

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie



MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Physico-chimie des milieux dispersés PCMDF

Présenté par : OUARI Amina

THEME

**Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de
MnO₂ et son influence sur les propriétés des
nanocomposites de PSU/ MnO₂**

Soutenu Publiquement devant le jury :

R. BELAL	Professeur	Université de Blida 1	Président
A. OURADI	Maitre de Conférences	Université de Blida 1	Examineur
S. HAMMANI	Maitre de Conférences	Université de Blida 1	Encadreur

BLIDA, Octobre 2016.

Résumés



Résumé

Les nanomatériaux constituent un domaine de recherche en plein développement, soutenu par une avancée considérable des outils de synthèse et de caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique. Ces dernières décennies, un intérêt grandissant a été porté sur ces nouveaux matériaux tant sur le plan fondamental que sur le plan industriel. En effet, la réduction de la taille d'un matériau à une échelle nanométrique peut conduire à des changements considérables de ses propriétés physico-chimiques, très différentes de celles du matériau massif.

L'objectif de ce travail était d'élaborer des nanocomposite à base de PSU /MnO₂ sachant bien que n'ont jamais été élaboré auparavant. Le travail a été divisé en deux parties. La première consiste à l'élaboration des nano particules de dioxydes de manganèse, pour cela nous avons adopté une nouvelle voie de synthèse en solution. La poudre synthétisé a été analysé par FTIR et DRX afin de déterminer groupements fonctionnelles et la taille des cristaux de matériaux synthétisé. Les résultats de DRX ont montré que la taille des cristaux est comprise entre 25-30 nm, par ailleurs l'analyse par FTIR a démontré que le matériau présente une fréquence vibrationnelle caractéristique de Mn-O confirmant ainsi la formation de dioxyde de manganèse. La deuxième partie de ce travail consiste à la dispersion des nanoparticule de MnO₂ dans le polymère en solution dont le but de lui confier des propriétés semi-conductrices. La morphologie et la dispersion des nanoparticules a été identifier par MEB, par ailleurs la conductivité des nanocomposite PSU/MnO₂ a été identifié par un micro ohmmètre à quatre pointe. Les résultats ont confirmé que les nanocomposite sont bien conductrice pour les pourcentages de 30% à 50% de MnO₂ avec une conductivité égale à $0.380 M\Omega^{-1}$, $0.036 K\Omega^{-1}$.

Mots-clés : nanocomposite, nanoparticule, dioxyde de manganèse, polysulfone.

ملخص

يعتبر مجال المركبات النانومترية مجالاً للبحث العلمي في إطار التوسع والازدهار يعتمد بالدرجة الأولى على تقنيات و وسائل جد متطورة ذات كفاءة عالية قادرة على تحديد خصائص هذه المركبات من حجم إلى صيغة كيميائية وحتى تركيبها المبلورة والذي لا يعتبر بالمر الهين اعتباراً ان وحدة القياس هي النانوميتر. ان صغر حجم هذه المركبات النانومترية يمنحها ويحولها خصائص فيزيوكيميائية جد مهمة مختلفة عن المركبات ذوي الحجم الطبيعي. إن الهدف من هذا العمل هو إعداد مركب نانومتري مكون من البولي سلفون والجسيمات النانومترية لثاني أكسيد المنغنيز. علماً انه لم يتم دراسة هذا المركب من قبل. لقد قمنا بتقسيم العمل إلى قسمين حيث تطرقنا في القسم الأول إلى كيفية إعداد الجسيمات النانومترية لثاني أكسيد المنغنيز كما أننا قمنا بتحليلها عن طريق انعكاسات أشعة اكس حيث أظهرت النتائج أن حجم هذه الجسيمات يتراوح بين 25 إلى 30 نانوميتر. كما أظهرت من جهة أخرى التحاليل عن طريق الأشعة تحت الحمراء ظهور ذبذبات تنسب إلى الرابطة الكيميائية اللتي تمثل ثاني أكسيد المنغنيز مؤكدة تكون المركب المطلوب. القسم الثاني من هذا العمل يشمل سكب هذه الجسيمات في البوليمر بهدف إرجاعه ناقلاً للكهرباء قمنا بدراسة مورفولوجيا هذه الجسيمات المحتواة في البوليمر عن طريق مجهر المسح الإلكتروني كما انه تم التحقيق في ناقلية هذا المركب بواسطة الميكرو اوم متر وكانت النتيجة كتالي $0.036 K\Omega^{-1}$ و $0.380 M\Omega^{-1}$ بالنسبة للمركبات ذات النسب المئوية %30 و %50

الكلمات المفتاحية: المركبات النانومترية, ثاني أكسيد المنغنيز, الجسيمات النانومترية

Abstract

Nanomateriales represent a research subject in full development, supported by a considerable advance synthesis tools and materials characterization at the nanoscale. In recent decades, a growing interest has been focused on these new materials in both industrial and fundamental level indeed, the reduction in the size of a material at the nanoscale can lead to considerable changes in its physical and chemical properties which are very different from those of the bulk material.

The purpose of this work was to develop a nanocomposite based on PSU / MnO₂ knowing well that they had never been previously developed. The work was divided into two parts the first part consists the elaboration of manganese dioxide nanoparticles using novel solution route. The synthesized powder was analyzed by XRD and FTIR in order to determinate the crystal size and the functional groups of the synthesized materials. The results of XRD shows that the crystal size is between 25-30 nm, otherwise the FTIR analysis shows that The material exhibits Mn–O vibrational frequencies, confirming the formation of manganese dioxide. The second part of this work consist the dispersion of manganese dioxide nanoparticles in the polymer solution in order to make it conductive, the morphology and the dispersion of manganese dioxide nanoparticles in the polymer was determined by SEM. In the other hand the conductivity of nanocomposites were determined by micro ohm meter and the results confirmed that the nanocomposite are conducting well from a percentage of 30% to 50% of MnO₂ with a conductivity equal to $0.380 M\Omega^{-1}$ and $0.036 K\Omega^{-1}$.

Keywords: nanocomposite, nanoparticules, manganèse dioxide, Polysulfone.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui par leur aides, leurs conseils, leurs support inconditionnel, leur amitié ou leur affection m'ont encouragé à aller jusqu'au bout. Que toutes ces personnes trouvent ici l'exception de ma vive reconnaissance.

Ce travail a été réalisé successivement au Laboratoire de chimie organique à l'université de SAAD DAHLAB BLIDA Département chimie, Faculté des Science.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur **S.HAMMANI** pour m'avoir confié ce sujet et dirigé ces travaux, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses conseils précieux, son apport scientifique et la confiance totale qu'il m'a accordée durant ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement **R.BELAL** Professeur à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

Je remercie également monsieur **A.OURADI** maître de conférences à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à présenter mes sincères remerciements à tous les collègues du laboratoire, le personnel administratif, technique, pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail

Dédicaces

A mes très chère parents qui m'ont toujours soutenus et encourager

Merci pour votre patience, votre amour et vos sacrifices

Merci papa, merci maman,

Un grand merci pour

Mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers...

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces.....	
Résumés	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des notations	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique sur les oxydes de Manganèse

1. Introduction	3
1. 1. Définitions	3
1.1.1. Nanosciences	3
1.1.2. Nanotechnologies.....	3
1.1.3. Nanomatériaux	3
1.1.4. Nano-composites	4
1.1.5. Nanoparticules.....	4
1.1.6. Nanotube ξ	4
1.1.7. Nanocouche ξ	4
1.2. Différent type de nano matériaux	4
1.2.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés	4
1.2.2. Matériaux nano-structurés en surface	5
1.2.3. Matériaux nano-structurés en volume	5
1.3. Généralité et utilisation actuelle de l'oxyde de manganèse	5
1.3.1. La famille des oxyhydroxyde et des oxydes de manganèse	7
1.3.2. Structure cristallin	7
1.3.2.1. Les structures types tunnel	7

2.5.	Les différents types de composites nanoparticules/polymère	28
2.5.1.	Microcomposite	28
2.5.2.	Nanocomposite intercalé	28
2.5.3.	Nanocomposite exfolié	28
2.6.	Conclusion.....	30

Chapitre 3 : Méthodes et techniques expérimentales

3.1.	Introduction	31
3.2.	Produits utilisés	31
3.3.	Mode opératoire	32
3.4.	Les techniques expérimentales.....	33
3.4.1.	Spectroscopie infrarouge FTIR	34
3.4.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	34
3.4.2.1.	Principe de la méthode	34
3.4.2.2.	Conditions de travail.....	35
3.4.3.	Microscope électronique a balayage (MEB)	35
3.4.3.1.	Principe de la méthode	36
3.4.3.2.	Avantages et inconvénients du MEB.....	37
3.4.4.	Micro-ohmmètre à quatre points	38

Chapitre4 : Résultats et discussions

4.1.	Introduction.....	39
4.2.	Analyse structurale des nanoparticules.....	39
4.3.	Etude spectroscopie infrarouge a transforme de Fourier (FTIR) ...	42
4.4.	Etude par microscope électronique à balayage (MEB)	45
4.5.	Etudes par micromètre à quatre points	47
4.6.	Conclusion.....	48
5	conclusion générale	49

Liste des illustrations

Liste des Figures

Figure 1.1 : Divers types de nanomatériaux [4,5]	5
Figure 1.2: Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe c (001) et (b) simple chaîne d'octaèdre [MnO ₆] parallèle à l'axe c [8,13]	8
Figure 1.3: Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3)[8,14]	9
Figure 1.4: Structure de la hollandite et de sa série iso-structurale en tunnel de section (2x2) [1,14]	10
Figure 1.5 : Structure de la ramsdelite en tunnel de section 2x1[8,15,16]	11
Figure 1.6: Structure de la nsutite en tunnel de section (1x1) et (1x2) [8,15,17]	11
Figure 1.7: Structure en tunnel du manganite [8,14] : Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes d'hydrogène [8]	12
Figure 1.8: Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001] [8,14].....	14
Figure 1.9: Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110] [8,14]...	14
Figure 1.10: Structure en couche de la birnessite [8,13,12,18]	15
Figure 1.11: Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur [19].....	16
Figure 1.12: Différents valeurs des bandes interdites des 3 types de MnO ₂ [20,21]	17
Figure 2.1 : Formation d'un polymère [22].	19
Figure 2.2 : Les principaux groupes des polymères [22].....	20
Figure 2.3 : Différent sollicitation mécaniques subit par un polymère [22]	22
Figure 2.4 : Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique [22]	23
Figure 2.6 : micro composites (1), nanocomposites intercalé (2), nanocomposites exfolié (3)[27].....	26
Figure 4.1 : Diffractogramme des rayons X de βMnO_2 avant calcination	35
Figure 4.2 : Diffractogramme des rayons X de βMnO_2 après calcination	37

Figure 4.3 : Spectre infrarouge de βMnO_2 39

Figure 4.4 : Spectre infrarouge de polysulfone 40

Figure 4.5 : Spectre infrarouge de polysulfone et polysulfone/ MnO_2 41

Figure 4.5 : Micrographe MEB du nanocomposites PUS/ MnO_2 chargé à 30% en poids, préparé par la méthode co-précipitation..... 42

Figure 4.6 : Les micrographies MEB de couple PUS/ $\beta\text{-MnO}_2$ à différents agrandissement. 43

Liste des Tableaux

Tableau 3.1 : Produits utilisés dans notre étude..... 27

Tableau 3.2 : Propriétés du polysulfone..... 28

Tableau 3.3 : Différents pourcentages de MnO_2 dans les nanocomposites préparés PUS/ MnO_2 29

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des différents pics et des hkl de βMnO_2 38

Tableau 4.2: Tableau récapitulatif des différentes résistivités et conductivité de deux films nanocomposites en fonction de la concentration des nanocharges et de l'épaisseur du film. 44

Liste des symbole

d : distance interréticulaire

E_C : énergie du bas de la bande de conduction

E_g : l'énergie à fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction

E_v : énergie du haut de la bande de valence

I : courant électrique

n : constante

R : résistance électrique

S : Surface normale au flux ou courant électrique

V : tension sur les électrodes de tension

ρ : Résistivité globale du matériau

λ : Longueur d'onde

θ : L'angle du faisceau incident

Liste des abréviations

FTIR : spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

MEB : microscope électronique a balayage

DRX : diffraction des rayons x

PUS : polysulfone

Mn : masse molaire moyenne en nombre

Mw : masse molaire moyenne en poids

FWHM : largeur à mi hauteur

Introduction générale

Au cours des trois dernières années la recherche dans le domaine des nanomatériaux a connu une augmentation très étonnante. Cette recherche représente un sujet d'un très grand intérêt au point de vue de la communauté scientifique et même publique. Le terme nanomatériaux signifie un matériaux dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, il existe deux grandes familles de nanomatériaux, les nano-objets (nanoparticules, nanofibres, nanofeuillets) et les matériaux nanostructurés (nanocomposites, matériaux nanoporeux, agrégats et agglomérats de nano-objets). Cette caractéristique dimensionnelle confère à ces matériaux des propriétés et des comportements particuliers, différents de ceux du matériau massif [1] nanomatériaux aujourd'hui

L'élaboration de ces nano-objets se divise en deux grandes familles : la synthèse par voie chimique (en solution) et la synthèse par voie physique (sous ultra-vide), le but étant d'obtenir une collection de nanoparticules homogènes en taille, morphologie et structure par une méthode simple et économique. Ce travail portera essentiellement sur la synthèse par voie chimique de nanoparticules de dioxydes de manganèse βMnO_2 en milieu aqueux. Notre manuscrit a été organisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous commencerons par une mise au point bibliographique sur les nanotechnologies qui constituent un champ de recherche et de développement important, reposant sur la capacité à manipuler la matière à l'échelle du milliardième de mètre soit 10^{-9}m . Nous allons voir aussi les différents variétés allotropique de dioxyde de manganèse qui ont des propriétés physico-chimique qui différents d'une structure à une autre ce qui les rend très intéressants et très employer dans différents domaines.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit, sera consacré à une étude bibliographique sur les polymères et leurs différentes propriétés. Nous avons insisté sur le polysulfone car il représente le matériau de base de notre travail. Ce chapitre inclut aussi les différents types de composites nano particules/polymère. L'étude bibliographique sur le polymère et les nanocharges montre l'intérêt de s'initier à

préparer un mélange de ce couple. En utilisant, le renfort MnO_2 sous forme nanométrique qui peuvent être plus efficace et améliore significativement les propriétés du polymère.

Dans le troisième chapitre nous donnerons une description des différentes techniques expérimentales, du matériels ainsi que les procédures et protocoles expérimentaux que nous avons utilisé pour l'élaboration des nanoparticules de dioxyde de manganèse Nous présenterons aussi les différentes techniques de caractérisation physicochimiques que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos échantillons telles que la spectroscopie (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayon x (DRX) , et le micro ohm mètre a quatre pointe .

Le quatrième chapitre est dédié à l'interprétation de L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude en fonction des paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des nanoparticules et nanocomposites de dioxydes de manganèse .Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale résumant les résultats essentiels que nous avons obtenus.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Sur les nanomatériaux et les

Oxydes de Manganèse

1. Introduction

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, la biologie [1,2]. Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité. Leur particularité est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques, par comparaison à celles du matériau massif.

1.1. Définitions générales

1.1.1. Nanosciences :

Les nanosciences étudient les propriétés des objets de taille inférieure à quelques centaines de nanomètres (nm). Elles s'intéressent à l'étude des phénomènes, la manipulation de la matière aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, où les propriétés (physico-chimiques) diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle [3].

1.1.2. Nanotechnologies :

Les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm). Les nanotechnologies se définissent aussi comme la préparation, la caractérisation, la manipulation et le contrôle d'atomes ou de petits groupes d'atomes ou de molécules en vue de construire de nouveaux matériaux dotés de nouvelles propriétés uniques[3].

1.1.3. Nanomatériaux :

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières à cause de sa structure nanométrique. Cette structure est habituellement issue de la nanotechnologie [3].

1.1.4. Nanocomposites :

Un nanocomposite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques [3].

1.1.5. Nanoparticules :

On parle de nanoparticules Lorsque les trois dimensions des particules sont dans l'ordre de nanomètre Ils comprennent les nanoparticules sphérique, les nano granulés et les nano cristaux [4,5].

1.1.6. Nanotubes :

On parle de nanotubes Lorsque on a deux dimension a l'échèle nanométrique et la troisième est plus grande formant ainsi une structure allongée, ils sont généralement nommé nanotubes, nano fibre ils comprennent les nanotubes de carbone CNTs les nanotubes de silice et de titanium etc [4,5].

1.1.7. Nanocouches :

Les particules caractérisé par une seule dimension a l'échelle nanométrique sont appelé nanocouches / nano feuillets Dans ce cas, la charge est présente sous la forme de feuilles de un à quelques nanomètres d'épaisseur à des centaines de milliers de nanomètres de longueurs, telles que les argiles (les phyllosilicates) etc [4,5].

1.2. Différents types de nano matériaux

Un nanomatériau est constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [1,2,3,6]

1.2.1. Matériaux nanochargés ou nanorenforcés

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nano-composites en sont un exemple [1,3]

1.2.2. Matériaux nano-structurés en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, etc.) [1,3,7]

1.2.3. Matériaux nano-structurés en volume

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif [4,5].

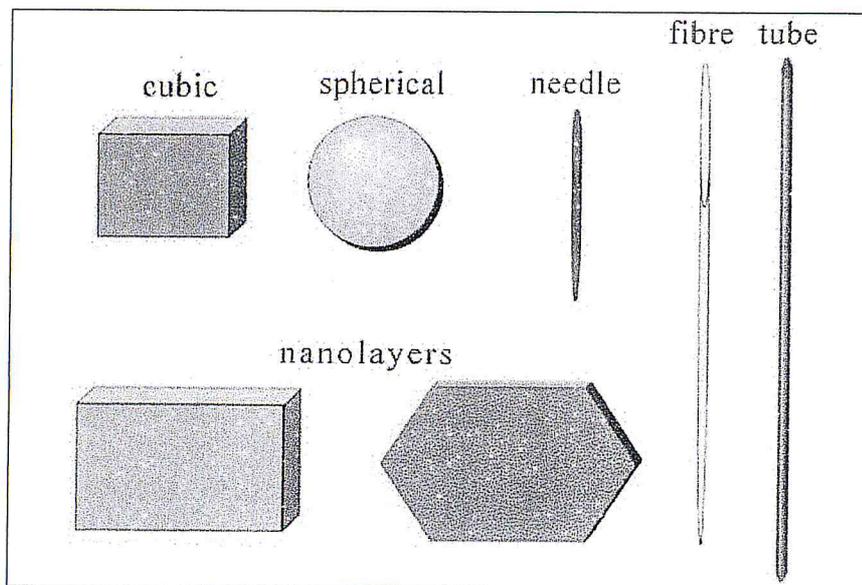


Figure 1.1 : divers types de nanomatériaux [4,5]

1.3. Généralité et utilisation actuelle de l'oxyde de manganèse

Le manganèse est le second métal de transition le plus abondant sur terre après le fer. Il est considéré comme un élément chimique réactif, présent majoritairement sous la forme ionique (Mn^{2+}) qui est très mobile ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent, mais les degrés pentavalent, hexavalent et heptavalent existent aussi). Les oxydes de manganèse sont considérés comme des composés stables, ce sont des minéraux noirs assez communs sur terre. La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12% il est présenté sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou oxyhydroxyde (pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite $MnOOH$, ...), sous forme de carbonate (rhodocrosite, $MnCO_3$) ou encore de silicate (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_{12}). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique. Les principaux pays producteurs et exportateurs de minerais de manganèse sont l'Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), la Chine, l'Ukraine, le Gabon (Moanda), l'Australie (Groote Eylandt) et le Brésil (Carajas, en Amazonie) et la France [8].

L'oxyde de manganèse est très employé de nos jours, il est le 4ème métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le zinc. Le principal secteur d'activité dans le monde est la sidérurgie (90%), puis vient la chimie (10%). Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie. Dans les piles alcalines, le dioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α ou γ , contenant du manganèse à l'état de valence III et IV, des groupements hydroxyles et de l'eau, il s'agit de phyllo-manganates. Le manganèse est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique.

Plusieurs études s'intéressent à l'oxyde de manganèse pour ses propriétés d'adsorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires [8] et pour le traitement des eaux [9], mais aussi à cause de leur propriété électrique. La hollandite synthétique, par exemple, est utilisée pour immobiliser des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [8,10]

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles. On peut citer quelques exemples : la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique, la pyrotechnie et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse, et surtout utilisé comme un semi conducteur très intéressant.

1.3.1. La famille des oxyhydroxydes et des oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient par leur composition chimique et leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en

général des composés du Mn(II)) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangères (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li), ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche [8].

1.3.2. Structure cristallin

1.3.2.1. Les structures types tunnel

Les structures « tunnel » sont constituées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres MnO_6 assemblées par les sommets ; les chaînes sont liées les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire [11,12]. Parmi les structures type tunnel on trouve :

1.3.2.1.1. Pyrolusite : Formule : βMnO_2

Etymologie : du grec "pyros" = feu et "lusios" = qui lave, le minéral décolore les verres (savon des verriers).

Structure : structure de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1). Tous les octaèdres sont équivalents, la distance moyenne de Mn-O est de 1,88Å, Le paramètre de maille c (2,87Å) représente la distance interatomique Mn-Mn ($a=b= 4.40 \text{ \AA}$ et $c=2.87 \text{ \AA}$)

Degré d'oxydation du Mn : 4+

Système cristallin : quadratique

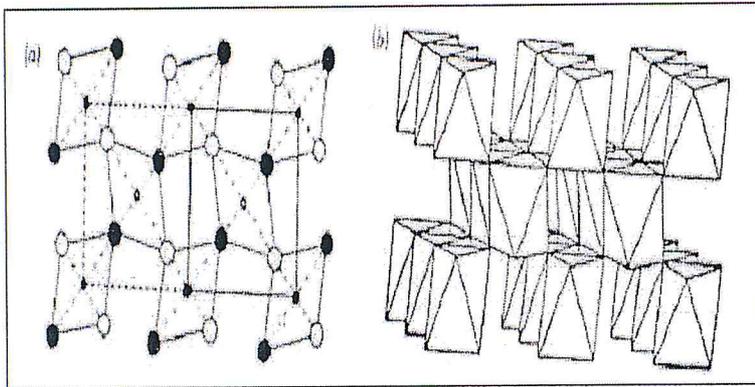


Figure 1.2 : Structure de la pyrolusite (a) projection selon l'axe c (001) et (b) simple chaîne d'octaèdre $[MnO_6]$ parallèle à l'axe c [8,13].

1.3.2.1.2. Todorokite

Formule: $(Ca, Na, K) (Mn, Mg^{2+})_6O_{12}, x H_2O$

Etymologie : inspiré du nom de la localité d'origine Todoroki, Hokkaido, Japon.

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes triples parallèles à l'axe b . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de trois octaèdres de côté. Les tunnels peuvent se remplir de cations de type Ca, K ou Na et de molécules d'eau.

Degré d'oxydation du Mn : 4+, et substitué par Fe^{3+} et Mg^{2+}

Système cristallin : monoclinique

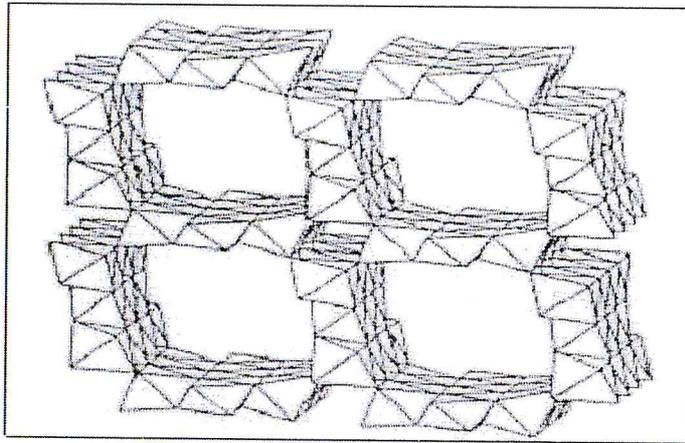


Figure 1.3 : Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3) [8,14].

1.3.2.1.3. Hollandite et sa série iso structurale :

Formule : $A_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$, avec $A=Ba$ pour la hollandite

Étymologie : dédié à T.H. Holland, directeur du Service Géologique de l'Inde

$A=K$ pour la **cryptomélane**

Étymologie : du grec « Kruptos » = caché et « mélas » = noir, en allusion à la difficulté d'identification du minéral.

$A=Na, K$ pour la **manjiroite**

$A=Pb$ pour la **corconadite**

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèle à l'axe b . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2)

Degré d'oxydation du Mn : 4+, substitué par 3+ et 2+ pour compenser les charges dues aux cations et parfois substitué par d'autres cations de type Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , etc..

Système cristallin : monoclinique (hollandite, cryptomélane)

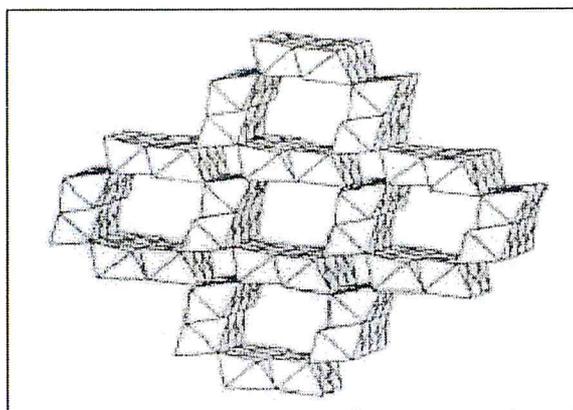


Figure 1.4 : Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2) [8,14].

1.3.2.1.4. La ramsdellite $R\text{-MnO}_2$:

La ramsdellite est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique.

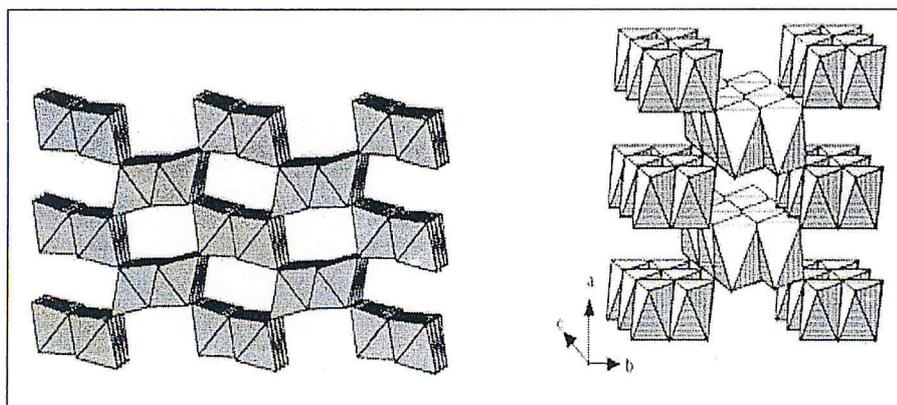


Figure 1.5 : structure de la ramsdellite en tunnel de section 2x1 [8,15,16]

1.3.2.1.5. La nsutite ou $\gamma\text{-MnO}_2$

La nsutite Est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine

périodicité. Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes.

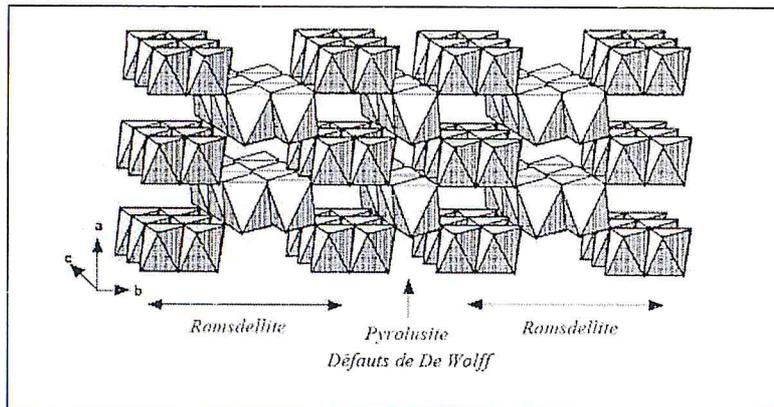


Figure 1.6 : Structure de la nsutite en tunnel de section (1x1) et (1x2) [8,15,17]

1.3.2.2. Structure type compactes

Cinq oxydes de manganèse à structure compacte sont répertoriés dans la littérature : la manganosite MnO (Mn(II)), l'hausmannite Mn_3O_4 (Mn(II) - Mn(III)), la groutite $\alpha-MnOOH$ (Mn(III)), le manganite $\gamma-MnOOH$ (Mn(III)), et la bixbyite Mn_2O_3 (Mn(III)) [11,12].

1.3.2.2.1. Manganite : Formule : $MnOOH$, Oxyhydroxyde

Structure : de type pyrolusite, les monochaînes d'octaèdres $[Mn^{III}(O,OH)_6]$ déformées par l'effet Jahn-Teller sont reliées entre elles par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), soit environ $2,2\text{\AA}$ de côté. Cette structure est représentée sur la Figure 1.7.

Degré d'oxydation du Mn : 3+

Système cristallin : monoclinique, pseudo-orthorhombique

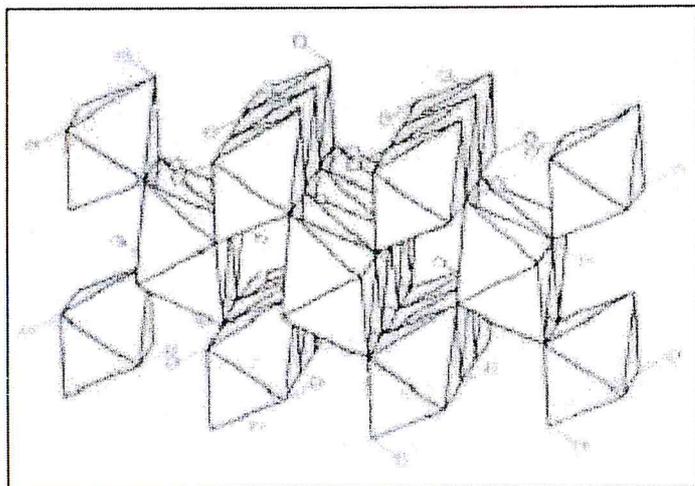


Figure 1.7: Structure en tunnel du manganite[8,14].

Les petits cercles représentent les positions atomiques des atomes.

1.3.2.2.2. Manganosite : Formule : MnO

Structure : de type NaCl. Il s'agit de l'oxyde le plus réduit (Mn^{2+}), qui est constitué de tétraèdres reliés entre eux, formant des cristaux octaédriques ou cubiques dans les gisements hydrothermaux de basse température. Ce monoxyde de couleur rose et translucide est considéré comme rare.

Hausmannite : Formule : Mn_3O_4

Etymologie : dédié à Frédéric-Louis Hausmann, minéralogiste allemand (1782-1859)

Structure : Structure de type spinelle contenant des octaèdres de Mn^{3+} et des tétraèdres de Mn^{2+} . La distorsion des octaèdres Mn^{3+} entraîne une diminution de la symétrie cubique dans le cas idéal d'une structure spinelle en une symétrie quadratique

Degré d'oxydation du Mn : 2+ et 3+.

Système cristallin : quadratique

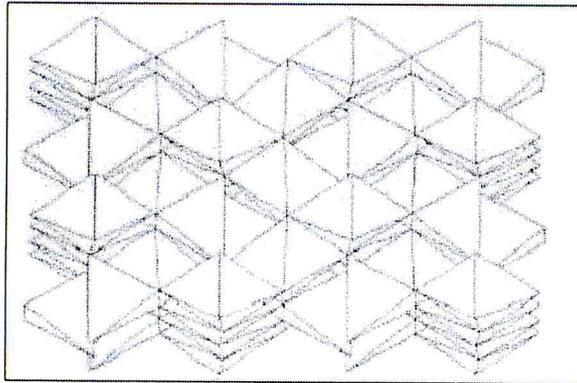


Figure 1.8 : Structure de l'hausmannite orientée selon l'axe [001] [8,14]

1.3.2.2.3. Bixbyite

Formule : Mn_2O_3 ou $(Fe, Mn)_2O_3$

Étymologie : dédié à Maynard Bixby, minéralogiste américain (dans les années 1890)

Structure : Deux types d'octaèdres de Mn^{3+} (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe (Figure 7).

Degré d'oxydation du Mn : 3+

Degré d'oxydation du Fe : 3+

Système cristallin : orthorhombique ou cubique

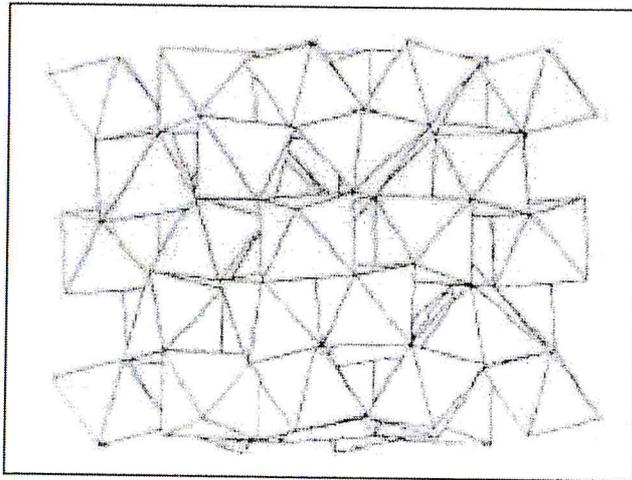


Figure 1.9 : Structure de la bixbyite, observée approximativement selon l'axe [110] [8,14].

1.3.2.3. Structure type lamellaires

Les structures lamellaires sont constituées de feuillets d'octaèdres assemblés par les sommets, les phyllomanganates appartient a ce type de structure, ce sont des oxydes mixtes également nommés gamma MnO_2 et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres $[MnO_6]$ bien structurées et des couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (Figure 1.10). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation inter couche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intra couche et de la valence du Mn. La distance inter couche est comprise entre 7\AA et 10\AA , ils ont des compositions très variables et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange [12].

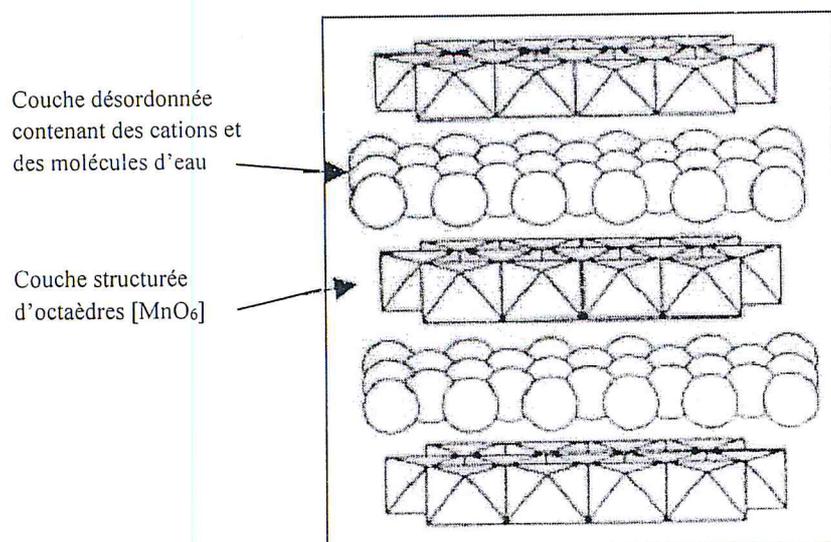


Figure 1.10: Structure en couche de la birnessite [8,13,12,18]

- Tout les données cristallographiques des oxydes de manganèse naturels sont représentés dans le tableau 1 annexe 1.

1.4. Conductivité électroniques de α et β MnO₂

Avant de faire la comparaison, nous devons tout d'abord connaître la source de cette conductivité et comment l'expliquer, on se basant sur les études déjà menées dans ce domaine, la théorie la mieux adaptée est la théorie des bandes.

1.4.1. Théorie des bandes

Les oxydes métalliques en générale et les semi conducteurs en particulier du point de vue énergétique peuvent être représentés par un schéma de bande (figure 1.11), dans lequel la bande la plus haute occupé, s'appelle bande de valence (BV), regroupe les niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence et la bande la plus basse vacante, nommée bande de conduction (BC), regroupe les niveaux occupés par les électrons libres. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée «gap » du matériau, dont la largeur E_g représente l'énergie à

fournir aux électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. E_g est donnée par la relation :

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.1)$$

Avec :

E_c : énergie du bas de la bande de conduction.

E_v : énergie du haut de la bande de valence,

Si on apporte une énergie thermique ou lumineuse suffisante à un électron, il peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Passer l'électricité qu'à E_v à partir d'une certaine intensité. Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur [19].

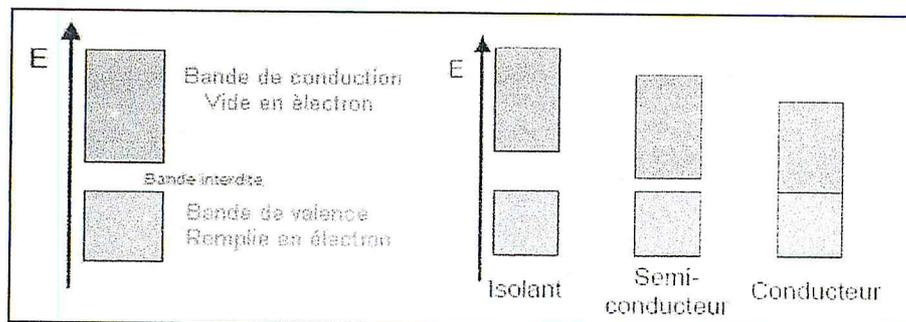


Figure 1.11 : Variation de la bande interdite en fonction du type de conducteur [19]

1.4.2. Comparaison entre les Conductivité électroniques de dioxyde de manganèse type α et β :

Selon les résultats obtenue par Young et al ^[15] qui concerne la détermination des alignements des bande (détermination des valeur des bande interdite ou encore nommé (gap band)) des deux type alpha et beta, la valeur de gap de βMnO_2 est plus inférieure que le αMnO_2 , ce qui traduit pourquoi le βMnO_2 est plus conductive en raison de la faible énergie qu'il faut fournir aux électrons présents dans la bande de valence (excitation), afin qu'ils puissent se déplacer à un niveau énergétique

plus supérieur (bande conduction). Les valeurs obtenu pour β et α respectivement sont égal a 1.6ev, 2.7ev. Les mêmes résultats ont été identifiés par Shun-jun et al. [21]

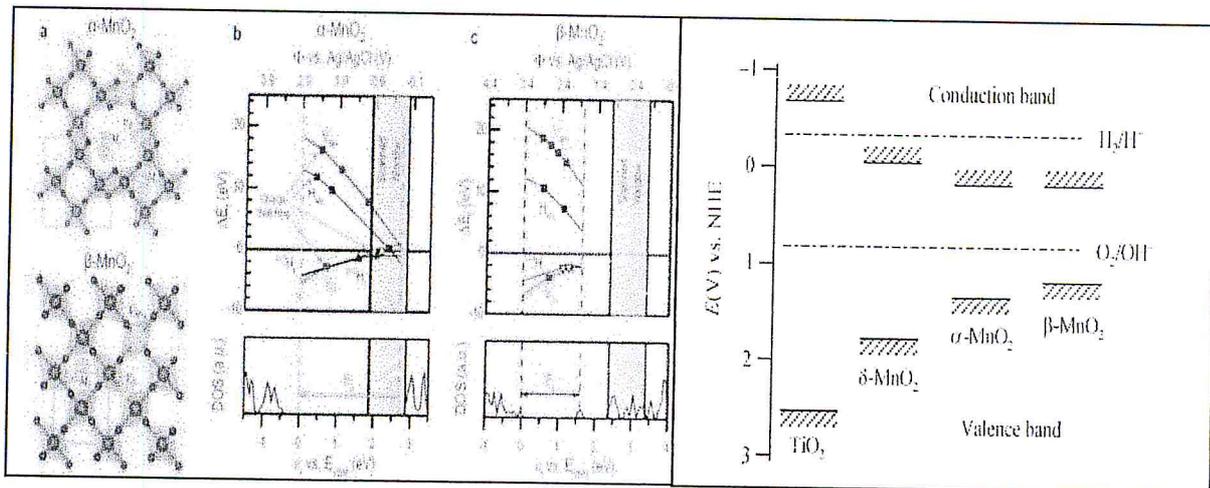


Figure 1.12 : Différents valeurs des bandes interdites des 3 types de MnO₂ [20,21]

1.5. Conclusion

Ce chapitre présente une revue bibliographique et des définitions générale sur les différents types de nanomatériaux ainsi que les variétés allotropique des oxydes de manganèse, Vu la grande diversité et variété structurale des oxydes de manganèse qui leur confère des propriétés physico-chimique très intéressante et qui diffèrent d'un oxyde à un autre, ce qui les rend plus intéressantes à étudier. Ces nanocharges sont très employés dans plusieurs domaines que sa soit dans le domaine environnementale ou énergétique ou même médical

Chapitre 2
Revue Bibliographique sur
les Polymères

2.1. Généralités sur les polymères

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux types de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle :

La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Un oligomère est constitué de moins de 30 unités, est d'abord généré, avant d'évoluer vers le stade de polymère. Cette voie de synthèse représente à elle seule plus de 90 % de la production mondiale des matières plastiques. La majorité des polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polychlorure de vinyle, le poly (acétate de vinyle) et le poly acrylonitrile sont produits par polymérisation en chaîne.

La polymérisation par étapes connue aussi sous le nom de polycondensation, au cours de laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Elle représente moins de 10 % de la production mondiale des matières plastiques. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée : matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée, etc. La plupart des polymères techniques comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polysulfones, et la plupart des thermodurcissables (époxydes, phénolformaldéhyde) sont produits par polycondensation [22,23].

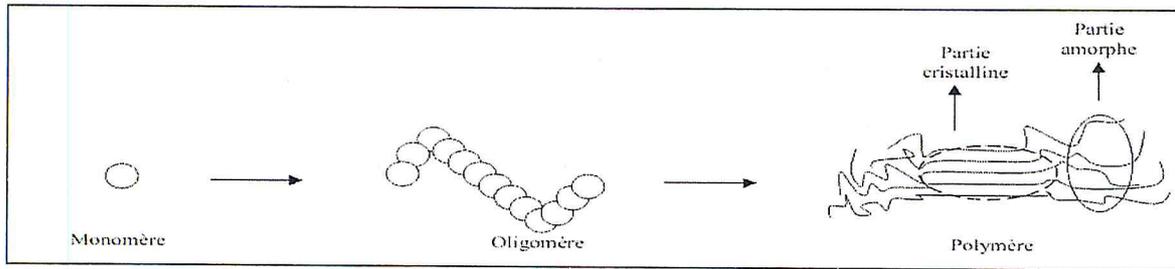


Figure 2.1 : Formation d'un polymère [22].

2.2. Principaux groupes de polymères

On distingue trois groupes de polymères synthétiques (figure 2-2) en fonction de leurs structures et de leurs comportements à température ambiante :

2.2.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des composés formés par addition et fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières transformables à l'état fondu. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants. Certains d'entre eux peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. De par leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour de très nombreuses applications. Dans cette catégorie de polymères, on distingue entre autres le polyéthylène basse et haute densité (PE), le polystyrène (PS), le

polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyamide (PA), le polycarbonate (PC), les polyesters saturés

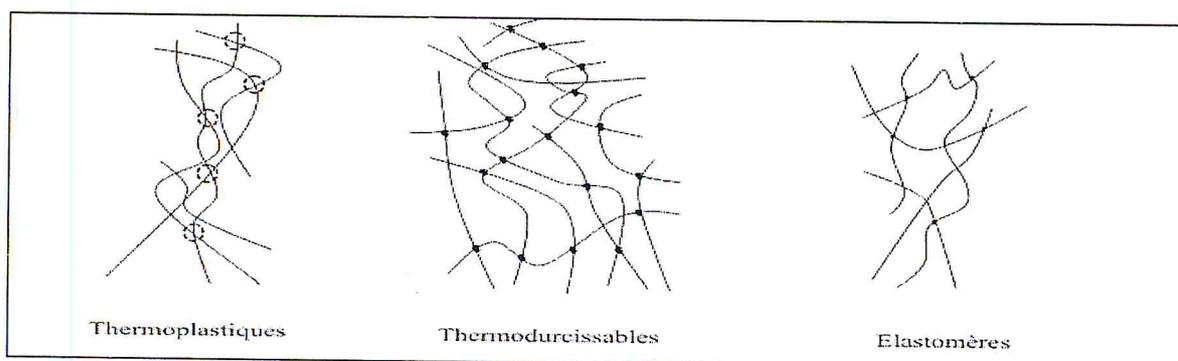


Figure 2.2 : Les principaux groupes des polymères [22].

- les polymères réticulés à structure tridimensionnelle, qui sont subdivisés en deux catégories: les thermodurcissables à haut degré de réticulation et les élastomères [22,24].

2.2.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Ils sont très employés comme pièces de structure thermostable. On les met en forme lorsqu'ils sont encore à l'état mou. Les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions, empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points [22].

2.2.3. Les élastomères

Les élastomères, quant à eux, sont aussi appelés caoutchouc. Ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprennent leur forme initiale sans déformation permanente. Les molécules de ces polymères sont désordonnées. Les élastomères possèdent une excellente capacité d'absorption des chocs. Ils sont utilisés dans la fabrication des pneumatiques, des matelas, des semelles de chaussures. Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe. On peut citer le polystyrène atactique, le poly (méthacrylate de méthyle), le polychlorure de vinyle ou le polyéthylène basse densité. D'autres

comme le polyéthylène haute densité, le polypropylène ou le polyamide, par contre, sont semi-cristallins. Les thermodurcissables sont généralement amorphes car les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, ce qui provoque l'isotropie du matériau. Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène [22].

2.3. Propriétés des polymères

2.3.1. Propriétés physique

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules ont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyie) « cristal » qui sont tous deux amorphes.
- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- l'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [22].

2.3.2. Propriétés mécanique

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure 1.2). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée.

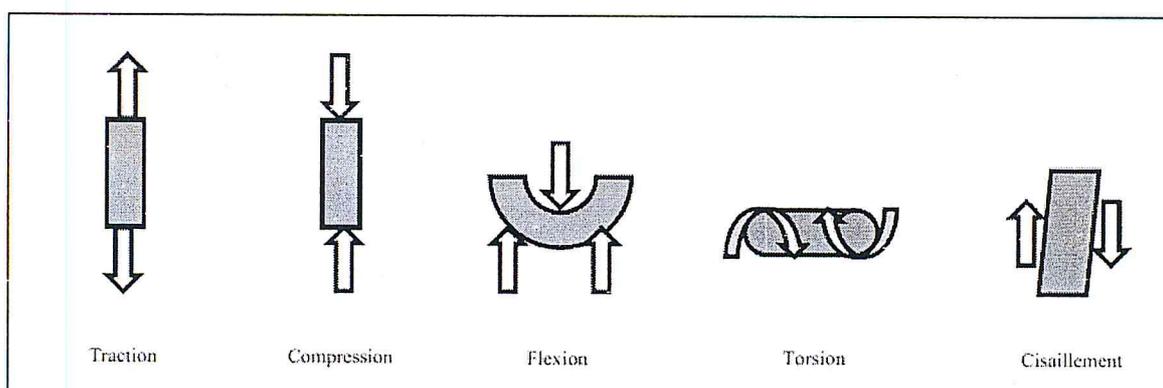


Figure 2.3 : Différent sollicitation mécaniques subit par un polymère [22].

C'est la structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes, à savoir l'élasticité caoutchoutique et le comportement viscoélastique à l'état fondu d'une part, et un comportement à la fois vitreux et ductile à l'état solide d'autre part. La figure 2.3 présente un exemple de comportement d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones :

- la zone 1 de la courbe contrainte – élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique. Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue. Le coefficient de proportionnalité du droit est appelé module de Young ou module d'élasticité. Celui-ci est d'environ 10^{-3} GPa pour un caoutchouc, contre quelques unités pour le polystyrène, quelques dizaines pour les métaux et 10 000 pour le diamant.
- La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation contrainte-déformation n'est plus linéaire.

Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente. Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture.

On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture. Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.

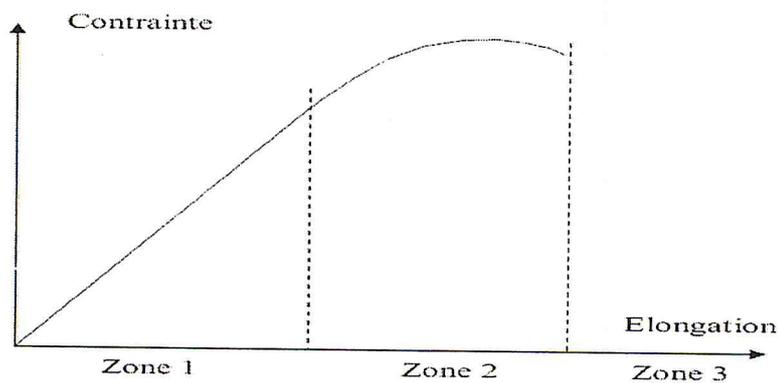


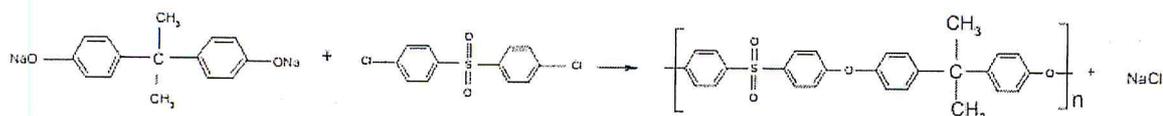
Figure 2.4 : Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique [22]

2.4. Les polysulfones

2.4.1. Les structures chimiques des polysulfones et les marques commerciales

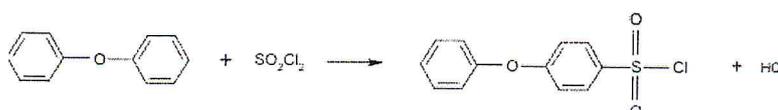
Il existe trois types de polymère à base du groupement fonctionnel sulfone, que l'on regroupe sous le terme "polysulfone". Il s'agit en fait du polysulfone, du polyéthersulfone et du polyphénylsulfone [25].

Les monomères constituant le polysulfone sont le sel disodique du bisphénol A et le 4,4 dichlorodiphénylsulfone. La réaction de polymérisation est résumée ci-dessous :

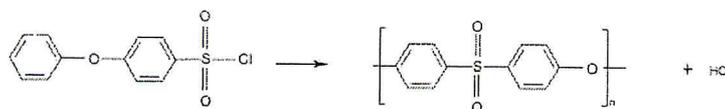


Le polyéthersulfone est obtenu par la réaction de Friedel-Craft, entre le diphényléther et le chlorure de sulfuryle pour la synthèse du monomère et celle du polymère.

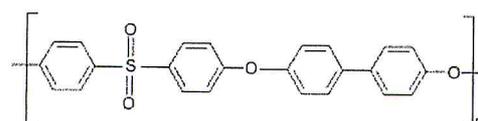
➤ Synthèse du monomère :



➤ Synthèse du polymère :



Le polyphénylsulfone est le plus récent des polymères à base de soufre, sa structure chimique est la suivante:



En 1965, Union Carbide introduit les polysulfones UDEL [28,29]. En 1983, Amoco introduit le polyphénylsulfone RADEL. Le marché des polysulfones reste très minoritaire en volume, comparativement au total des matières plastiques utilisées dans le monde. Quatre fabricants se partagent le marché: SOLVAY qui commercialise les marques UDEL, RADEL A, RADEL R (respectivement polysulfone, polyéthersulfone et polyphénylsulfone), SUMITOMO CHEMICAL sous la marque SUMIKAEXCEL (polyéthersulfone) et enfin BASF, qui vend ULTRASON S, ULTRASON E (polysulfone et polyéthersulfone). Ces polymères se présentent sous forme de granulés généralement cylindriques de longueur 2mm environ, naturels ou chargés de fibres de verre, pour renforcer leur rigidité, leur résistance à la traction et au fluage, leur stabilité dimensionnelle et leur résistance chimique.

2.4.2. Propriétés de chaque type

Un tableau récapitulatif des propriétés générales des polysulfones commercialisés par SOLVAY, BASF et SUMITOMO CHEMICAL est présenté en annexe 2.

2.4.2.1. Propriétés thermiques

Les polysulfones ont des températures de transition vitreuse élevées. La transition vitreuse du polysulfone est égale à 187°C pour l'ULTRASON S ou 190°C pour l'UDEL, la transition vitreuse du polyphényl-sulfone RADEL vaut 220°C et celle du polyéther-sulfone SUMIKAEXCEL atteint 225°C. Cette caractéristique leur confère une résistance thermique élevée. Quant aux températures de dégradation des polysulfones les fabricants ne donnent pas d'indication [25].

2.4.2.2. Propriétés mécaniques à l'état solide

Pour tous les polysulfones, le taux d'élongation à la rupture est supérieur à 50%, ce qui signifie qu'ils peuvent être étirés facilement. Cette propriété est primordiale pour la fabrication de films, qui pourront être étirés pour réduire leurs épaisseurs.

En considérant maintenant la résistance à la rupture en traction. Pour le polyéther-sulfone ULTRASON E, la résistance à la rupture est égale à 90MPa. Pour un polyéthylène à basse densité (PEBD), la résistance à la rupture est largement inférieure: 0,7MPa. Celle de l'aluminium est de 100 MPa, c'est à dire proche à celle de l'ULTRASON E.

Après les polyétheréthercétones, les polysulfones sont les matières plastiques les plus résistantes en termes de propriétés mécaniques, en traction et en compression.

2.4.2.3. Resistance chimique

Tous les polysulfones résistent à des conditions chimiques très dures: oxydation, hydrolyse, acides inorganiques, bases et solutions salines [25].

2.5. Les différents types de composites nanoparticules/polymère

Trois types de nanocomposites (Figure 2.6) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés [26,27] :

2.5.1. Microcomposite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

2.5.2. Nanocomposite intercalé

Une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

2.5.3. Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

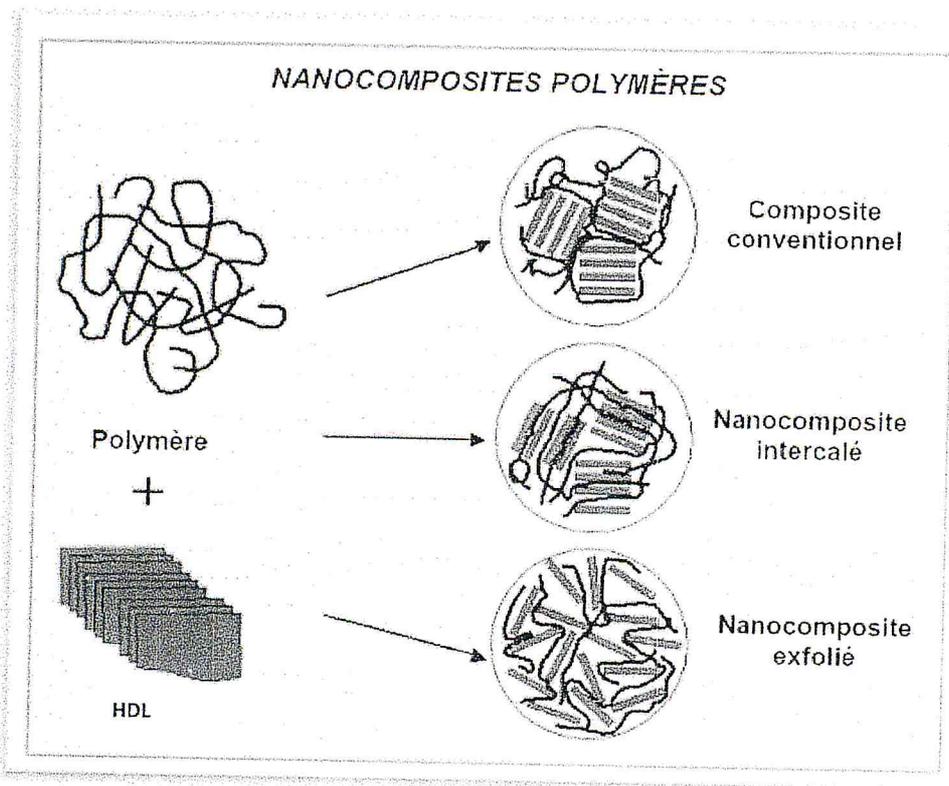


Figure 2.6 : micro composites (1), nanocomposites intercalé (2), nanocomposites exfolié (3) d'après [27]

2.6. Conclusion

L'étude bibliographique sur le polymère et les nanocharges montre l'intérêt de s'initier à préparer un mélange de ce couple. En utilisant, le renfort MnO_2 sous forme nanométrique qui peuvent être plus efficace et améliore significativement les propriétés du polymère.

Chapitre 3

Méthodes et techniques

Expérimentales

3. Partie expérimentale

3.1. Introduction

L'élaboration de nanocomposites à base de polysulfone, ayant des propriétés très intéressante, est un travail très délicat et demande beaucoup de temps et de patience pour le réaliser. A notre connaissance, les nanocomposites Polysulfone/MnO₂ n'ont jamais été élaborés, c'est pour cela on a essayé toujours de ce référer à la bibliographie des nanocomposites dont l'un des deux constituants forme le mélange.

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique a balayage (MEB) et le microhommètre à quatre points.

3.2. Produits utilisés

Dans le tableau ci-dessous, on va présenter l'ensemble des propriétés ainsi que les producteurs des produits que nous avons utilisés dans notre étude.

Tableau 3.1 : Produits utilisés dans notre étude

Produit utilisé	Masse molaire	Pureté	Densité	producteur
KMnO ₄	158.04 g/mol	99%	2.7g/cm ³	PANREAC
Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	245.09g/mol	98%	1.59g/cm ³	PANREAC
CH ₂ Cl ₂	84.93g/mol	99%	1.33g/cm ³	EEC

Tableau 3.2 : Propriétés du polysulfone.

Polymère	Types	Mn	Mw	Gamme de viscosité	Producteur
Polysulfone	Udel® P-3500	22000	78000-	2200-30000	SOLVAY
	LCD MB3		84000		

3.3. Mode opératoire

Afin de synthétiser les nanoparticules de dioxyde de manganèse plus précisément la pyrolusite connus comme βMnO_2 nous avons suivi la méthode citée dans la référence [28].

L'élaboration consiste brièvement à préparer deux solutions distinguées nommées respectivement (A) et (B). La solution (A) a été préparée, en ajoutant 0.1M de KMnO_4 dans 40ml d'eau bidistillé, par ailleurs la solution (B) a été préparée en ajoutant 1.5M de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 4ml d'eau bidistillé. On laisse les deux solutions sous agitation magnétique à température ambiante pendant 1 heure, une fois que les 60s sont écoulées on augmente la température de la solution (A) jusqu'à 40°C , puis on verse la solution (B) dans la solution (A) goutte à goutte, en gardant toujours la même température 40°C pendant 1 h, une fois que les premières 30s sont passées on remarque un changement de couleur et formation d'un précipité marron indiquant ainsi, la formation des nanoparticules de dioxyde de manganèse. La solution est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau bi distillé jusqu'à ce que le PH du filtrat devient neutre, on laisse le contenu du papier filtre séché à l'air libre pendant trois jours, puis on le met dans l'étuve à 60°C pendant 2h afin d'éliminer toute trace d'eau restante puis on le broie, afin d'avoir une poudre, en suite, on chauffe la poudre obtenue à 400°C pendant 1h dans le but d'avoir une phase cristalline de nanoparticules bien orientée.

Une fois que la poudre est prête, et afin de préparer les films on prend différents pourcentages du couple (PSU/MnO_2), nous avons commencé tout d'abord par la dissolution de PSU dans le dichlorométhane à $t=35^\circ\text{C}$ puis nous

avons ajouté la quantité de MnO₂ correspondante sous agitation magnétique pour assuré une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique, la solution est ensuite versée dans des boîtes à petri et laissée sécher pendant 15 min afin d'obtenir des films qui se décolle facilement. Les pourcentages préparés sont illustrées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3.2 : Différents pourcentages de MnO₂ dans les nanocomposites préparés PUS/MnO₂.

N° d'échantillon	MnO ₂ (% en poids)	PUS (% en poids)
01	1	99
02	2	98
03	3	97
04	30	70
05	50	50

3.4. Les techniques expérimentales

3.4.1. Spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est connue pour être un bon moyen d'étudier les propriétés des fonctions et la structure local des composés. Dans les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constituent le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouge peut être soit la transmission $T = I / I_0$, soit l'absorption $A = -\log(T)$, où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon. Les spectres IR en transformé de Fourier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre type JASCOFT/IR4100 à mono faisceau équipé d'un microordinateur. Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en utilisant un mélange de 200 mg de bromure de calcium (KBr) avec 2 mg d'échantillon, ce mélange est pastillé à l'aide d'une presse hydraulique. Cette appareil est équipé d'un interféromètre, basé sur le principe de la transformée de Fourier.

3.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des méthodes les plus courantes pour accéder à la structure des phases inconnues pouvant se trouver seules ou en mélange. Elle est utilisée le plus souvent sur poudre, et permet d'identifier les minéraux constituant la matière picturale. Cette méthode donne aussi accès à des informations sur l'état de cristallinité et sur certains défauts de structure, pouvant être induits par l'action du chauffage.

3.4.2.1. Principe de la méthode

Cette méthode de détermination structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance interréticulaire d_{hkl} , la valeur de ce terme est exprimée par la loi de *Bragg* :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Par ailleurs afin de déterminer la tailles des cristaux nous avons adopté la loi de scherrer représenté dans l'équation suivante :

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du faisceau incident, n ordre de diffraction (nombre entier) et θ l'angle du faisceau incident par rapport à la normale, K une constante égal a 1 et β la largeur a mis hauteur. Grâce à l'analyse des profils de raie, il est possible d'évaluer la taille de cristaux et donc de donner des indications sur la cristallinité des échantillons, impliquant la taille des cristaux, le nombre de défauts structuraux et les contraintes dans les cristaux.

Les diffractogrammes obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés au fichier de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File-International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

3.4.2.2. Conditions de travail

Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Logiciel pour l'acquisition des données: DataCollector de PANalytical

Logiciel pour traitement des données: HighScore Plus de PANalytical

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418

Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 2,0000

Angle final [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 70,0000

Taille du pas [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0170

Temps du pas [s]: 87,2256

3.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon. En se limitant à l'aspect formation des images, on peut citer quelques exemples

d'applications : la texture microscopique de matériaux, l'étude de l'état de surface de matériaux, l'étude de la corrosion et des réactions de surface de matériaux etc.

3.4.3.1. Principe de la méthode

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés). Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur l'échantillon (sous vide). Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflexion.

Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. A chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc un point sur l'écran de visualisation. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons. Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Trois composants entrent en jeu:

1. l'effet de l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque cet angle diminue
2. l'effet d'ombrage : le détecteur, monté latéralement sur le microscope, est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous la même incidence. Le détecteur peut "voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas l'intensité reçue au détecteur est plus faible ; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres
3. l'effet de pointe : l'émission secondaire est plus intense sur les pointes ou sur les arêtes fines.

3.4.3.2. Avantages et inconvénients du MEB

La taille des échantillons à analyser représente un des grands avantages du MEB, qui peut aller de quelques micromètres cubes à quelques centimètres cubes. La MEB a la particularité d'offrir une grande profondeur de champ allant jusqu'à plusieurs centaines de microns. Par contre, elle souffre d'un certain nombre d'inconvénients bien connus, tels que :

- La mise sous vide.
- Les difficultés de calibration.
- L'échantillon doit être conducteur ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or de 10 à 30 nm d'épaisseur (en général) afin d'éviter l'accumulation des charges électriques qui risque de créer des champs parasites et de perturber l'image.
- Il faut s'assurer que l'échantillon soit de nature à supporter le bombardement électronique souvent intense dans le vide. La majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner une dégradation ou une fusion locale. Ce sera le risque avec les polymères (la résine photosensible ou les échantillons biologique).

3.4.4. Micro-ohmmètre à quatre points

La méthode de mesure de résistivité à l'aide d'un micro-ohmmètre à quatre points est couramment utilisée sur des matériaux laminés. Cette méthode vise à vérifier la validité des hypothèses qui y sont associées dans le cas des matériaux magnétiques composites. Les hypothèses sont les suivantes:

- la résistance de contact entre l'électrode de mesure de tension et le matériau est négligeable
- la conductivité du matériau est isotrope et homogène
- le courant est uniformément réparti à travers la section de l'échantillon entre les électrodes de mesure de tension.

Le micro-ohmmètre utilise quatre électrodes alignées, dont l'espacement est uniforme. Le principe de mesure au micro-ohmmètre à quatre pointes réside dans l'utilisation d'une paire d'électrodes pour l'injection du courant, positionnées aux extrêmes, et d'une seconde paire d'électrodes pour la mesure de tension, positionnées entre les électrodes de courant. Le faible courant qui circule dans les électrodes de mesure de tension permet de minimiser la différence de potentiel de contact. La précision de mesure de la tension aux bornes de l'échantillon est ainsi améliorée par rapport à la mesure de résistivité à deux électrodes.

Selon le standard de l'ASTM, la résistance électrique est déterminée à l'aide du courant traversant l'échantillon et de la tension lue sur les électrodes de mesure de tension selon :

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

R : résistance électrique (Ω)

V : tension sur les électrodes de tension (V)

I : courant dans l'échantillon (A)

Et la résistivité est calculée en utilisant la relation:

$$\rho = \frac{R.S}{l} \quad (3.4)$$

ρ : Résistivité globale du matériau (Ωm)

S : Surface normale au flux ou courant électrique (m^2)

l : Distance entre les électrodes de tension (m)

Dans le cas d'une couche mince de profondeur d , les équipotentielles sont de forme cylindrique. On calcule la résistance entre la pointe 2 et la pointe 3 en ne considérant que la moitié de la couronne cylindrique située dans le sens du passage du courant, avec 4.53 un facteur correctif on a :

$$dr = \rho \frac{dr}{\pi r d} \text{ et } R = \frac{\rho}{\pi d} \int_s^{2s} \frac{dr}{r} = \frac{\rho}{\pi d} [\ln(r)]_s^{2s} = \frac{\rho}{\pi d} \ln 2 \quad (3.5)$$

Or :

$$R = \frac{V}{I} \text{ et } R = \frac{\rho}{d} \quad (3.6)$$

et donc :

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} = 4,53 \cdot \frac{V}{I} \quad (3.7)$$

Chapitre 4
Résultats expérimentaux

4. Résultats et discussions

4.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats des nanoparticules βMnO_2 synthétisées par la méthode citée dans la référence [28], puis injecté dans une matrice polymérique (POLYSULFONE). La caractérisation des nanoparticules a été réalisée par DRX et FTIR. Les nanocomposites préparés sont analysés par : Microscopie électronique à balayage, afin de visualiser et d'évaluer la dispersion des nanocharges βMnO_2 dans la matrice PSU, et voir leurs structures et leurs tailles. La conductivité des nanocomposites est analysée par un micro-hommètre.

4.2. Analyse structurale des nanoparticules

Les diffractogrammes des rayons x de la poudre βMnO_2 avant et après calcination sont représentés respectivement sur les figures (4.1 et 4.2).

Les figures représentent l'intensité relative des pics de cristaux de dioxyde de manganèse obtenus en fonctions de l'angle de diffraction (2θ).

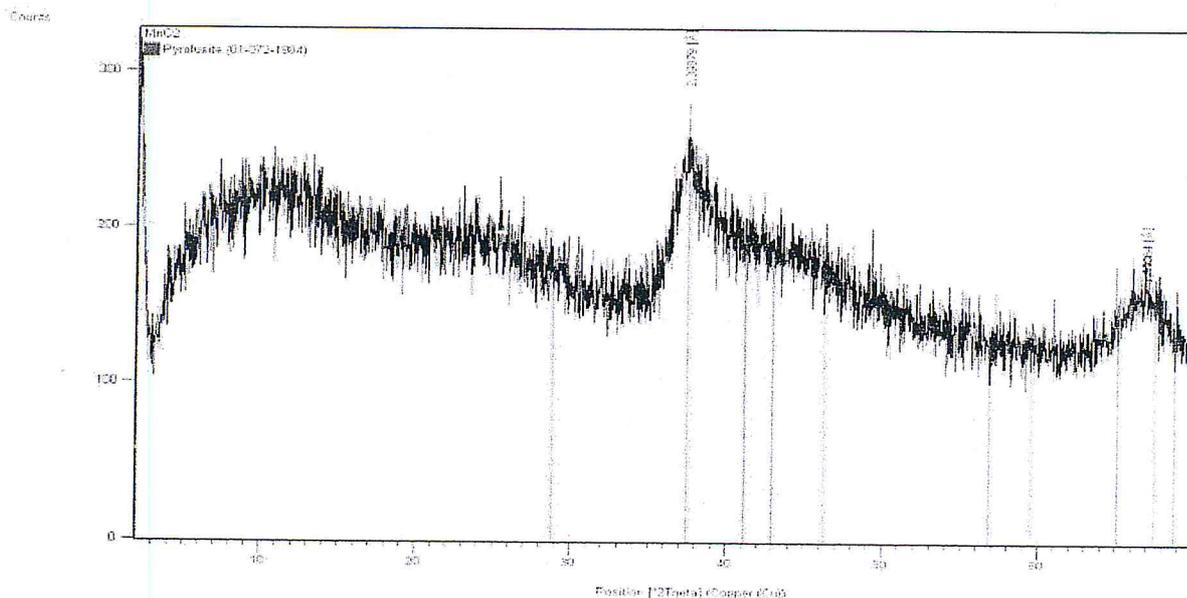


Figure 4.1 : Diffractogramme des rayons X de βMnO_2 avant calcination

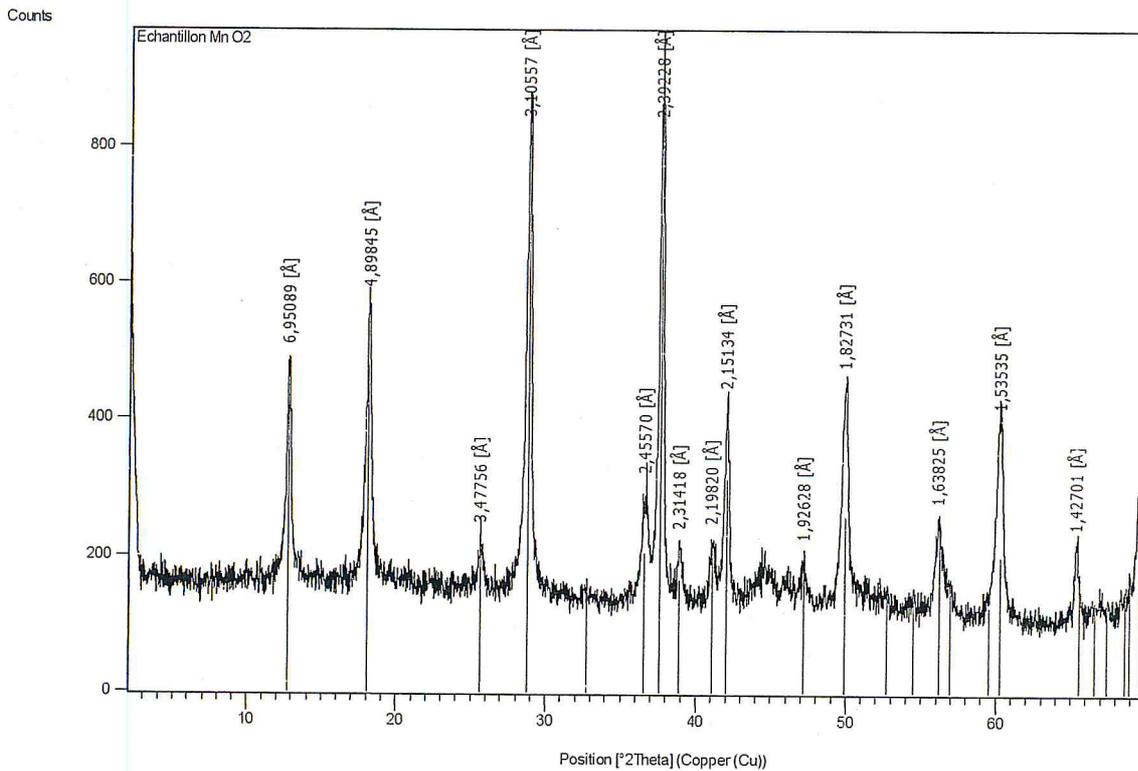


Figure 4.2 : diffractogramme des rayons X de βMnO_2 après calcination

En remarque bien que les nanoparticules de MnO_2 avant calcination ont une structure amorphe plus que cristalline (figure 4.1). Par contre; après la calcination, la phase cristalline de nanoparticules bien orienté apparue. Les résultats obtenus ont été comparé à celle présenté dans l'étude [28]. Après analyse du diffractogramme (figure 4.2), les pics se présentent comme suit : 28.68, 37.36, 41.04, 42.82, 46.02, 56.65, 59.37, 72.38 sont des pic représentatif de la structure cristalline de βMnO_2 d'après Xul et al. [29].

Afin de calculer la taille des cristaux de notre échantillon, nous présentons ce tableau qui contient les données numériques permettant de calculer la taille des cristaux à partir la loi de scherrer (Eq.3.2).

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des différents pics et des hkl de βMnO_2

+No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	H	K	L
1	12,7358	0,3011	1	1	0
2	18,1101	0,2676	2	0	0
3	25,6165	0,3346	2	2	0
4	28,7471	0,3011	3	1	0
5	36,5934	0,3346	4	0	0
6	37,5993	0,1171	2	1	1
7	38,9185	0,2676	3	3	0
8	41,0619	0,3346	4	2	0
9	41,998	0,2342	3	0	1
10	47,184	0,2007	5	1	0
11	49,9089	0,3346	4	1	1
12	56,1447	0,2676	6	0	0
13	60,2814	0,4015	5	2	1
14	65,3399	0,2448	6	1	1

La taille des cristaux est comprise entre 30 et 25 nm est calculé comme suite :

$$1\text{deg} = 0.017 \text{ radian}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} = \frac{1.5418 \times 0.9}{\cos\left(\frac{12.7358}{2}\right) \times 0.017 \times (0.3011)} = 272.77 \text{ \AA}^0 = 27.27 \text{ nm}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} = \frac{1.5418 \times 0.9}{\cos\left(\frac{18.1101}{2}\right) \times 0.017 \times (0.2676)} = 308.87 \text{ \AA}^0 = 30.88 \text{ nm}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} = \frac{1.5418 \times 0.9}{\cos\left(\frac{25.6165}{2}\right) \times 0.017 \times (0.3346)} = 250.17 \text{ \AA}^0 = 25.01 \text{ nm}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} = \frac{1.5418 \times 0.9}{\cos\left(\frac{28.7471}{2}\right) \times 0.017 \times (0.3011)} = 279.84 \text{ \AA}^0 = 27.98 \text{ nm}$$

4.3. Etude spectroscopie infrarouge a transforme de Fourier (FTIR)

Les graphes représentés ci-dessous montrent respectivement les spectres infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) des nanoparticules de βMnO_2 seul, du polysulfone seul, et du nanocomposite polysulfone/ MnO_2 .

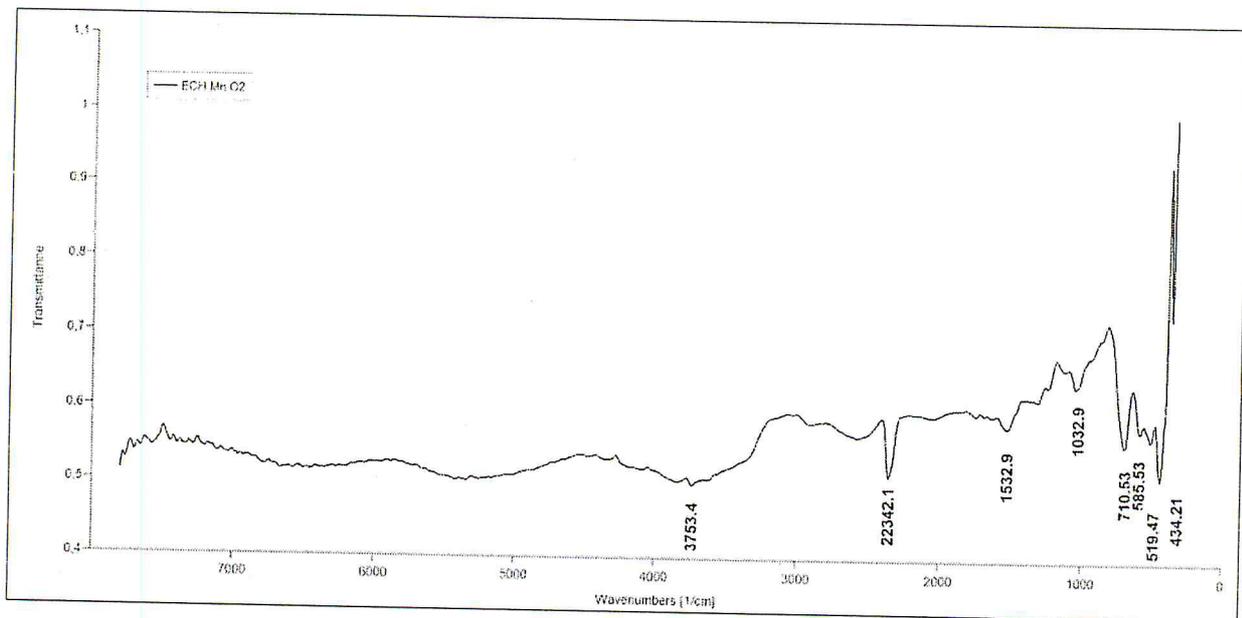


Figure 4.3 : Spectre infrarouge de βMnO_2

En comparant nos résultats expérimentaux avec ceux existants dans la bibliographie [28,30]. On trouve que pour des longueurs d'ondes de l'ordre de 434.21cm^{-1} , 519.47cm^{-1} et 585.53cm^{-1} , correspondent aux modes d'élongation de O-Mn-O, les deux bandes 710.53cm^{-1} et 1032.9cm^{-1} représentent le mode de vibration de la liaison Mn-O.

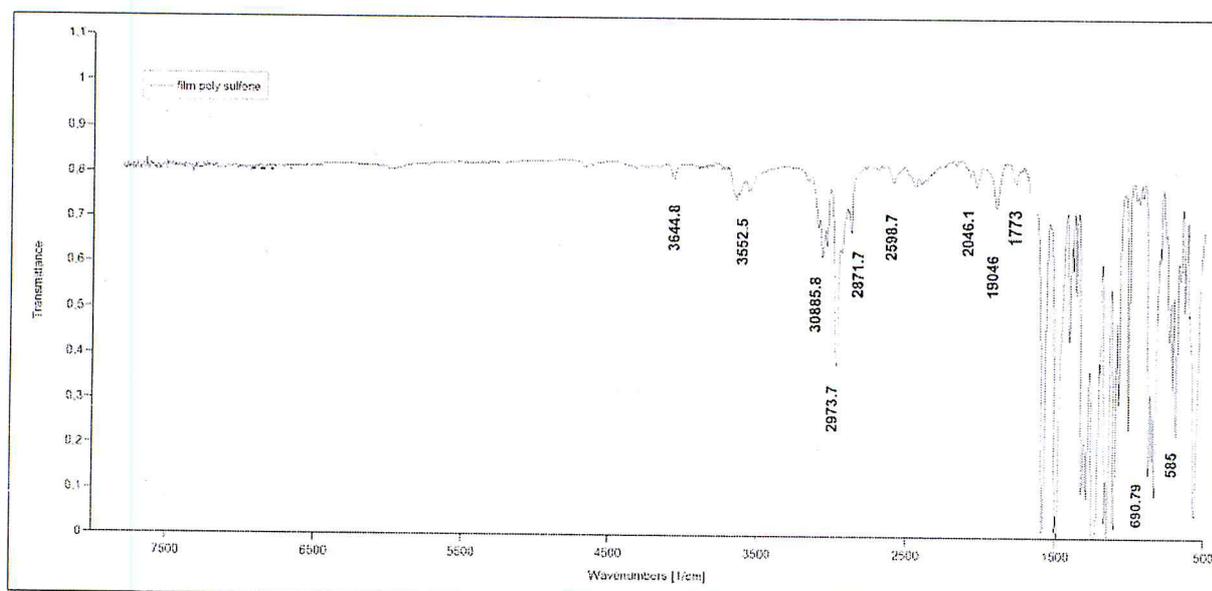


Figure 4.4 : spectre infrarouge de polysulfone

L'analyse des résultats FTIR du polysulfone sont représenté sur la figure (4.4). En comparant nos résultats avec ceux de Benkhaya et al. [31]. Nous avons trouvé que les bandes d'absorption situées entre 1170 et 1300cm^{-1} représentent le mode de vibration de la liaison C-O des éther-aromatiques ph-O. Par contre, les bandes situées entre 2850 et 3000cm^{-1} représentent le mode de vibration de la liaison C-H. Par ailleurs, les bandes d'absorption situées entre 3074 cm^{-1} et 1708 cm^{-1} représentent les modes de vibration de la liaison C-H des H aromatiques. En fin, les bandes d'absorption située entre 1293 cm^{-1} et 585 cm^{-1} représentent les modes de vibration de la liaison R-SO₂-R.

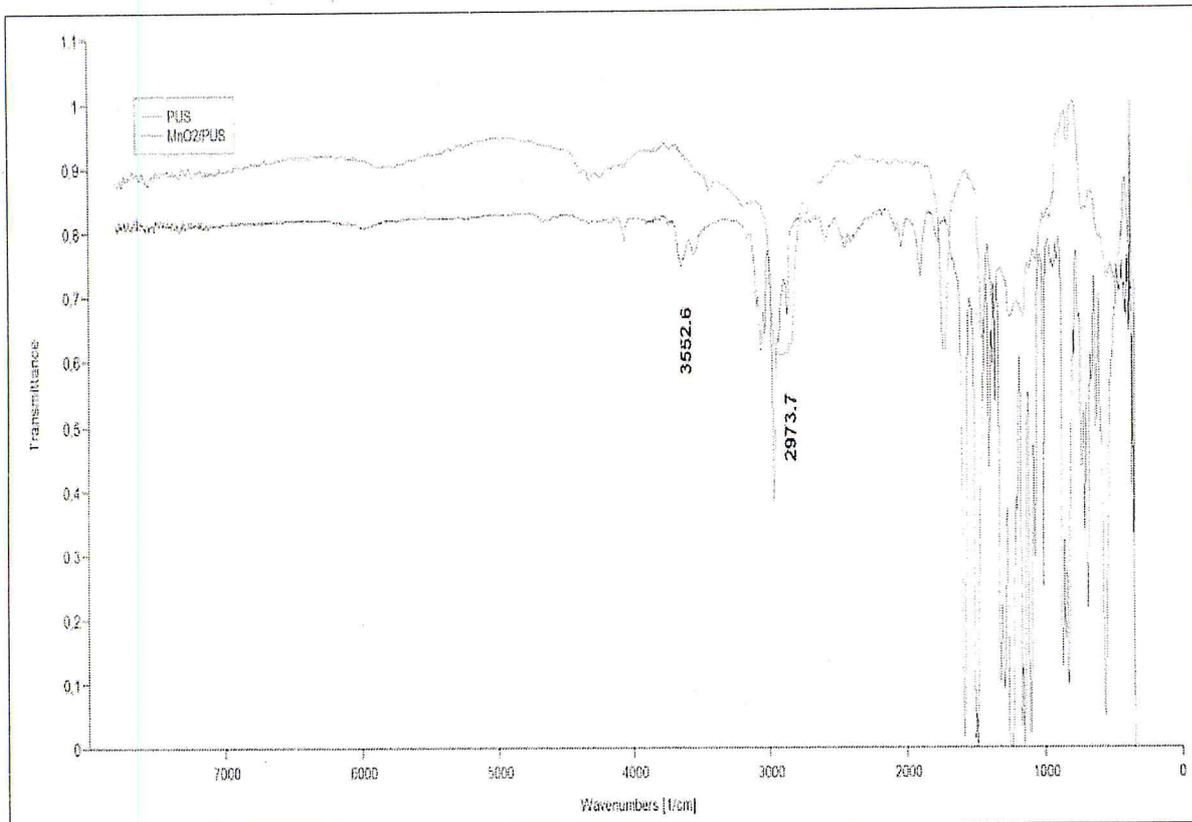


Figure 4.5 : spectre infrarouge de polysulfone et polysulfone/MnO₂

La figure 4.5 représente la superposition des spectres infrarouge du polysulfone (PSU) seul et du nanocomposites PSU/MnO₂. On remarque à partir des deux spectres, l'apparition des bandes 3552.6cm⁻¹ qui représente le mode de vibration de la liaison C-H des aromatique, une autre bandes apparait dans les deux spectres située vers 2973.7cm⁻¹ qui représente le mode de vibration de la liaison C-H des aliphatiques. Il ya aussi apparition des bandes situées entre 1293 et 585cm⁻¹ qui indique la présence de la liaison R-SO₂-R (le spectre du film nanocomposite). On remarque aussi l'apparition des bandes indicatives de la présence de MnO₂ situé vers 434.21cm⁻¹ jusqu'à 585.53cm⁻¹.

4.4. Etude par microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des différents échantillons obtenus a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 4.5 montre le micrographe MEB de couple PSU/ β -MnO₂ avec une concentration de 30% en poids du MnO₂.



Figure 4.6. Micrographe MEB du nanocomposites PSU/MnO₂ chargé à 30% en poids de MnO₂.

L'observation du film montre que le nanocomposite se compose non pas d'une phase continue de PUS dans laquelle sont dispersées les nanocharges mais plutôt d'une agrégation des particules MnO₂ dans le PSU. L'observation de la morphologie du nanocomposites avec un agrandissement élevé (100μm) chargé à 30% en poids de MnO₂, a permis de mettre en évidence une dispersion homogène des charges MnO₂ dans la matrice polymère (figure 4.6). Au vue des résultats, cette technique de mise en œuvre permettrait d'observer une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice polymère.

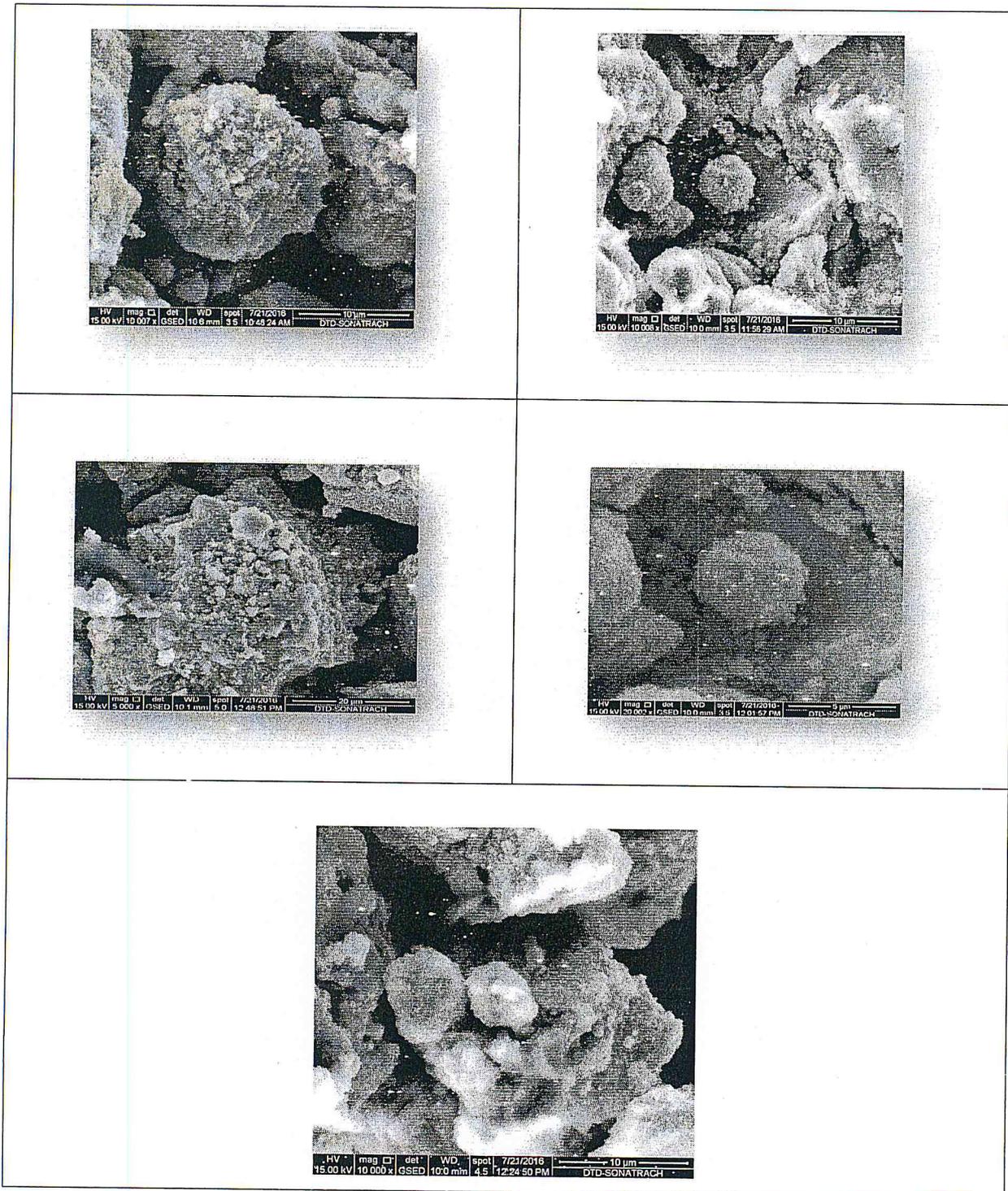


Figure 4.7: les micrographies MEB de couple PSU/ β -MnO₂ à différents agrandissements.

Sur les micrographes MEB du nanocomposites contenant la charge MnO₂ (figures 4.7), on observe la présence d'agrégats de plusieurs microns. De tels agrégats sont présents due principalement à la méthode d'élaboration des nanocomposites. Ce

phénomène a été observé dans ³ nombres ^d études réalisées sur les nanocomposites [30]. On note que les cristallites de MnO₂ occupent les pores de la matrice polymère (PSU). On remarque aussi que les pores à la surface du polysulfone sont partiellement remplis par les nanocharges.

4.5. Etudes par micromètre à quatre points

Afin de déterminer la conductivité de notre film nous avons utilisé la méthode des quatre points, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (4.2). Les résultats étaient positifs que pour les échantillons (30/70)% et (50/50) (wt/wt)%. La résistivité a été mesurée en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On remarque que la meilleure conductivité a été enregistrée pour l'échantillon PSU/MnO₂ (30% en poids de MnO₂) avec une épaisseur de 60µm. On remarque aussi que le film 1 présente une meilleure conductivité par rapport au film avec 50% en poids de nanoparticules MnO₂. Cela peut être expliqué par la différence d'épaisseur entre les deux films. Le film 2 avec une épaisseur moyenne 300µm va peut-être confiner les nanocharges à l'intérieur de la matrice polymérique, de ce fait va minimiser la conduction des nanocomposites.

A partir du tableau (4.2) on peut en déduire que la conductivité du film polymérique à base de PSU est relativement liée à la concentration des nanoparticules. Par contre, la différence de conductivité d'une région à une autre sur le même film peut être expliquée par la distribution des nanoparticules sur le film lui-même.

Tableau 4.2: Tableau récapitulatif des différentes résistivités et conductivité de deux films nanocomposites en fonction de la concentration des nanocharges et de l'épaisseur du film.

Film (1)						
Essai	Coté non brillions		Coté brillions		Epaisseur μm	pourcentage
	Résistivité $M\Omega$	Conductivité $M\Omega^{-1}$	Résistivité $M\Omega$	Conductivité $M\Omega^{-1}$		
1	58.56 $M\Omega$	0.017 $M\Omega^{-1}$	18 $M\Omega$	0.055 $M\Omega^{-1}$	42	(30/50)%
2	2.63 $M\Omega$	0.380 $M\Omega^{-1}$	2 $M\Omega$	0.5 $M\Omega^{-1}$	60	
3	5.46 $M\Omega$	0.183 $M\Omega^{-1}$	127 $M\Omega$	0.007 $M\Omega^{-1}$	70	
4	161.7 $M\Omega$	0.006 $M\Omega^{-1}$	/	/	40	
5	5.6 $M\Omega$	0.178 $M\Omega^{-1}$	/	/	100	
Film(2)						
Essai	résistivité $K\Omega$	Conductivité $K\Omega^{-1}$	Résistivité $K\Omega$	conductivité $K\Omega^{-1}$	Epaisseur μm	pourcentage
1	27.33 $K\Omega$	0.036 $K\Omega^{-1}$	/	/	310	(50/50)%
2	94.23 $K\Omega$	0.010 $K\Omega^{-1}$	/	/	317	
3	110.5 $K\Omega$	0.009 $K\Omega^{-1}$	/	/	285	

4.6. Conclusion

L'intérêt de la méthode d'élaboration en solution des nanocomposites, est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de garder les techniques classiques de mise en œuvre des polymères. Cette méthode à la préférence du milieu industriel, par sa simplicité et sa rentabilité [30]. Les nanoparticules ultrafines d'oxyde de manganèse dont la taille n'excède pas 100nm ont été synthétisées par la méthode de kumari.v et al .

Conclusion générale

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases dont les propriétés sont différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. En effet, la réduction de la taille d'un matériau à une échelle nanométrique peut conduire à des changements considérables de ses propriétés physico-chimiques, très différentes de celles du matériau massif. Vue cette intérêt et vue la grande diversité et variété structurales des oxydes de manganèse qui leur confèrent des propriétés physico-chimique très intéressante et qui différent d'un oxyde a un autre.

On a essayé dans ce travail d'élaborer des nanocomposite à base de PUS /MnO₂ sachant bien que ce type de nanocomposite n'a jamais été préparé d'après nos recherche bibliographique. Nous avons abordé notre étude par la synthèse des nanoparticules de MnO₂ par une méthode basé sur des simple réactions doxydo-réduction. Les résultats DRX montre que la taille de nos particules variée entre 25 et 30nm. La structure cristalline que nous avons obtenue est de type : rutil (pyrolusite).

L'ajout de MnO₂ comme nanoparticules dans la matrice polymère permet de rendre le polymère qui est d'origine isolant comme un semi-conducteur d'électricité. Les résultats expérimentaux (MEB) montrent une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice. En plus, les charges sont distribuées sous forme d'agrégats de plusieurs centaines de nanoparticule, mais qui ne dépasse pas les 100µm. les résultats de la conductivité par micro ohm mètre avec un pourcentage de nanoparticules bien défini, confirme que notre matrice polymérique est devenu conductrice d'électricité. La conductivité a été étudiée en fonction de la concentration de la charge MnO₂ dans le nanocomposite, aussi en fonction de l'épaisseur du film pour une même concentration. Les résultats montrent que la matrice devient conductrice au-delà de 30% en poids de MnO₂. Cela peut être du au phénomène de percolation des nanocharges dans la matrice polymérique. Les films les plus conducteurs ont l'épaisseur la plus faible possible. Ce dernier phénomène est expliqué par le confinement des nanocharges dans la matrice polymère.



Bibliographie

- [1] Amina kimouche, « Radiolyse gamma et caractérisation physicochimique de nano-objets organométalliques » Université Mentouri Constantine. pp.13-16, (2008).
- [2] P. Knauth, J. Schoonman., «Nanostructured Materials», Harry L. Tuller, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [3] Djeghboub, W. « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation » Université Mentouri Constantine pp. 4-8, (2010).
- [4] Chrissafis. K, Bikiaris, A,D, «nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymer» Thermochemica Acta pp 2-18, 523 (2011).
- [5] Alexandre. M, Dubois. P, «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials», Mater. Sci. Eng: R: Rep. V.28, pp.1–63, (2000).
- [6] D. Charlac'h, Y. Hemery, «Etude prospective sur les nanomatériaux», DIGITIP synthèse, France (2004).
- [7] Les Nanomatériaux, «effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement», AFSSET, France, Juillet (2006).
- [8] Emilie Chalmin, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Université de Marne-La-Vallée, pp.40-55, (2003).
- [9] Taffarel, S.R. Rubio, J. «Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by "manganese oxide coated zeolite», Minerals Engineering, V.23, pp.1131-1138, (2010).
- [10] Nistor, L.C., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. «Defects and phase transition in monoclinic natural hollandite: $BaxMn_8O_{16}$ ». Journal of solid state chemistry, V.109, pp.152-165. (1994).
- [11] Marthe, N-N, «Synthèse et caractérisation de la birnessite électrode posée : application a la dégradation du glyphosate», Thèse Doctorale Sciences et Ingénierie Evry, France, pp 68- 71, (2012).

- [12] POST. J.E, «Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, V. 96, pp 3447–3454, (1999).
- [13] Burns, R.G., Burns, V.M. «Manganese oxides». Mineralogical Society of America Short Course, V.6, pp 1-46, (1979).
- [14] Post, J.E. «Crystal structures of Manganese oxide minerals». *Catena supplement*, V. 21, pp.51-73, (1992).
- [15] Bahloul. A, «Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂», Université Ferhat Abbas-Sétif. pp.23-25, (2011).
- [16] Bolzan. AA, Fong. C, Kennedy. BJ and Howad, CJ, "Powder Neutron diffraction study of pyrolusite beta-MnO₂" *Austral. J. Chem.*, V.46, pp.939-944, (1993).
- [17] J. Pannetier, Pmg. Bart. Butt. Muter, V.11, pp. 51-55, (1992).
- [18] NAKAYAMA, M. KONISHI, S. TAGASHIRA, H. OGURA K. «Electrochemical Synthesis of Layered Manganese Oxides Intercalated with Tetraalkylammonium Ions», *Langmuir*, V. 21, pp 354-359. (2005).
- [19] LAMIRI, L «Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », Université Ferhat Abbas - Sétif, pp.6, (2011).
- [20] Young. M.J, Holder, A.M, George, S.M, and Musgrave. C.B, «Charge Storage in Cation Incorporated α -MnO₂», *Chemistry of Materials*, V. 27(4) pp.1172-1180, (2015).
- [21] ShunJun. L, ZiChuan. M, Lin. W and JingZe. L, «Influence of MnO₂ on the photocatalytic activity of P-25 TiO₂ in the degradation of methyl orange» *Science in China series, B: chemistry*, V.51, pp.179-185, (2008).
- [22] SEYNI, A. «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage», Université de Toulouse, pp.12-16, (2008).
- [23] Carrega. M, « Matériaux industriels, Matériaux polymères » *Industries Techniques, Série Matériaux*, Dunod, Paris, pp. 647, (2000).

- [24] Trotignon. J-P, Verdu. J, Dobraczynski. A. Piperaud. M, « Matières plastiques, structures propriétés, mise en œuvre, normalisation » Nathan, (2000).
- [25] CHABERT. F, «Elaboration par extrusion de membranes polymères pour piles à combustible», Institut national polytechnique de Grenoble pp. 27-32, (2009).
- [26] Chrissafis. K, Bikiaris. D, «Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymer» *Thermochimica Acta* 523, pp. 1–2, (2011).
- [27] ILLAIK. A, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (hdl) », Université Blaise PASCAL, pp. 8-16, (2012).
- [28] Kumari, V. Tripathi, B and Dixit, A, « β -phase manganese dioxide nanorods: Synthesis and characterization for supercapacitor applications», Indian Institute of Technology Jodhpur, Rajasthan, India pp.1-14, (2015).
- [29] Xu. M.W, and Bao. S.J, «Nanostructured MnO_2 for Electrochemical Capacitor», INTECH, edit: Rosario Carbone. Chap 12. pp.12, (2011).
- [30] Jaganyi. D, Altaf. M, Wekesa. I, «Synthesis and characterization of whisker-shaped MnO_2 nanostructure at room temperature», *Applied Nanoscience*, V.3, pp.329-333, (2012).
- [31] Benkhaya. S, El Harfi, A, «Synthesis of a new asymmetric membrane and semi prior based on a mixture of polysulfone (PSU) and polyether Imide (PEI): Application to the removal of coloring solution», *International Journal of Innovation and Applied Studies*, N° 10, pp. 285-294. (2015).

Annexe1 : Liste exhaustive et données cristallographiques des oxydes de manganèse naturels.

Groupe	Minéral	Formule	Classe cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Z	Références bibliographiques
β -MnO ₂	Pyrolusite* ou polianite	MnO ₂	Quadratique	P4 ₂ /mnm	a=4,39 Å c=2,87 Å	2	Waychunas, 1991 Yamada, 1986
β -MnO ₂	Ramsdellite	MnO ₂	Orthorhombique	P ₂ mm	a=4,53 Å b=9,27 Å c=2,87 Å	4	Burns et Burns, 1977
γ -MnO ₂	Nsutite	MnO ₂	Hexagonal	-	a=9,63 Å c=4,43 Å	12	Burns et Burns, 1977
γ -MnOOH	Manganite	MnOOH	Monoclinique	B2 ₁ /d	a = 8,88 Å b = 5,25 Å c = 5,71 Å, $\beta = 90^\circ$	8	Burns et Burns, 1977 Dachs (1963)
β -MnOOH	Feitknechtite	MnOOH	Hexagonal	P ₃ ml	a = 3,32 Å c = 4,71 Å	1	Burns et Burns, 1977
α -MnOOH	Groutite	MnOOH	Orthorhombique	P ₂ mm	a = 4,56 Å b = 10,70 Å c = 2,87 Å	4	Burns et Burns, 1977 Dent Glasser et Ingram, 1968
Psilomaléne	Romanéchtite*	Ba ₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O	Monoclinique	C2/m	a=13,93 Å, b=2,84 Å c=9,68 Å, $\beta = 92^\circ 39'$	2	Turner et Post, 1988
Hollandite α -MnO ₂ série isostructurale	Hollandite*	(Ba) ₁₋₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,96 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950
			Monoclinique	I2/m	a=10,05 Å b=2,87 Å c=9,73 Å, $\beta = 91^\circ 03'$	2	Post <i>et al.</i> , 1982
Hollandite α -MnO ₂	Cryptomélane*	(K) ₁₋₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,84 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950 Post <i>et al.</i> , 1982
			Monoclinique	I2/m	a=9,95 Å b=2,87 Å c=9,71 Å, $\beta = 90,95^\circ$	1	
Hollandite α -MnO ₂	Coronadite	(Pb) ₁₋₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,89 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950
Hollandite α -MnO ₂	Manjiroite	(Na,K) ₁₋₂ Mn ₃ O ₁₀ .xH ₂ O	Quadratique	I4/m	a=9,92 Å c=2,86 Å	1	Byström et Byström, 1950
Todorokite	Todorokite*	(Ca,Na,K)(Mg,Mn ²⁺)Mn ₃ O ₁₂ .xH ₂ O	Monoclinique	P2/m	a=9,789 Å b=2,843 Å c=9,551 Å, $\beta = 93,7^\circ$		Post et Bush, 1988
Phyllo-manganate	Birnessite	(Na,Ca,K)(Mg,Mn)n Mn ₆ O ₁₃ .5H ₂ O	Monoclinique	C2/m	a=5,14 Å b=2,84 Å c=7,17 Å, $\beta = 100,76^\circ$		Post et Veblen, 1990
Ranciéite	Ranciéite	(Ca, Mn) Mn ₄ O ₆ .3H ₂ O	Hexagonal	-	a = 2,84 Å c = 7,07 Å		Burns et Burns, 1979
Chalcophanite	Chalcophanite	ZnMn ₃ O ₇ .3H ₂ O	Triclinique	P(-1)	a=7,54 Å b=7,54 Å c=8,22 Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117,12^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	2	Burns et Burns, 1977
Lithiophorite	Lithiophorite	(Al, Li) (OH) ₂ MnO ₂	Monoclinique	C2/m	a=5,06 Å b=2,91 Å c=9,13 Å, $\beta = 100,3^\circ$	2	Wadsley, 1952
δ -MnO ₂	Vernadite	MnO ₂ .nH ₂ O, (Ca,Na,K,Mg,Fe)	Hexagonal	-	a=2,86 Å b=4,7 Å		Burns et Burns, 1979
Bixbyite	Bixbyite*	Mn ₂ O ₃ (Mn,Fe) ₂ O ₃	Cubique	Ia $\bar{3}$	a = 9,39 Å	16	Dachs, 1956
Spinelle	Hausmannite*	Mn ₂ O ₃	Quadratique	I4 ₁ /amd	a = 5,76 Å c = 9,44 Å	4	Satomi, 1961
			Cubique	Fd $\bar{3}m$	a = 8,7 Å	4	
Spinelle	Jacobsite	(MnFe ₂ O ₃)	Cubique	Fd $\bar{3}m$	a = 8,499 Å		Smyth et Bish, 1988
-	Pyrochroïte*	Mn(OH) ₂	Rhomboédrique	P(-3)ml	a=3,31 Å c=4,74 Å	1	Waychunas, 1991
-	Manganosite*	MnO	Cubique ou Octaédrique	Fm $\bar{3}m$	a=4,44 Å		Waychunas, 1991

Annexe 2 : quelle que caractéristique des polysulfone en solution

Properties	UNITE	polysulfone		polyethersulfone			polyphenylsulfone
		UDEL (SOLVAY)	ULTRASON S (BASF)	RADEL A (SOLVAY)	ULTRASON E (BASF)	SUMIKA PES (SUMITOMO)	RADEL R (SOLVAY)
Glass Transition	°C	190	187	220	225	225	220
Specific Gravity		1.24	1.24	1.37	1.37	1.37	1.29
Thermal expansion	10 ⁻⁵ /°C	5.6	5.5	4.9	5.9	5.5	5.6
Tensile Strength	MPa	70	80	83	90	84	70
Elongation at break	%	>50		>50		40-80	>50
Flexural strength	MPa	106		111		129	91
Flexural modulus	MPa	2690	2600	2900	2700	2550	2410
Melt flow index (2.16 kg)	g/10min	2-9 (343°C)	5-15 (343°C)	9-15 (380°C)	7-30 (355°C)		9-14 (365°C)

