

Caractérisation optique de films de Polyamide6/Polyaniline pour des applications photovoltaïques

Mezdour Douniazad

Laboratoire d'études des matériaux (LEM), Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel, Algérie

mezdourd@gmail.com

Résumé— Le présent travail s'intéresse à la caractérisation de films polymères bicouches en polyamide/polyaniline. La polyaniline (PANI) est polymérisée à la surface de la matrice polyamide6 (PA6) lui conférant un caractère conducteur. La combinaison des propriétés des deux matériaux permet leur utilisation dans des domaines très variés. Différentes concentrations d'aniline ont été polymérisées dans les films donnant des concentrations proportionnelles en PANI. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier les liaisons présentes dans les films et détecter d'éventuelles interactions. La caractérisation optique des échantillons a été faite par la technique de la spectrophotométrie UV-visible. Aucun changement remarquable n'a été décelé sur les spectres IR après polymérisation de l'aniline, les films bicouches arborent le même spectre que le film vierge. La concentration de PANI n'a aucun effet sur les bandes d'absorption et aucune interaction n'a été détectée entre les deux polymères. La caractérisation optique a montré l'existence de deux zones d'absorption, dont l'une se situe dans le proche infra-rouge. Le gap optique des films tend à diminuer en fonction de la concentration croissante de PANI d'où leur utilisation potentielle dans les dispositifs photovoltaïques.

Keywords— polymère, polyamide, polyaniline, propriétés optiques

I. INTRODUCTION

La spécificité des propriétés mécanique des polymères (grande flexibilité, résistance aux chocs, au vieillissement, à la fatigue....) et chimiques (résistance à l'abrasion et aux agents chimiques) suscite un intérêt grandissant dans l'industrie pour répondre à des problèmes techniques de plus en plus complexes dans les domaines aussi exigeants que l'automobile, l'aéronautique, ou le médical. La finalité de la mise en œuvre d'un composite est de combiner deux ou plusieurs matériaux (renfort, matrice) tout en créant une synergie entre ces différents constituants afin qu'il en résulte un produit performant.

Il existe trois grandes familles de polymères: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Nous nous trouvons aujourd'hui devant un regain d'intérêt pour les polymères thermoplastiques qui présentent une phase liquide à haute température. Ces derniers sont composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramification. Ils se ramollissent au chauffage et donnent après refroidissement le matériau solide. Ce phénomène est réversible et cette caractéristique permet de recycler ces matières [1]. Dans cette catégorie se trouvent les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), les vinyliques (polychlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyamides et les styréniques (polystyrène, polystyrène expansé) [1]. Par le volume annuel de production, le nombre de polymères

différents et la variété des applications, la famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles citées précédemment [2].

Pour les renforts, les fibres issues de la biomasse présentent de nombreux atouts (impacts environnementaux faibles, bonnes propriétés mécaniques spécifiques). Dans la catégorie des polymères conducteurs on peut citer la polyaniline (PANI).

L'objectif principal de notre travail est d'établir les caractéristiques optiques de films bicouche polyamide6/PANI en vue de leur application potentielle dans le photovoltaïque.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Elaboration des Films

La technique utilisée ici consiste à impregner les films de polyamide6 (PA6) d'aniline à la concentration désirée. Afin d'obtenir la polymérisation sur une seule surface du film, ce dernier est placé dans une cellule spécialement conçue pour cacher l'autre face du film de la solution oxydante pour obtenir une seule face conductrice. Cette cellule est ensuite remplie avec la solution oxydante d'ammonium persulfate (APS) en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) pour polymériser l'aniline. Après polymérisation, le film transparent devenu vert sur une face est rincé dans le n-hexane pendant 24 h pour extraire l'aniline qui n'a pas réagi.

B. Techniques de Mesure

Les mesures Infra-rouge (IR) ont été réalisées en utilisant un appareil de type Shimadzu IRAffinity-1 conjointement au logiciel IR solution pour le traitement des données. Les mesures UV-vis ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Shimadzu UV-1601.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Spectroscopie IR

Pour identifier les pics caractéristiques du PA6, nous avons comparé le spectre IR d'absorption enregistré pour le film vierge de PA6 (Fig. 1) et celui trouvé dans la littérature [3] représenté par la Fig. 2. Nous retrouvons les mêmes pics légèrement décalés en fréquence. Le PA6 se caractérise donc par des pics d'absorption situés respectivement à 590 cm^{-1} , $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ et $3050\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Ces pics correspondent à l'énergie de vibration de liaisons moléculaires existant dans le film. Le tableau I résume les liaisons identifiées dans notre film.

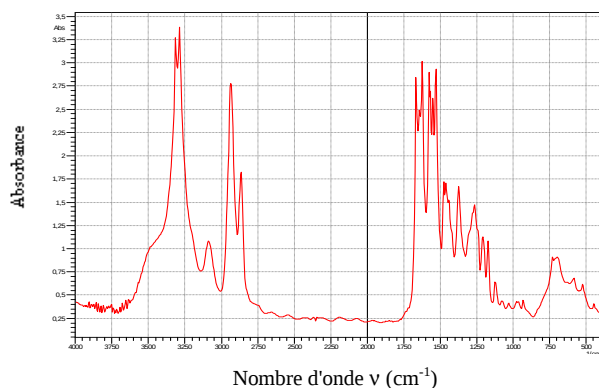


Fig. 1. Spectre IR du PA6 vierge.

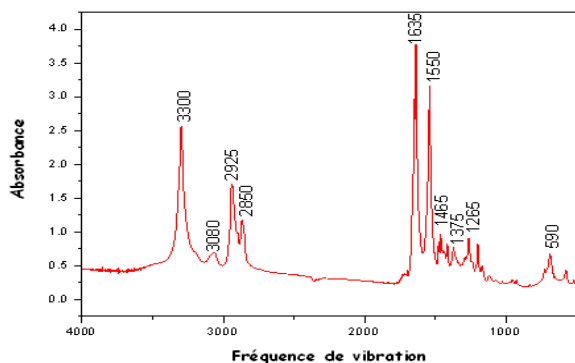


Fig. 2. Pics d'absorption IR caractéristiques du PA6 vierge [3].

TABLEAU I. BANDES D'ABSORPTION IR DU PA6.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison
700	Déformation (C-N)
1275	Elongation (C-H)
1350	Elongation (C-H)
1450	Elongation (C-H)
1500-1700	Déformation (N-H, bande amide secondaire) Elongation (C=O, fonction amide)
1875	C=O anhydride d'acide
3100	C-H aromatique
3300	N-H amine primaire

Pour confirmer la présence de la polyaniline dopée HCl dans nos films et de déterminer les interactions possibles entre elle et la matrice polyamide, le spectre IR typique de PANI-HCl a été comparé avec nos films composites. La Fig. 3 retrace les bandes d'absorption typique de la polyaniline [4]: Deux bandes intenses à 1500 cm⁻¹ et 1465 cm⁻¹ associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde. Ces deux bandes donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [5]. Les bandes à 1301 cm⁻¹ et 1231 cm⁻¹ correspondent aux elongations (C-N) du polymère. La bande située à 1610 cm⁻¹ est due à la conversion des cycles quinoïdes en cycle benzoïdes. La bande qui apparaît vers 1150 cm⁻¹ correspond au mode de vibration (B-NH⁺=Q) formé lors de la protonation de la PANI, cette bande confirme la protonation de l'éméraldine [6]. La bande la plus faible qui apparaît à 885 cm⁻¹ correspond à la déformation hors plan du C-H aromatique.

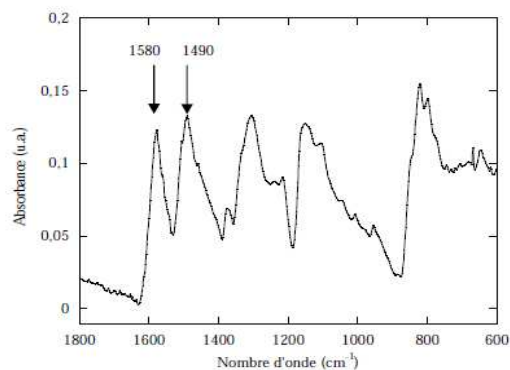


Fig. 3. Spectre IR de la polyaniline dopée HCl [4].

La Fig. 4 illustre l'effet de la concentration de PANI-HCl sur le spectre IR du polyamide 6 (p est la concentration d'aniline polymérisée dans les films). Il semblerait que les pics du film vierge et ceux des films composites se superposent et il est difficile de distinguer une quelconque évolution en fonction de la concentration. En plus, les pics de PANI et de PA6 se confondent, seules leur intensité augmente. Un léger épaulement apparaît pour les films composites à la fréquence 1700-1750 cm⁻¹. Cet épaulement devient plus franc avec l'augmentation de la concentration de PANI. Nous avons toutefois décelé un petit pic qui apparaît seulement pour les films composites à la fréquence de 2300 cm⁻¹ environ, il pourrait s'agir d'un pic lié à la présence de la PANI ou à une éventuelle interaction entre la PANI et la matrice PA6. Ces légères différences sont mises en évidence sur la Fig. 5 illustrant la comparaison entre un film PA6 vierge et celui contenant de la PANI.

B. Spectroscopie UV-vis

La Fig. 6 montre des spectres d'absorption UV-vis obtenus pour l'ensemble des films de PA6/PANI (PA6 vierge, p=1.63%, p=4.23%, p=9%), p étant la concentration d'aniline utilisée pour élaborer les films. On remarque que l'absorbance du PA6 vierge est presque nulle, ce qui correspond à une transmission quasi-totale de la lumière incidente. Ceci est en bon accord avec la Fig. 7 illustrant l'absorbance du PA6 vierge [3]. Pour les autres films, on voit que l'absorbance augmente proportionnellement avec le contenu de PANI. On remarque l'apparition de trois bandes d'absorption situées à 350 nm, 450 nm et 780 nm. Ces bandes sont élargies à la concentration de 9 % à cause de la saturation de l'appareil de mesure dont le maximum d'absorption mesurable est 4.

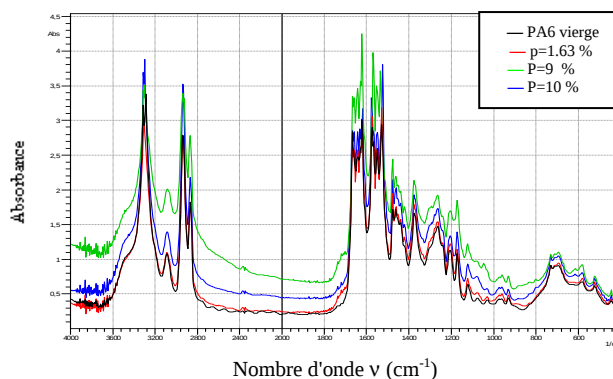


Fig. 4. Spectre d'absorption IR des films PA6/PANI.

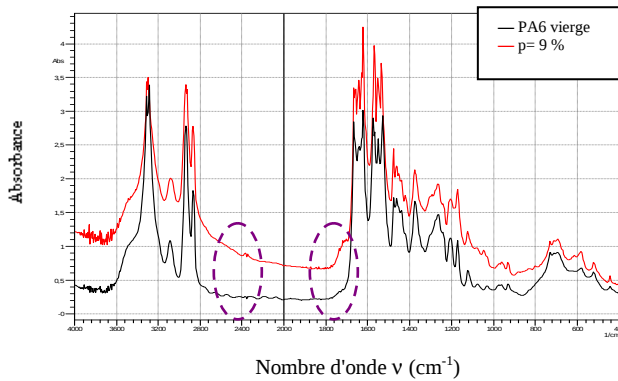


Fig. 5. Comparaison entre un film PA6 vierge et celui contenant une forte concentration de PANI.

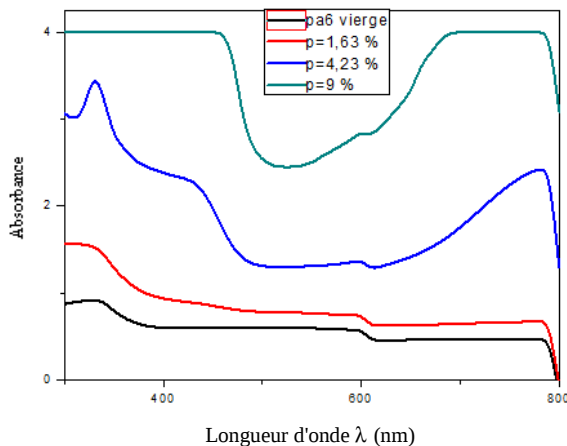


Fig. 6. Absorbance UV-vis de films de PA6 contenant différentes concentrations p de PANI.

Cette valeur correspond à des échantillons très opaques et absorbants. En effet le film à 9 % n'est pas transparent, il arbore une couleur vert foncée par rapport aux films de moindre concentration. Cette forte absorption est due à la présence de la PANI dans les films. Ceci est confirmé par la Fig. 8 représentant le spectre UV-Vis en absorption de la PANI-HCl [4]. Les bandes d'absorption situées à 360 nm, 440 nm et à 780 nm conformément à la littérature [7] correspondent respectivement aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ sur les structures benzenoides (bande à 360 nm), π -polaron (bande à 440 nm) et polaron $-\pi^*$ (bande large à 780 nm).

La leucoemeraldine base est isolante. D'après la littérature [8], la bande d'absorption optique située à environ 320 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau libre (LUMO) sur les cycles benzéniques, ce qui en fait un matériau à large bande interdite. Dans le spectre de l'emeraldine base, on observe une large bande autour de 620 nm due au transfert de charge entre le plus haut niveau occupé (HOMO, sur le cycle benzène) et le plus bas niveau libre (LUMO, sur le cycle quinone), c'est-à-dire à une transition de type excitonique. sur les cycles quinones apparaît [9]. La bande excitonique est légèrement déplacée vers 563 nm. Dans la pernigraniline, en plus de la bande à 326 nm, une nouvelle absorption à 269 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ la forme d'éméraldine sel. Ceci confirme l'état semi-conducteur de la PANI présente à la surface des films.

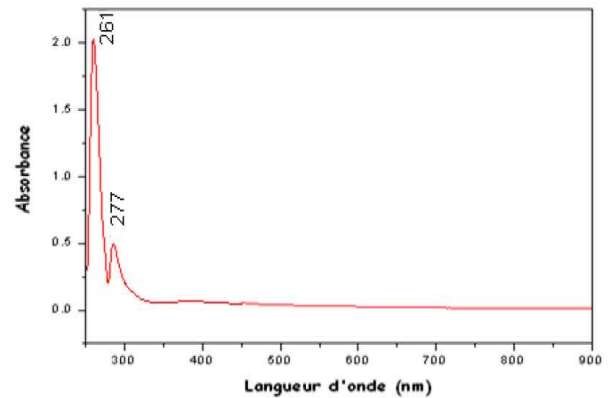


Fig. 7. Spectre UV d'absorbance du PA6 [3].

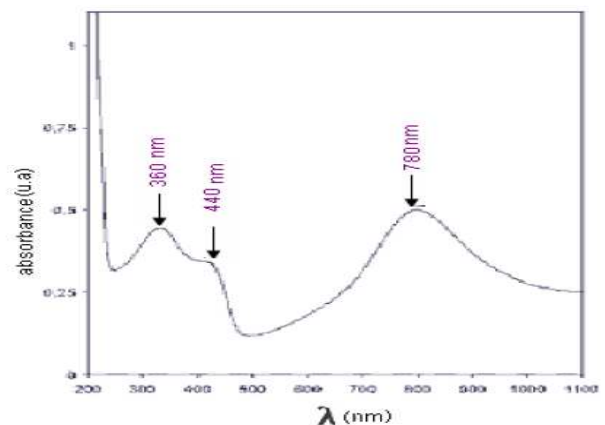
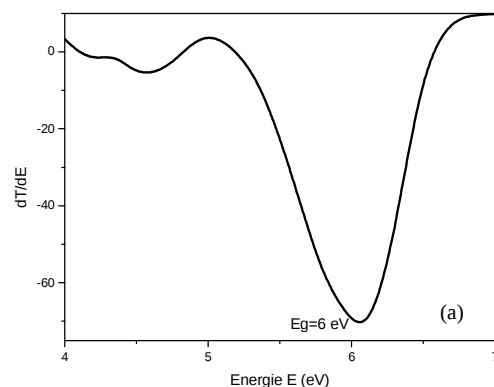


Fig. 8. Spectre d'UV-vis de la PANI-HCl [4].

En conclusion, la présence des trois pics d'absorption dans nos films suggère la stabilisation de la polyaniline sous

La dérivée de la transmittance en fonction de l'énergie a permis de déterminer le gap optique des films. La Fig. 9 représente la variation de dT/dE en fonction de l'énergie, des films PA6 vierge et ceux contenant différentes concentrations de PANI. On remarque que le gap optique du film pur se situe à une énergie de 6 eV (Fig.9-a) traduisant le caractère isolant du polyamide transparent qui transmet tout le spectre visible. L'incorporation de PANI dans la matrice contribue à l'absorption d'une partie du spectre donnant une couleur verte au film (absorption dans le rouge) et fait ainsi décaler ce gap vers les faibles énergies. En effet, ces énergies d'absorption commencent à diminuer en fonction de la concentration croissante de PANI.



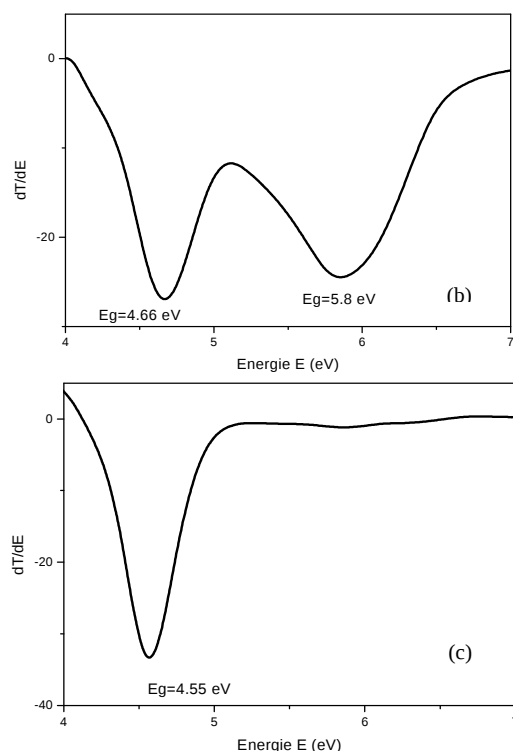


Fig. 9. Variation de dT/dE en fonction de l'énergie E pour des films de PA6 contenant différentes concentrations de PANI: (a) film vierge, (b) $p=1.63\%$, (c) $p=9\%$.

Le pic caractéristique du PA6 diminue à $p=1.63\%$ jusqu'à disparaître à $p=4.23\%$ au profit d'un pic croissant caractéristique de PANI situé à 4.66 eV (Fig.9-b), puis à 4.55 eV respectivement (Fig.9-c). Ceci peut être expliqué par le phénomène de percolation de la PANI dans les films.

IV. CONCLUSIONS

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation des matériaux composites polymères conducteurs en surface à base de polyamide comme matrice

et de PANI comme polymère conducteur en vue de leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectronique.

L'analyse par spectroscopie IR n'a décelé aucune interaction entre la PANI et le polyamide utilisé. Les films sont constitués de deux phases distinctes sans formation de phase intermédiaire. La concentration de PANI s'est révélée sans effet sur les spectres, les pics de PANI et de polyamide étant confondus.

Outre le fait que les films absorbent dans le proche infrarouge, la caractérisation optique par la technique UV-visible a montré une diminution du gap optique inversement proportionnelle à la concentration de PANI indiquant l'amélioration de la conductivité suite à la percolation des amas de PANI.

REFERENCES

- [1] Crawford R.J., Nugent P.J. A New Process Control System For Rotational Moulding. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 1992;17(1):23-31.
- [2] Guerin B. Polyamide PA. *Techniques de l'Ingénieur* 1994, a3360.
- [3] Hafsaoui S.L. Etude et Modélisation de la Stabilité Thermique et des Propriétés des Polyamides au Cours du Rotomolage. Thèse de doctorat, Paris Tech 2013.
- [4] Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog Poly Sci* 1998;23:277-324.
- [5] Kang E.T., Neoh K.G., Tan T.C., Khor S.H. Structural Studies Of Poly(P-Phenylenamine) And Its Oxidation. *Macromolecules* 1990;23:2918-26.
- [6] Tang J., Jing X., Wang B., Wang F. Infrared Spectra Of Soluble Polyaniline. *Synth Met* 1988;24:231-38.
- [7] Champagne A. Synthèse Et Caractérisation De Nouveaux Matériaux Dérivés De La Polyaniline. Maîtrise en chimie, Université Laval Québec 2011.
- [8] Wang X. Couplage Spectro-électrochimique Raman-Impédance : Application à la Polyaniline. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI 2009.
- [9] Cao Y. Spectroscopic Studies Of Acceptor And Donor Doping Of Polyaniline In The Emeraldine Base And Pernigraniline Forms. *Synth Met* 1990;35(3):319-32.