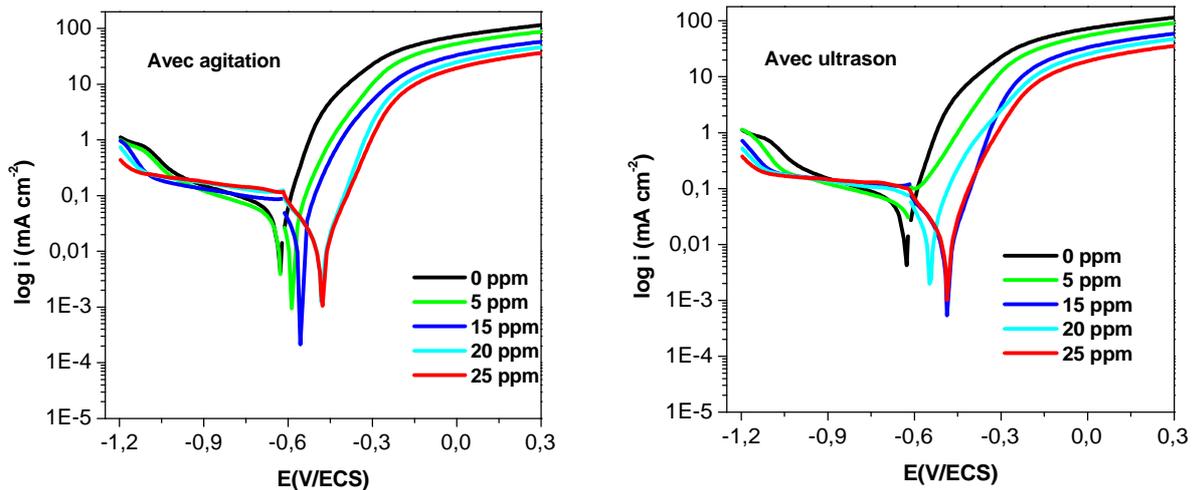


Figure IV.7 : Courbes de Tafel relatives à l'acier

dès immersion dans le NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur obtenu avec agitation et sous ultrason. $v_b = 1 \text{ mV/s}$ et $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

L'exploitation des courbes de polarisation précédentes, à travers les extrapolations des parties linéaires des droites de Tafel, a permis l'évaluation des potentiels de corrosion E_{corr} , les densités de courant de corrosion i_{corr} , les pentes cathodiques b_c et anodiques b_a , la résistance de polarisation (R_p) ainsi que le pourcentage d'efficacité d'inhibition ($\eta\%$).

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par l'application de la loi de Stern-Geary décrite comme suit :

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{IV.1})$$

Aussi, l'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) est calculée par le biais de la relation suivante :

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} * 100 \quad (IV.2)$$

Où : i_{corr}^{inh} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

Les différents résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. Paramètres de la corrosion de l'acier dès immersion dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenu avec agitation et sous ultrason, et calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

[inh] agitation (ppm)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)(Pente)	η (%)
0	-0,63	0,052	90	530	643,27	
5	-0,601	0,047	120	611	927	9,61
15	-0,573	0,034	110	247	995,4	34,23
20	-0,489	0,016	70	110	1101,2	67,66
25	-0,475	0,014	95	155	1778,3	72,30

[inh] ultrason (ppm)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)(Pente)	H (%)
0	-0,63	0,052	90	530	643,27	
5	-0,62	0,046	120	460	899	11,53
15	-0,49	0,030	100	290	1077	42,30
20	-0,54	0,012	70	120	1130	76,92
25	-0,47	0,010	60	140	1826	80,76

Nous remarquons pour le cas des deux polymères que le potentiel de corrosion se déplace anodiquement (valeur plus noble) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente (principalement pour la concentration optimum de 20 et 25 ppm) et cet anoblissement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [104-106]. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps.

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, cela est surtout significatif pour les concentrations de 20 et 25 ppm où les taux d'inhibition sont respectivement 76,92 et 80,76%.

Comme nous constatons que l'inhibiteur synthétisé sous ultrason est plus efficace que celui synthétisé avec agitation.

IV.3. Mesures d'impédances dès immersion

Afin d'appuyer l'étude voltampérométrique réalisée pour l'étude de corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3% dès immersion, sans et avec différentes concentrations en inhibiteur, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique au potentiel d'abandon en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV sur un domaine de fréquences allant de 100 KHz à 10 mHz.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenu au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur sont représentées dans la figure IV.8 :

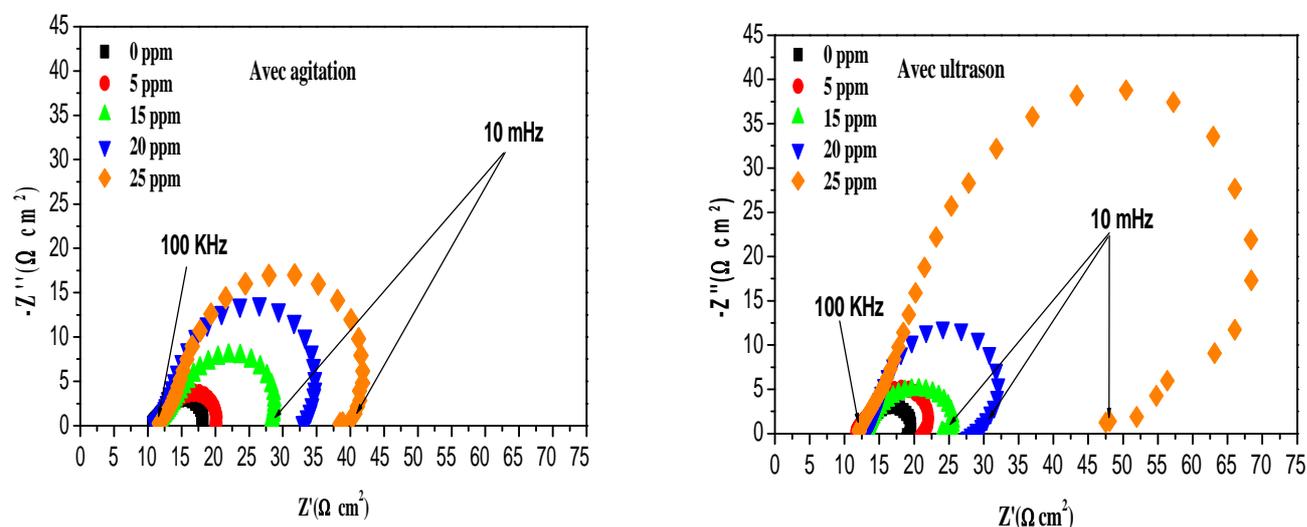


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Nyquist pour différentes concentrations en inhibiteur dans le NaCl 3% dès immersion obtenu avec agitation et avec ultrason. $w = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

L'analyse des diagrammes d'impédance obtenus avec différents teneurs du bain en inhibiteur, montre l'apparition de boucles capacitives assez bien définies, révélant ainsi les variations de la résistance de transfert qui augmente en fonction de la concentration en inhibiteur, signe d'une diminution du

processus faradique ce qui est en accord avec l'effet inhibiteur exercé par le terpolymère synthétisé par les deux méthodes.

$$\eta (\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} 100 \quad (IV.3)$$

Où R_t , R_t^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier dès immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV.2.

Les différents paramètres relatifs aux diagrammes d'impédance électrochimique sont rapportés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres de la corrosion de l'acier dès immersion, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur obtenu avec agitation et avec ultrason. $w = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

[inh] (ppm)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
0	18	/
5	20,17	10,75
15	28,27	36,32
20	33,11	45,63
25	42,42	57,56

[inh]Ultrason (ppm)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
0	19	/
5	22	13,64
15	25	24,00
20	34	44,11
25	74	74,32

On remarque que pour une concentration plus importante (25 ppm) en inhibiteur à base de terpolymère obtenu avec ultrason le rendement est meilleur par rapport à la synthèse avec agitation. Le tracé d'impédance ci-dessous illustre parfaitement cette différence.

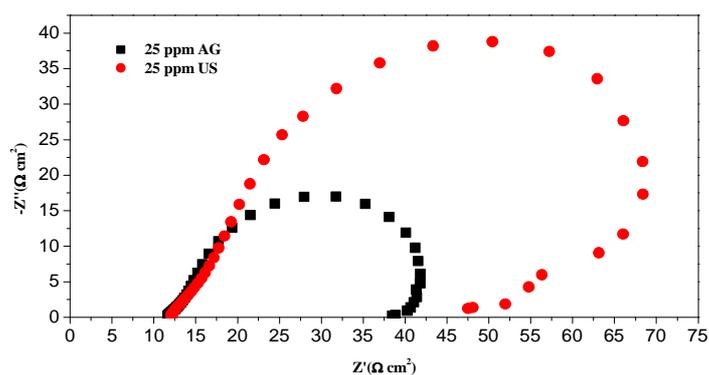


Figure IV.9 : Comparaison Diagrammes d'impédance de Nyquist pour une concentration de 25 ppm en inhibiteur dans le NaCl 3% dès immersion obtenu avec agitation et avec ultrason. $\omega = 0 \text{ tr.mn}^{-1}$

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons mis au point la synthèse chimique d'un terpolymère poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) (noté (PA-co-POA-co-POT)) en milieu aqueux d'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant fort (persulfate d'ammonium) sous deux effets mécanique différents à savoir l'agitation et l'ultrason. Ces deux terpolymères sont principalement solubles dans le diméthylformamide (DMF), du diméthylsulfoxyde (DMSO) et peu soluble dans l'acétonitrile, l'acétone et l'éthanol. Par contre, les homopolymères (Polyaniline, polyorthoanisidine et le polyorthotoluidine) sont peu solubles dans ces différents milieux.

Le but de leur synthèse est la comparaison de leur effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.

L'utilisation des différentes techniques d'analyse et de caractérisation, à savoir la spectroscopie IR, UV-Visible, la diffraction des rayons X et la thermogravimétrie (ATG/DTG) ont confirmé la synthèse, par les deux méthodes, de terpolymères poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) qui présente une structure amorphe, avec une composition chimique différente de celle des homopolymères, nous avons constaté que l'ultrason permet d'avoir des polymères d'une structure plus définis.

L'étude de solubilité de ces terpolymères dans le DMF par turbidimétrie a montré que le terpolymère obtenu par ultrason présente une meilleure solubilité que celui obtenu par agitation, avec un seuil de solubilité estimé à 70 ppm > 60 ppm (Agitation). La concentration de 60 ppm a été prise afin de préparer la solution mère pour la réalisation des différentes études.

L'étude de l'effet inhibiteur par le suivi du potentiel d'abandon de l'acier en fonction du temps d'immersion a révélé que l'ajout de l'inhibiteur fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives ce qui indique le ralentissement de la réaction anodique d'oxydation de l'acier.

L'étude voltampérométrique a montré qu'en présence du terpolymère comme inhibiteur dans le milieu corrosif est caractérisée par le ralentissement de la vitesse des réactions de dissolution anodique et de réduction de l'oxygène dissout. Ceci traduit l'action mixte de l'inhibiteur. Comme il a été constaté que le terpolymère obtenu avec ultrason reste toujours

plus inhibiteur que celui obtenu avec agitation. Un taux d'inhibition avoisinant 80% a été obtenu pour la concentration optimale de 25 ppm.

Les mesures par impédance électrochimique ont révélé que la résistance de transfère de charge augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur à base de terpolymère conducteur et cela jusqu'à la concentration optimale. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice du terpolymère due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier.

L'identification de terpolymère pourrait être complétée par d'autres techniques plus pointues telles que la RMN, la spectroscopie de masse, la CPG-SM, etc.

En termes de perspectives, la poursuite de ce travail de recherche peut être envisagé, à notre sens, selon :

- Approfondir cette étude par la mise en évidence de même terpolymère par voie électrochimique afin de vérifier l'effet de la procédure de synthèse sur l'efficacité d'inhibition et varier les milieux corrosifs.
- Optimisation de paramètres de synthèse chimique afin d'obtenir le terpolymère le plus adapté en matière de structure, de solubilité et de performances inhibitrices.
- Tester ce polymère dans l'inhibition de l'entartrage, dans les processus de cémentation des métaux, dans les dépôts électrolytiques des métaux en général, et comme capteurs et piles électrochimiques.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **M. Aalloua-Nazef** : « Introduction des polymères conducteurs dans la lutte contre la corrosion saline des installations pétrolières et gazières de surface » Revue de l'Algerian Petroleum Institute, Volume 3, N°2, Juillet 2009.
- [2] **S. Bouchareb** : « Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines » ; mémoire de magister de l'université Mentouri Constantine (2012)
- [3] **C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid**, Phys. Rev. Lett; 39 (1977) 1098.
- [4] **A. J. Heeger**, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2591.
- [5] **A. G. MacDiarmid**, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2581.
- [6] **H. Shirakawa**, Angew. Chem. Int. Ed; 40 (2001) 2574.
- [7] **J. R. Reynolds and A. J. Epstein**, Adv. Mater; 12 (2000) 1565.
- [8] **N. Hall, J. Chem, Soc. Chem. Commun**; 7 (2003) 803.
- [9] **S. Mokrane**; « études électrochimique d'une électrode de polypyrrole (PPy), modifiée avec Ge et Au en milieu nitrate. Analyse de son comportement vis-à-vis de la réduction de proton et de l'oxygène » Mémoire de Magister, université Abderrahmane MIRA, Bejaïa (2000).
- [10] **D. Oukil** ; « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et de polyorthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion »; Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2002).
- [11] **R. Aitout**; « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (Polyorthométhoxyaniline (POMA) et Polypyrrole (Ppy)) » ; Thèse de Doctorat, Université A. Mira, Bejaia (2006).
- [12] **H. Arkoub** ; « Synthèse et étude des polymères conducteurs : PANI, POMA et SPANI »; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2006).
- [13] **A. Benchikh** ; « Synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly (aniline-co-orthotoluidine) : Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone »; Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2007).
- [14] **N. Brinis** : « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier: Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisants »; mémoire de Magister, université A. MIRA, Bejaïa (2009).

Références bibliographiques

- [15] **S. Belkacemi** ; « Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère poly (aniline-co-orthométhoxyaniline-co-orthotoluidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3% » ; Mémoire de Magister, université A. MIRA, béjaia, juin 2012.
- [16] **P. Arnaud**, cours de chimie organique ,15^{ème} Edition dunod, 1990.
- [17] **J. Besson et J. Guillon**; «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. Paris (1975).
- [18] **P. Delahay**; J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1953.
- [19] **R. Nicholson, I. Schain**; J. Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [20] **R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill**, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [21] **M. Chavanne, G.J. Beaudoin, A.Jullien**, Chimie Organique expérimentale, Edition Modulo belin.
- [22] **Yue-Peng Cai, Cheng-Yong SU, A. Wuxu, Bei-Sheng Kang, YE- Xiang Tong, Han-Quin Liu et Sun Jie**, Polyhedron, 20 (2001) 657-662.
- [23] **H. Benamrani** : «Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques» ; thèse de doctorat de l'université Ferhat abbas setif, juin (2012).
- [24] **S. Etienne et L. David**, Introduction à la physique des polymères, Paris, (2002).
- [25] **H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly**, Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (2001).
- [26] **L. Lamiri** : « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) » ; Mémoire de magister de l'université Ferhat abbas setif, juin (2011).
- [27] **U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier**, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [28] **Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda**, J. Polym. Sci, 13, 1943 (1975).
- [29] **Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda**, J. Polym. Chem, Ed. 12, 11 (1974).
- [30] **J. H. Edwards, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva**, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [31] **Z Adamcova . et Dempirova L.**, Film-Forming Electropolymerization Prog.Org. Coat. (1989); 16 - pp. 295-320.
- [32] **C., Oudet**, Polymère : Structure et Propriétés, Ed. Masson, Paris, 1993, pp. 206- 208

Références bibliographiques

- [33] **J. Planes**, Composites à base de polymères conducteurs électroniques: Transport, Microstructures, propriétés mécaniques, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1. (2000).
- [34] **T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds**, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed M. Debber; (1998) 29.
- [35] **D. Aurbach, Y. Mlik, A. Meitay, P. Dan**, J. Electroanal. Chem; 282 (1990) 73.
- [36] **V. R. Koch**, J. Electroanal. Chem; 126 (1979) 181.
- [37] **S. Subarao, D. H. Shen, Dawson, F. Deligiannis, Traszekwicz, G. Halpert, J. Power Sources**; 22 (1988) 22.
- [38] **D. J. Srite, N. F. De Rooij, M. Koudelka**.Sensors and Actuators; 13 (1993) 61.
- [39] **W. K. Lu, S, R. L. Elsenbaumer, M. Angelopoulos**, Handbook of conducting polymers, T. A. Skotheim (ed), M. Dekker, Inc, New York; (1998) 881-930.
- [40] **G.Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger**, J. Appl. Phys; 93 (2003) 6137.
- [41] **M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al.**, Advanced Materials; 15 (2003) 917.
- [42] **A. Babel and S. A. Jenekhe**, J. Phys Chem B; 107 (2003) 1749.
- [43] **C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaró**, IBM Journal of Research and Development; 45 (2001) 1.
- [44] **A. G. Manoj and K. S. Narayan**, Opt. Mater; 21 (2002) 417.
- [45] **M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A.**
- [46] **T. Taka**, Synth Met; 41-43 (1991) 1177.
- [47] **J. Joo and A. J. Epstein**, Appl Phys Lett; 65 (1994) 2278.
- [48] **F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian**, Synth Met; 79 (1996) 229.
- [49] **Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya**, Synth Met; 102 (1999)973.
- [50] **Philip A. Schweitzer**; « Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods » (2010) by Taylor and Francis Group, LLC.
- [51] **H.Herbert. R. Uhlig, R. Winston Revie**; « Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering » 4th ed. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey (2008).
- [52] **K.E.Heusler, D. Landolt and S. Trasatti**. Electrochemical corrosion nomenclature. Pure Appl. Chem., 61, 19-22,1989.
- [53] **Bensaada S., Bouziane M.T., Mohammedi F., Zergui B., Bouras A.**« effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 ET $ZnCl_2+Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant $NaCl$ ». J.larhyss, n° 14, 2013, p.49-60.

Références bibliographiques

- [54] **Uhling H.H. (1973). Triadis D., Stern M. (1955).** J. Electrochem. Soc. 102, p.59.
- [55] **Nathan C.C.** Corrosion inhibitors, Nace Publ., (1973).p.34.
- [56] **Cafferty M.C.** J. Electrochem.Soc., 126 (3),(1979) p.385.
- [57] **Ahmed Ait Aghzzaf ;** « Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux » thèse de doctorat de l'université de Lorraine, Nancy, juin 2014.
- [58] **S. Audisio, H. Mazzile ;** « Les revêtements métalliques et couches de conversion en corrosion et protection des métaux », Paris, CNRS, (1981).
- [59] H.E.Waldrip, Corrosion 4 (1948) 61.
- [60] **E. Hamner Norman,** Scope and importance of inhibitor technology. In : Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [61] **C.L. C. Fiaud, N. Pébère,** Corrosion et anticorrosion, (2002).
- [62] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, (1965) 79.
- [63] **P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand,** Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochim.Acta 51 (2005) 1076-1084.
- [64] **K. Aramaki,** Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl, Corros.Sci 43 (2001) 2201-2215.
- [65] **I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii,** Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, Corros.Sci 45 (2003) 777-788.
- [66] **T. Prosek, D. Thierry, C. Taxen, J. Maixner,** Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, Corros.Sci 49 (2007) 2676-2693.
- [67] **D. Landolt,** Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques etUniversitaires Romandes, Lausanne, (1997).

Références bibliographiques

- [68] **A. Et Taouil** : « Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs » ; thèse de doctorat de l'Université de Franche-Comté, France (2011).
- [69] **Suslick K.S., Didenko Y., Fang M.M., Hyeon T., Kolbeck K.J., McNamara W.B., Mdeleleni M.M., Wong M.**, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 1999, 357, 335-353.
- [70] **Mason T.J., Lorimer J.P.**, Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Chichester, UK: Ellis Horwood, 1988.
- [71] **Suslick, K.S.**, Sonochemistry and Sonoluminescence, In Meyers R.A. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Edition Academic Press, 2001, 17, 363-376.
- [72] **Pétrier C, Gondrexon N., Boldo P.**, Ultrasons et Sonochimie, Techniques de l'Ingénieur, Ref. AF 6310, 2008.
- [73] **D. Kumar** ; Eur. Polym. J. vol 35 (1999) 1919.
- [74] **C. Jeyaprabha, S. Sathyanna, K. L. N. Phani, G. Ventakachari** ; J. Electroanal. Chem Vol.585 (2005) 250.
- [75] **Francis Rouessac. Annick Rouessac** ; « analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes » Dunod, Paris, (2004).
- [76] **Michael. E. Brown**; « Introduction to thermal analysis: techniques and applications » second edition, Kluwer Academic Publisher (2001).
- [77] **JJ. Rousseau, A. Gibaud** ; « *cristallographie géométrique et radiocristallographie* » Dunod, Paris, 2007.
- [78] **H. Shirakawa. E. J. Louis. A. MacDiarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger**; J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1977) 578.
- [79] **Y. A. Udum, K Pekmez, A. Yıldız**; European Polymer Journal 41 (2005) 1136.

Références bibliographiques

- [80] **M. Rehan, AD. Schlüter, G. Wegner, WJ. Feast;** «Soluble poly(para-phenylene)s. 1. Extension of the Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains». *Polymer* 30(6) (1989) 1054.
- [81] **C. Erbil, A. Sezai Sarac;** *Europ.Polym.J* 38 (2002) 1305.
- [82] **V. Tantayakom, T. Sreethawong, H. Scott Fogler, F.F. de Moraes, S. Chavadej;***J. Coll. Inter. Sci.*, 284 (2005) 57–65.
- [83] **C. Li Pi. Shan, A. Willem. Groot, G. Lonnie. Hazlitt, D. Gillespie;** *Polymer* 46 (2005) 11755.
- [84] **HANNA instruments;** Manuel d'utilisation (2003).
- [85] **W.M. de Azevedo, A.J.H. de Oliveira Luna, E.F.V.B.N. Silva, R.O. Silva,** The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution
- [86] **W.T. Richard, A.L. Loomis,** *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3086.
- [87] **J.Y. Kwon, E.Y. Kim, H.D. Kim,** *Macromol. Res.* 12 (3) (2004) 303.
- [88] **J.Z. Wang, Y. Hu, L. Song,** *Solid State Ionics* 167 (3–4) (2004) 425.
- [89] **J.Z. Wang, Y. Hu, Y. Tang,** *Mater. Res. Bull.* 38 (8) (2003) 1301.
- [90] **M. Atobe, A.N. Chowdhury, T. Fuchigami, T. Nonaka,** *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003)77.
- [91] **S.T. Lim, H.J. Choi, M.S. Jhon,** *J. Ind. Eng. Chem.* 9 (1) (2003) 51.
- [92] **H.S. Xia, Q. Wang,** *Chem. Mater.* 14 (5) (2002) 2158.
- [93] **H.S. Xia, Q. Wang,** *J. Nanopart.Res.* 3 (5–6) (2001) 401.
- [94] **R.V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, J. Mater.** *Chem.* 11 (4) (2001)1209
- [95] **A. J. Milton and A. P. Monkman ;** *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 26 (1993) 1468.
- [96] **P. Savitha, D.N. Sathyanarayana;** *Synt. Met.*, 145 (2004) 113.
- [97] **Suleyman Yalcınkaya, Tunc Tuken, Birgul Yazici, Mehmet Erbil;** *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 236.
- [98] **Yasemin Arslan Udum, Kadir Pekmez, Attila Yildiz;** *J. Europ polym.*, 41 (2005) 1136.

Références bibliographiques

- [99] **P.A. Savale, D.J.Shirale, K.Datta, P.Ghosh, M.Shiral;** Int.J.Electrochem.Scie, 2 (2007) 595-606
- [100] **F. Karoun.** « Étude du comportement de la Polyaniline exposée aux gaz polluants»; mémoire de Magister de l'université Ferhat Abbas, Sétif, (2014).
- [101] **A. Naseer, A.G. MacDiarmid;** Synt. Met., 78 (1996) 103-110.
- [102] **M.Duprat, N. Bui, F. Dabosi.** J. Appl. Electrochem. 8, (1978) 455.
- [103] **A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, B. Saidani;** Desalination 249 (2009) 466.
- [104] **B. Assouli,** thèse de Doctorat de l'institut national de sciences appliquées de Lyon (2005)
- [105] **Z. Ait Chikh, D. Chebabe, A. Dermaj, N.Hajjati, A. Srhiri, M. F. Montemore, M. G. S. Ferreira, A. C. Bastos ;** Corr Sci, 47 (2007) 447.
- [106] **R. Naryan ;** « Introduction to metallic corrosion and its prevention » IBH publishing Co. Oxford (1983).

Résumé

La découverte des polymères conducteurs dès les années 70 a fait exploser des recherches à caractère fondamental ce qui a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux dont la lutte contre la corrosion a connu un nouvel élan.

Dans ce travail, nous avons mis au point la synthèse chimique d'un terpolymère conducteur soluble poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) (noté (PA-co-POA-co-POT)) en milieu aqueux d'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant fort (persulfate d'ammonium) sous deux effets mécaniques différents à savoir l'agitation et l'ultrason.

Ces deux terpolymères ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse ce qui nous a permis de les identifier et connaître leur propres caractéristiques.

Afin de mettre en valeur ces deux terpolymères conducteurs et comparer leur efficacité inhibitrice, une application comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3% a été réalisée.

Mots-clés : polymères conducteurs, terpolymère, inhibiteur de corrosion, corrosion de l'acier, agitation, ultrason.

Abstract

The discovery of conducting polymers since 1970s made the research of fundamental nature exploded, what increased the field of application of these materials which struggle against the corrosion that considerably witnessed a new impetus.

In this work, we have chemically synthesized the soluble conducting terpolymer poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) (noted (PA-co-POA-co-POT)) in aqueous solution of hydrochloric acid in the presence of a strong oxidizer (ammonium persulfate), in two different mechanical effects namely agitation and ultrasound.

These terpolymers have been characterized by different techniques of analysis in view to identify it and know its own characteristics.

In order to highlight this conducting terpolymer and compare their inhibitory effectiveness, an application as corrosion inhibitor of steel in the 3% NaCl medium has been achieved.

Keywords: conducting polymers, terpolypmer, corrosion inhibitor, steel corrosion, agitation, and ultrasound.