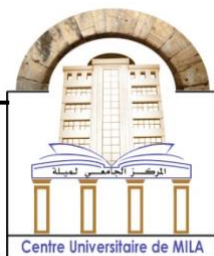


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



N° Ref :

Centre Universitaire Abdel hafid BOUSSOUF- Mila

Institut des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Biologiques et Agricoles

Mémoire préparé en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie Appliquée

Thème :

Synthèse du polymère dérive de carbazole

Présenté par :

- SELLOUM Imane
- LOUCIF Wissal

Devant le jury :

- KHENNAOUI Badis	MCA	Président
- AMMIMOUR Mouna	MCB	Examinatrice
- BOURAS Ouassila	MAA	Promotrice

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH le Tout-Puissant, qui nous a accordé la santé, la patience, la force et la volonté nécessaires pour mener à bien ce mémoire.

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Madame **BOURAS Ouassila**, notre encadrante, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son accompagnement constant et son engagement tout au long de cette recherche. Son soutien a été un véritable moteur dans les moments de doute et de difficulté. Nous lui témoignons ici toute notre reconnaissance et notre profond respect.*

*Nous adressons également nos vifs remerciements aux membres du jury, **Monsieur KHENNAOUI B. et Mme AMMIMOUR**, pour avoir accepté d'évaluer ce travail, et pour leurs remarques pertinentes qui ne manqueront pas d'enrichir la portée scientifique de cette étude.*

*Nous remercions aussi chaleureusement **le groupe du laboratoire du Centre Universitaire de Mila**, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée tout au long de cette aventure scientifique. Leur soutien technique et moral a été d'une grande valeur.*

Enfin, et surtout, nous exprimons notre plus profonde gratitude à nos familles respectives, pour leur confiance inébranlable, leur amour et leur appui constant, même dans les périodes les plus difficiles.

Merci

à toutes celles et ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, dans la réalisation de ce travail. Que chacun trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

Dédicace

À mon cher père, mon pilier et ma fierté, toi qui m'as appris à ne jamais baisser les bras. Je te dédie avec tout mon amour le fruit de mes efforts.

À l'âme pure de ma mère disparue, qui continue de vivre en moi à travers ses prières et son amour éternel... امي رحمك الله واسكنك الفردوس الأعلى

À mes frères et sœur bien-aimés : CHAÏMA, HOUSSEM-EDDINE, HAMZA ET BESSAM, votre présence et votre soutien ont été essentiels dans chaque étape de mon parcours.

Et je n'oublie pas, du fond du cœur : HIBA, OUSSAMA ET ISLAM, dont la bienveillance et le sourire m'ont toujours réconfortée et motivée.

À ma grand-mère chérie, source de tendresse et de sagesse, merci pour ton amour inconditionnel .J'ai choisi MADAME BOURAS Ouassila comme encadrant par estime et affection pour ses qualités humaines et pédagogiques. Je lui suis profondément reconnaissant(e) pour son accompagnement précieux et son soutien tout au long de ce travail.

IMANE

Dédicace

Cette dissertation est principalement dédiée à :

Tous les Moudjahidines de Palastine et les peuples libres du monde

qui continuent de défendre les valeurs de liberté et de dignité.

Aux âmes de chaque enfant, femme, aîné, personnel médical, journaliste et

perdu en Palestine au cours de 629 derniers jours et à travers 76 ans d'oppression et de colonialisme brutal.

Remerciement

Je rends grâce à Dieu Tout-Puissant pour m'avoir donné la force, la patience et la sagesse nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier mes parents, mes sœurs, mon frère, mon neveu et mes amies qui m'ont soutenues et encouragée tout au long de cette recherche.

Je tiens à remercier ma directrice de recherche Mme Bouras, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ses qualités humaines m'ont profondément touchées.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui m'ont fait le grand honneur d'évaluer ce travail.

WISSAL

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation du poly(N-vinylcarbazole) (PVK), un polymère dérivé du carbazole, présentant des propriétés optoélectroniques intéressantes pour les dispositifs organiques. La synthèse a été réalisée par la polymérisation radicalaire en solution à l'aide du réactif l'AIBN comme initiateur, pendant 2h, à température 80°C et Rendement évalué à environ 73.6%.

L'analyse FTIR a permis de confirmer la polymérisation du NVK par la disparition des bandes caractéristiques de la double liaison vinylique (1855 cm^{-1} et 1920 cm^{-1}), remplacées par l'apparition des bandes propres aux liaisons aliphatiques C–H dans le PVK, notamment à 3058 cm^{-1} (C–H aromatique), 2997 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} (C–H élongation asymétrique de la liaison C–H du groupement CH_2 de la chaîne aliphatique), ainsi qu'à 1224 cm^{-1} (C–N). Ces résultats confirment la formation du polymère.

Le spectre UV-Visible du PVK présente des bandes d'absorption à 305 nm et 323 nm, traduisant un élargissement de la conjugaison π et un décalage bathochrome significatif par rapport au monomère. Le gap optique du PVK a été estimé à 3,59 eV, ce qui confirme son comportement semi-conducteur. L'analyse thermique par DSC a révélé une transition vitreuse autour de 220 °C et une stabilité thermique allant jusqu'à 250 °C. L'imagerie MEB a montré une morphologie homogène et dense, confirmant une bonne structuration du polymère à l'échelle microscopique.

L'ensemble des résultats confirme la réussite de la synthèse et met en évidence les propriétés prometteuses du PVK pour des applications optoélectroniques telles que les OLED, cellules photovoltaïques ou dispositifs de mémoire.

Mots-clés: Poly(N-vinylcarbazole), FTIR, UV-Visible, DSC, MEB, semi-conducteurs organiques, polymérisation radicalaire.

يركز هذا العمل على تخليق وخواص بولي (-فينيل كربازول)(PVK) ، وهو بوليمر مشتق من الكربازول يتمتع بخصائص بصرية وإلكترونية واعدة للتطبيقات العضوية. تم إجراء التخليق عن طريق البلمرة الجذرية الحرة في محلول باستخدام AIBN كمبادر، عند درجة حرارة 80 °C لمدة ساعتين، وبمردود قدره حوالي 73.6%.

أكد تحليل FTIR حدوث البلمرة من خلال اختفاء الاطياف المميزة للرابطة المزدوجة الفينيلية (1855 و 1920 سم⁻¹)، وظهور اطياف جديدة تمثل روابط C-H الأليفاتية في PVK ، لا سيما عند 3058 سم⁻¹ (C-H عطرية)، و 2997 و 2930 سم⁻¹ (C-H أليفاتية و 1224 سم⁻¹ (C-N). وتؤكد هذه النتائج تكوّن البوليمر.

أظهر طيف UV-Visible للبولي (-فينيل كربازول)(PVK) اطياف امتصاص عند 305 و 323 نانومتر، مما يشير إلى توسع في الترافق الإلكتروني (π -conjugaison) وانزياح ملحوظ مقارنةً بالمونومير. وقد قُدرت فجوة الطاقة (Eg) لل-PVK بحوالي 3.95 إلكترون فولت (eV) ، مما يدل على سلوكه كأشباه موصلات. كما كشفت تحاليل DSC عن درجة انتقال زجاجي عند حوالي 220 °C واستقرار حراري يصل إلى 250 °C كما أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) مورفولوجيا متجانسة وكثيفة، مما يدل على تنظيم بنيوي جيد على المستوى المجهري.

تؤكد هذه النتائج نجاح التخليق وتبرز الخصائص الواعدة لبولي (إن-فينيل كربازول) في التطبيقات البصرية والإلكترونية مثل OLEDs، والخلايا الكهروضوئية، أو أجهزة الذاكرة.

الكلمات المفتاحية: بولي (إن-فينيل كربازول)، FTIR ، UV-Visible ، DSC ، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) ، أشباه الموصلات العضوية، البلمرة الجذرية الحرة.

Abstract

This study focuses on the synthesis and characterization of poly(N-vinylcarbazole) (PVK), a polymer derived from carbazole with promising optoelectronic properties for organic devices. The synthesis was carried out by free radical polymerization in solution using AIBN as the initiator, at 80 °C for 2 hours, with a yield of approximately 73.6%.

FTIR analysis confirmed the polymerization of NVK by the disappearance of the characteristic bands of the vinyl double bond (1855 cm⁻¹ and 1920 cm⁻¹), replaced by the appearance of new bands corresponding to aliphatic C–H bonds in PVK, notably at 3058 cm⁻¹ (aromatic C–H), 2997 cm⁻¹ and 2930 cm⁻¹ (aliphatic C–H), as well as 1224 cm⁻¹ (C–N). These results confirm the formation of the polymer.

The UV-Visible spectrum of PVK showed absorption bands at 305 nm and 323 nm, indicating an extension of π -conjugation and a significant bathochromic shift compared to the monomer. The optical band gap (E_g) of PVK was estimated to be 3.59 eV, confirming its semiconducting nature. Thermal analysis by DSC revealed a glass transition temperature around 220 °C and thermal stability up to 250 °C. SEM imaging showed a homogeneous and dense morphology, confirming good microstructural organization of the polymer.

All these results confirm the successful synthesis and highlight the promising properties of PVK for optoelectronic applications such as OLEDs, photovoltaic cells, or memory devices.

Keywords: poly(N-vinylcarbazole), FTIR, UV-Visible, DSC, SEM, organic semiconductors, free radical polymerization.

Liste des abréviations

- HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- PC** : Polymères Conducteurs
- BC** : bande de conduction
- Eg** : Largueur de bande interdite (Barrière énergétique)
- TEOC** : Transistors organiques à effet de champ
- CPO** : Cellules photovoltaïques organiques
- OLED** : Diodes électroluminescentes organiques (Organic Light Emitting Diodes)
- OFET** : Transistors à effet de champ organiques (Organic Field Effect Transistors)
- CITC** : Complexes internes de transfert de charges
- SCO** : Semi-conducteur organique
- CTC** : Complexes d'entraînement de charges
- SC** : Semi-conducteur
- Li-polymère** : Batterie au lithium-polymère.
- PCZ** : Polycarbazole
- NVK** : N-vinylcarbazole
- PVK** : Poly(N-vinylcarbazole)
- ZnO** : Oxyde de zinc
- p-n** : Jonction semi-conductrice de type p-n (positif-négatif)
- LAMs** : LessActivatedMonomers
- UV-Vis** : UltraViolet Visible
- IR** : Spectroscopie infrarouge
- DRX** : diffraction des rayons X
- FTIR** : Transformée de Fourier La spectroscopie infrarouge
- MEB** : microscope électronique à balayage
- PL** : photoluminescence

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Résumé

ملخص

Abstract

Liste des abréviations

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Fondements théoriques et structures des polymères à base de carbazole

Introduction 4

I.1. Polymères π -conjugués 4

I.1.1. Historique 4

I.1.2. Propriétés électroniques 5

I.1.3. Caractère semi-conducteur et la conjugaison π 8

I.1.4. Caractères semi-conducteurs 10

I.2. Polymère Conducteur 10

I.2.1. Historique 10

I.2.2. Les polymères conducteurs 11

I.2.3. Types des polymères conducteurs 13

I.2.3.1. Polymères conducteurs extrinsèques 13

I.2.3.2. Polymères à conduction ionique 13

I.2.3.3. Polymères intrinsèquement conducteurs 13

I.2.4. Propriétés des polymères 13

I.2.5. Méthode de synthèse	14
I.2.5.1. Les polymérisations par étapes	14
I.2.5.2. Réactions de polymérisation	14
I.2.5.3. Divers types des phases de la polymérisation.....	15
I.3. Le carbazole	17
I.3.1. Définition du carbazole	17
I.3.2. Structure.....	18
I.3.3. Réactivité du carbazole.....	18
I.3.4. Propriétés électroniques.....	19
I.3.4.1. Caractère donneur d'électrons (effet du groupement azote).....	19
I.3.4.2. Influence sur la conjugaison des polymères dérivés.....	19
I.4. Polycarbazole (PCz)	19
I.4.1. Structure.....	19
I.4.2. Propriétés	20
I.4.3. Applications	21
I.5. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)	21
I.5.1. Définition du Poly (N-vinylcarbazole) (PVK)	21
I.5.2. Structure du Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)	22
I.5.3. Propriétés du Poly(N-vinylcarbazole) (PVK).....	23
I.5.3.1. Propriétés optiques et optoélectroniques	24

Chapitre II : Méthodes d'analyses

II.1. Spectroscopie UV-Visible	26
II.2. Analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	26
II.3. Spectroscopie FTIR	27
II.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	28

Chapitre III : Partie pratique synthèse et appareils utilisés

Introduction	30
III.1. Propriétés des solvants utilisées	30
III.1.1. Chloroforme (CHCl ₃).....	30
III.1.2. Toluène (C ₇ H ₈).....	30
III.1.3. Méthanol (CH ₃ OH)	31
III.1.4. L'AIBN (azobisisobutyronitrile)	31
III.2. L'évaporateur rotatif.....	32
III.3. Le rendement (Rd).....	32
III.4. Solubilité du PVK.....	33
III.5. Matériels et produits	33
III.6. Mode opératoire (adapté de la méthode de Mourtzis et al.) [51].....	33
III.6.1. Précipitation	35
III.6.2. Filtration et séchage	35

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Introduction	38
IV.1. Résultats et interprétation.....	38
IV.1.1. Caractérisations par l'infra rouge	38
IV.1.2. Caractérisations par microscope électronique à balayage	43
IV.1.3. Caractérisations par DSC.....	44
IV.1.4. Caractérisations par UV-Visible.....	45
IV.1.4.1. Interprétation des spectres UV-Visible	45
Conclusion	47
Perspectives.....	48
Références bibliographiques.....	49

Liste des figures

Figure 1 : Formes limites de résonance du poly(para-phénylène) et du polythiophène.	6
Figure 2 : Architecture de polymères π - conjugués formés à partir de complexes internes de transfert de charges (CITC).	7
Figure 3 : Principales familles de polymères conjugués.	8
Figure 4 : Illustration du mécanisme de formation de bandes d'énergies avec l'augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacétylène.	9
Figure 5 : Exemple des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.	12
Figure 6 : Structure du carbazole.	18
Figure 7 : Structure chimique du PVK.	22
Figure 8 : Principe de mesure en spectroscopie UV/V.	26
Figure 9 : Principe d'un dispositif DSC : configuration du creuset d'échantillon et du creuset de référence avec thermocouples intégrés.	27
Figure 10 : Système d'analyse thermique DSC (C-Therm) connecté à un ordinateur pour l'enregistrement des données thermiques.	27
Figure 11 : Fonctionnement d'un spectromètre FTIR.	28
Figure 12 : Principe du microscope électronique à balayage (MEB).	28
Figure 13 : Structure tétraédrique du chloroforme (CHCl_3).	30
Figure 14 : Représentation tridimensionnelle de la molécule de Toluène (C_7H_8).	31
Figure 15 : Représentation tridimensionnelle de la molécule de Méthanol (CH_3OH).	31
Figure 16 : Structure de l'AIBN.	32
Figure 17 : Polymérisation radicalaire du vinylcarbazole.	34
Figure 18 : L'échantillons à peser.	34
Figure 19 : Polymérisation radicalaire du N-vinylcarbazole.	34
Figure 20 : Précipitation du polymère synthétisé.	35
Figure 21 : Observation visuelle lors d'une précipitation du polymère.	35
Figure 22 : Étape de filtration.	36

Figure 23 : séchage thermique du polymère.	36
Figure 24 : Peser du polymère résidu.....	36
Figure 25 :Récupération du méthanol par le rotavap.	37
Figure 26 : Spectre de l'infra rouge du VCz.....	39
Figure 27 : Spectre de l'infra rouge du PVK.....	40
Figure 28 : image de PVk par MEB.....	43
Figure 29 : Analyse Thermique Différentielle de polyvinylcarbazole (PVK) par DSC : Évolution de la Masse et des Flux Caloriques en Fonction de la Température.	44
Figure 30 : Spectre UV-Visible du Monomère Vinylcarbazole – Transitions $\pi \rightarrow \pi$	45
Figure 31 : Spectre UV-Visible du Polyvinylcarbazole (PVK).....	46

Liste des tableaux

Tableau 1 : Synthèse des propriétés clés..... 21

Tableau 2 : Valeur expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et la température de dégradation du PVK. 24

Tableau 3 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du monomère Vbz et leurs attributions fonctionnelles 40

Tableau 4 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du polymère VC et attribution des vibrations..... 41

Introduction générale

Introduction générale

Depuis leur découverte au début du siècle dernier, les isolants organiques solides n'ont cessé d'évoluer. Ces matériaux peu onéreux, facilement recyclables et dotés d'excellentes propriétés isolantes, d'une grande résistance aux attaques chimiques et de bonnes caractéristiques mécaniques et optiques [1], sont utilisés pour les applications optoélectronique,

Les polycarbazoles (PCz) et leurs dérivés sont bien connus pour leurs excellentes propriétés électro actives et photo actives. Ces caractéristiques en font des candidats très prometteurs pour des matériaux de transport de trous à haute mobilité et des rendements photoluminescents élevés. Les systèmes polymères hétérocycliques à base de carbazole peuvent être polymérisés chimiquement ou électro chimiquement pour produire des matériaux aux propriétés intéressantes, avec de nombreuses applications telles que les dispositifs électroluminescents [2].

Le choix de ce sujet s'appuie sur l'intérêt croissant que suscitent les polymères conducteurs dans les domaines de l'électronique organique, des cellules photovoltaïques et des dispositifs électroluminescents. Le carbazole, grâce à sa structure aromatique stable et sa capacité à être facilement fonctionnalisé, représente une base idéale pour la synthèse de polymères aux propriétés optoélectroniques intéressantes. Ainsi, ce travail vise à explorer la synthèse de polymères dérivés du carbazole, notamment le polyvinylcarbazole (PVK), dans le but de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et leur potentiel dans des applications technologiques avancées.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse du PVK et leur caractérisation. L'objectif principal est d'optimiser les conditions de polymérisation pour obtenir un polymère de bonne qualité, tout en étudiant ses propriétés à travers différentes techniques d'analyse.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres complémentaires :

premier chapitre est consacré à l'étude théorique des polymères π -conjugués. Il met en lumière leur nature semi-conductrice, qui découle de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne polymérique. Les différentes catégories de polymères conducteurs y sont présentées, ainsi que leurs propriétés fondamentales et les principales méthodes de synthèse utilisées pour leur élaboration.

Dans une seconde partie, l'accent est mis sur le carbazole et ses dérivés, en particulier le polycarbazole (PCz) et le polyvinylcarbazole (PVK). Leur structure chimique, leurs propriétés physico-chimiques et spectrales sont détaillées, en soulignant leurs multiples applications

dans le domaine technologique, notamment dans les dispositifs optoélectroniques, les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes.

- Ce **deuxième** chapitre porte sur les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des polymères. Il décrit les principes fondamentaux ainsi que les apports analytiques de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de la microscopie électronique à balayage (MEB), de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et de la spectroscopie UV-visible (UV-Vis). Ces outils analytiques permettent d'évaluer les propriétés structurales, thermiques et optiques des matériaux polymériques, fournissant ainsi des informations essentielles sur leur morphologie, leur stabilité thermique et leur comportement optoélectronique.
- **Partie expérimentale :**

Cette partie est consacrée aux conditions et aux paramètres de la synthèse du matériau polymérique. Elle décrit les méthodes suivies ainsi que les conditions optimales adoptées pour assurer l'obtention d'un polymère de qualité adaptée à l'analyse.

Partie des résultats et de leur analyse :

Cette section présente les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de diverses techniques analytiques.

La spectroscopie infrarouge (**IR**) a permis de confirmer la formation du polymère en identifiant ses groupes fonctionnels caractéristiques.

L'imagerie par microscope électronique à balayage (**MEB**) a révélé la morphologie de surface du polymère synthétisé.

L'analyse thermique par la méthode **DSC** a mis en évidence la stabilité thermique du polymère ainsi que sa température de transition vitreuse.

Enfin, la spectroscopie **UV-Visible** a permis de caractériser les propriétés optiques du matériau.

Conclusion, la synthèse et la caractérisation du polyvinylcarbazole ont été couronnées de succès, confirmant la formation du polymère et mettant en lumière son potentiel dans le domaine des matériaux organiques semi-conducteurs.

Compte tenu des propriétés optiques et électroniques prometteuses du carbazole et de ses dérivés, un intérêt croissant se manifeste pour la conception de stratégies de synthèse innovantes visant à améliorer davantage leurs performances dans diverses applications optoélectroniques. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de synthèse efficaces pour les dérivés du carbazole représente une avancée significative dans le domaine des sciences des matériaux et

peut bénéficier à la société dans son ensemble. En optimisant les performances des dispositifs optoélectroniques par la conception et la synthèse de nouveaux dérivés du carbazole, nous pouvons ouvrir la voie à un avenir plus durable et contribuer au développement des technologies de prochaine génération. [3]

Chapitre I :
Fondements théoriques et
structures des polymères à
base de carbazole

Introduction

Ce chapitre présente les fondements théoriques nécessaires à la compréhension des polymères organiques conjugués, en insistant sur leur comportement semi-conducteur issu de la délocalisation électronique π . Après une introduction aux principales familles de polymères conducteurs et à leurs mécanismes de synthèse, l'étude se focalise sur le carbazole et ses dérivés, en particulier le poly(N-vinylcarbazole) (PVK), qui jouent un rôle clé dans le développement de matériaux optoélectroniques innovants. Les propriétés électroniques, structurales et fonctionnelles de ces composés seront explorées afin de justifier leur sélection dans le cadre de notre travail expérimental.

I.1. Polymères π -conjugués

I.1.1. Historique

Les polymères conjugués constituent une catégorie prometteuse de polymères fonctionnels, dotés d'une structure moléculaire qui présente une alternance de liaisons insaturées facilitant la délocalisation des électrons sur une longue distance le long de la chaîne conjuguée. Ce trait leur donne des caractéristiques optoélectroniques exceptionnelles, combinant la résistance mécanique des polymères aux propriétés électroniques des semi-conducteurs. [4],[5].

Considérés traditionnellement comme des isolants, les polymères ont vu leur image radicalement modifiée en 1977 lorsque MacDiarmid, Shirakawa et Heeger ont dévoilé la capacité du polyacétylène à conduire l'électricité. Cette trouvaille a non seulement mis en doute les savoirs antérieurs, mais a aussi ouvert la voie à l'association des caractéristiques électroniques des métaux avec les propriétés classiques des polymères. Ils ont remporté le prix Nobel de chimie en 2000 pour leur contribution significative. Toutefois, le polyacétylène avait des contraintes, comme une faible capacité de dissolution et une instabilité notable, ce qui compliquait son utilisation. [4],[5].

L'étude des polymères conjugués a fait ses premiers pas en 1862 avec la synthèse de la polyaniline par Henry Letheby, qui a mis en évidence ses propriétés de conduction et d'acidochromisme. Puis, en 1960, Weiss a marqué un tournant avec sa découverte de la conductivité du polypyrrole, suivie par les travaux de De Surville en 1968 sur la polyaniline. L'innovation majeure a été lancée avec le dopage du polyacétylène en 1977, permettant d'obtenir des conductivités similaires à celles de métaux tels que l'argent ou le cuivre. [4],[5].

En 1981, Diaz a réalisé la première synthèse d'un polythiophène, qui s'est rapidement imposé comme une référence dans le domaine de l'étude des polymères semi-conducteurs. En réponse aux contraintes des polymères de première génération, caractérisés par une faible solubilité, la communauté scientifique a élaboré une seconde génération dans les années 80 et 90. L'intégration de chaînes alkyles latérales dans les structures conjuguées, particulièrement pour les poly(alkylthiophène)s et les poly(alkyl-p-phénylènevinylène)s, a considérablement optimisé leur solubilité et facilité leur conversion en films minces destinés à des dispositifs électroniques. [4],[5].

Le développement de la troisième génération de polymères conjugués a été inspiré par la nécessité de maîtriser exactement les caractéristiques optiques et électroniques de ces substances pour des usages déterminés, tels que les transistors organiques à effet de champ (TOECs) et les cellules photovoltaïques organiques (CPOs). L'ajout ou l'élimination de groupes riches ou pauvres en électrons dans la chaîne polymérique a permis d'ajuster des paramètres cruciaux comme les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ainsi que la largeur de la bande interdite (E_g). De plus, la disposition des plans π dans la structure des polymères favorise les interactions entre les chaînes, ce qui améliore le transfert de charge et l'activité électronique. [4],[5].

Ces progrès ont permis le développement d'une multitude d'applications, y compris les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques organiques et les matériaux électrochromes. De plus, des détecteurs et biocapteurs ont été créés en exploitant tant les changements structuraux qu'électroniques de ces polymères. Par conséquent, les polymères conjugués demeurent d'un grand intérêt en raison de leur potentiel pour les dispositifs électroniques, avec des performances prometteuses en constante progression. [4][5].

I.1.2. Propriétés électroniques

Divers facteurs primordiaux déterminent les caractéristiques électroniques des polymères π -conjugués. Hormis le polyacétylène, les polymères à conjugaison π présentent un niveau d'énergie non dégénéré dans leur état neutre. Deux limites extrêmes de résonance des liaisons doubles dans le polymère à différentes énergies existent (Figure I.1). La forme aromatique présente une stabilité énergétique supérieure. La forme quinoïde présente une bande interdite plus réduite, tout en étant moins stable sur le plan énergétique. Le déplacement de l'équilibre vers la forme quinoïde nécessite une certaine quantité d'énergie qui est déterminée par l'énergie de résonance du cycle aromatique. Les niveaux énergétiques sont également

influencés par la torsion de la chaîne principale du polymère. Plus la torsion de la chaîne principale est forte, plus la délocalisation des électrons dans la chaîne polymère sera réduite. Cette élévation de la barrière rotationnelle entre les unités participe à l'élargissement de la bande interdite. Le remplacement du polymère par des groupes électro-attracteurs ou électro-donneurs modifie de manière significative la position des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. L'ajustement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO permet de contrôler la largeur de la bande interdite (E_g) du polymère. La largeur de la bande interdite d'un polymère π -conjugué est aussi influencée par les interactions entre molécules à l'état solide. Parfois, l'interaction énergétique entre les chaînes polymériques peut être considérable. Ainsi, la largeur de bande interdite d'un polymère π -conjugué est la somme de l'impact individuel de chacun de ces paramètres. [5].

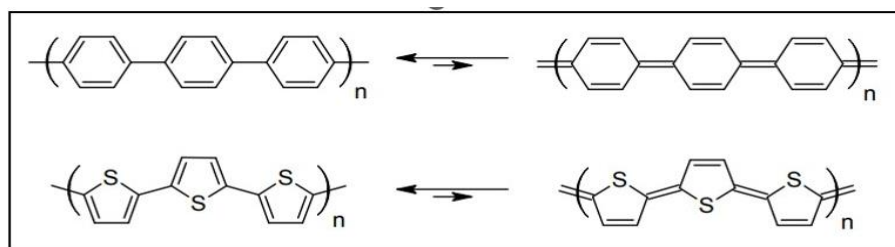


Figure 1 : Formes limites de résonance du poly(para-phénylène) et du polythiophène.

L'élargissement de la conjugaison dans un polymère induit une hausse du niveau énergétique HOMO et une diminution du niveau énergétique LUMO due à la diminution de l'écart d'énergie interdite du polymère. Dans un système de ce genre, le contrôle sur les niveaux d'énergie HOMO et LUMO est très limité. Ces niveaux dépendent de facteurs tels que la torsion et le remplacement de la chaîne polymère. Pour certaines utilisations, un tel degré de maîtrise est adéquat. [5].

Dans le cas des TEOCs, la localisation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO n'a qu'un impact restreint sur l'efficacité des dispositifs. [5].

Les performances sont déterminées par la stabilité environnementale et l'interaction positive entre les chaînes de polymères. L'efficacité des CPOs est fortement influencée par la position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO ainsi que par la largeur de bande interdite (E_g) qui en découle. Il sera nécessaire d'exercer un contrôle plus rigoureux des caractéristiques électroniques lors de la fabrication de nouveaux polymères. Plusieurs stratégies ont été élaborées pour faire face à ce problème. [5].

L'intégration de sites électro-attracteurs ou électrodonneurs dans la structure du polymère permet non seulement de contrôler la position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, mais également de moduler l'intervalle de bande interdite du polymère. L'incorporation de groupements électro-attracteurs et électro-donneurs alternés dans la structure principale du polymère conduit à la création de complexes internes de transfert de charges (CITC). [5].

Dans ce modèle, le niveau d'énergie HOMO du polymère est majoritairement attribué au groupement riche en électrons (donneur d'électrons), tandis que le niveau d'énergie LUMO du polymère découle principalement du groupement pauvre en électrons (électroattracteur) (figure 1.2). Pour garantir une couverture optimale des orbitales électroniques des deux espèces, il est fréquemment indispensable d'incorporer un groupe de séparation. Dans l'état solide, l'angle de torsion moyen entre deux cycles de benzène est d'environ 30° . L'inclusion d'un lien éthylène ou vinylène, ainsi que d'un groupe comme le thiophène ou le thiazole, peut significativement diminuer l'angle de torsion entre le motif riche en électrons et le motif pauvre en électrons (figure 1.2). L'interaction électronique entre les deux motifs est donc intensifiée. Ainsi, la largeur de bande interdite s'avère diminuée. En inversant les groupements riches en électrons avec ceux pauvres en électrons, on peut quasiment contrôler la position du niveau d'énergie HOMO et LUMO ainsi que la largeur de la bande interdite lors de la création d'un nouveau polymère. Cette approche cruciale est essentielle pour le développement réfléchi de nouveaux polymères destinés aux cellules photovoltaïques[5].

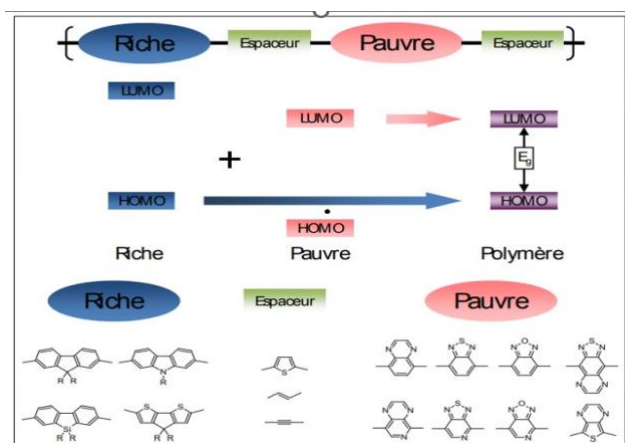


Figure 2 : Architecture de polymères π - conjugués formés à partir de complexes internes de transfert de charges (CITC).

I.1.3. Caractère semi-conducteur et la conjugaison π

L'origine des caractéristiques d'isolation de la majorité des plastiques commercialisés est due à la création de liaisons σ entre les atomes de carbone successifs. Pour ce qui est des polymères conjugués, comme le polyacétylène, la situation diffère : dans ces polymères, les liaisons entre les atomes de carbone constituant la trame sont alternativement simples et doubles. Cette caractéristique est connue sous le nom de conjugaison. Dans la structure du polymère conjugué, chaque atome de carbone se rattache uniquement à trois atomes voisins, laissant un électron par atome de carbone dans une orbitale pz. La superposition de ces orbitales pz favorise l'établissement de liaisons π le long du squelette conjugué, facilitant ainsi la délocalisation des électrons π . Cette aspect a été résolue grâce à des modifications chimiques de ces substances, notamment par l'ajout de groupes latéraux solubilisants sur la chaîne principale. [7].

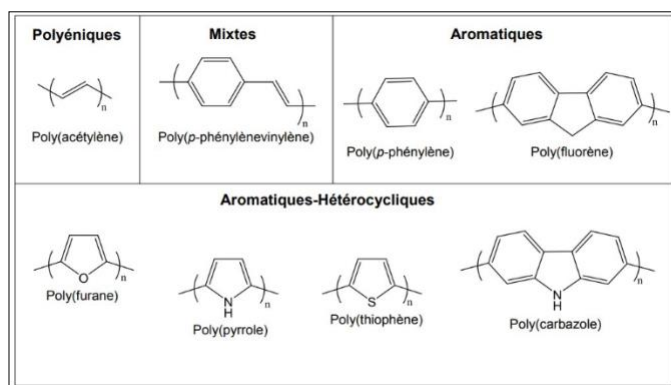


Figure 3 : Principales familles de polymères conjugués.

Les électrons π délocalisés occupent entièrement la bande de valence, ce qui rend les polymères conjugués des semi-conducteurs par nature. En ce qui concerne les polymères, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, pour Highest Occupied Molecular Orbital) correspond à la partie supérieure de la bande de valence (BV), tandis que l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO, pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se rapporte à la partie inférieure de la bande de conduction (BC). On peut exciter un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO grâce à l'absorption de la lumière. Étant donné que la bande interdite (écart d'énergie entre le niveau HOMO et le niveau LUMO) dépend de la conjugaison, toute altération sur le squelette du polymère provoque un déplacement des positions locales de l'HOMO et de l' LUMO. La gamme interdite des polymères conjugués s'étend de 1 à 4 eV. [7].

Comme le montre la figure I.3, les principales catégories de polymères conjugués sont les polyéniques, les polymères aromatiques, les polymères mixtes et les polymères aromatiques hétérocycliques. Une conséquence majeure de leur structure conjuguée est que la plupart de ces polymères sont rigides, ce qui les rend insolubles et infusibles[7].

On attribue la bande HOMO (Orbitales Moléculaires Occupées les Plus Élevées) aux orbitales moléculaires liantes, tandis que la bande LUMO (Orbitales Moléculaires Inoccupées les Plus Basses) est associée aux orbitales antiliantes. Dans le cas des matériaux inorganiques, ces bandes font référence à la bande de valence et à la bande de conduction, respectivement. L'écart d'énergie entre ces deux niveaux est appelé la bande interdite, symbolisée par E_g . [7].

Pour les matériaux semi-conducteurs, elle se situe généralement entre 1 et 3 eV. La largeur de la bande interdite est influencée, entre autres, par le déplacement des électrons à travers la molécule et donc par le niveau de conjugaison, un phénomène démontré dans la Figure I.4. Toutefois, il est important de souligner que la réduction de la largeur de la bande interdite en fonction de l'allongement de la longueur de conjugaison ne s'applique que sur une distance spécifique (généralement estimée à environ dix unités conjuguées). Cela est en partie attribuable à l'absence de structure parfaitement périodique chez les polymères. Des imperfections structurales, (torsions de chaînes, plis, défauts de conjugaison...) vont réduire la conjugaison. De plus, ces imperfections structurales, combinées à une disparité de longueur entre les liaisons simples et doubles (distorsion de Peierls), éclairent pourquoi il n'y a pas d'exemples de semi-conducteurs avec une bande interdite proche de zéro eV (comme c'est le cas pour les matériaux métalliques)[6].

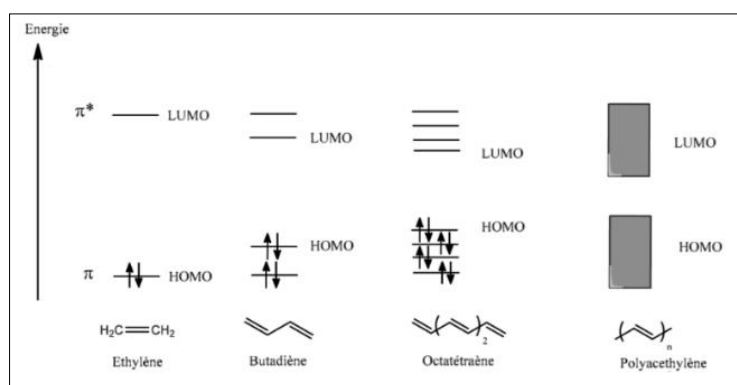


Figure 4 : Illustration du mécanisme de formation de bandes d'énergie avec l'augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacétylène.

I.1.4. Caractères semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les capacités de conduction électrique sont définies par deux bandes d'énergie spécifiques : la bande de valence, qui englobe les électrons participant aux liaisons covalentes ; et la bande de conduction, qui regroupe les électrons en état excité capables de se mouvoir à travers le cristal. Un écart, une bande prohibée, existe entre ces deux bandes et les électrons ne peuvent le traverser que par l'entremise d'une excitation externe (comme l'absorption d'un photon). Une barrière d'énergie est représentée par la bande interdite. [8].

La conduction du courant est facilitée par les électrons présents dans la bande de conduction. Le transport du courant peut être également vu en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. On distingue deux catégories de semi-conducteurs :

- Un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, ne contient aucun atome dopant. Ainsi, tous les électrons présents dans la bande de conduction sont issus de la bande de valence.
- Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque qui a été dopé avec des impuretés spécifiques, afin d'acquérir des caractéristiques électriques appropriées pour les usages électroniques et optoélectroniques [8].

I.2. Polymère Conducteur

I.2.1. Historique

Les matériaux ont une importance considérable dans notre société, étant le fondement indispensable à la production de tous les objets nécessaires à l'homme. Selon leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés, ils peuvent être classés en trois catégories. Il s'agit des métaux et de leurs alliages, des céramiques et des verres, ainsi que des polymères. [9].

On considère les polymères comme des matériaux révolutionnaires en raison de leur légèreté, de leur robustesse, de leur coût de production modique et de leur facilité à être transformés. Bien que la chimie des macromolécules prônée par H. Staudinger soit née au début du XXe siècle (1920). [9].

Les polymères sont des macromolécules formées par la succession de nombreuses molécules de dimension grandement réduite. Les monomères sont des molécules de petite taille qui s'assemblent par liaisons covalentes. Le processus d'assemblage de ces dernières est

connu sous le nom de polymérisation. On peut les catégoriser en polymères naturels, synthétiques ou de fabrication synthétique et en artificiels. [9].

Initialement, les polymères sont des matériaux à propriétés isolantes pour l'électricité. Contrairement aux métaux, ils ne sont pas des conducteurs pour les porteurs de charges électriques. [9].

Par suite de la synthèse du polyacétylène, d'autres macromolécules avec une succession de liaisons simples et doubles carbone-carbone ont pu être synthétisées initialement par procédé chimique, puis par méthode électrochimique. [9].

Par suite des travaux pionniers de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, de nombreuses études ont été menées sur la fabrication des polymères conducteurs et leurs diverses applications. Par la suite, les polymères conducteurs ont suscité un intérêt considérable tant chez les chimistes que chez les physiciens, devenant ainsi un domaine de recherche prépondérant. Ces études donnent lieu à des applications concrètes significatives. [9].

Ces polymères électriquement actifs peuvent être utilisés traditionnellement comme isolants ou semi-conducteurs pour la protection électromagnétique, en tant que piézoélectriques, photoconducteurs ou composants électroniques. Par ailleurs, à l'état dopé, ces polymères conducteurs allient les avantages d'un matériau organique peu coûteux, léger, résistant à la corrosion et transparent optiquement à ceux d'un conducteur électronique dont la conductivité peut surpasser celle du fer. Un avantage majeur de ces polymères réside dans la sélection anticipée des caractéristiques souhaitées. [9].

Protection électrique ou chimique, catalyse et capteurs électrochimiques. Par ailleurs, on a récemment développé des polymères semi-conducteurs destinés aux diodes et aux transistors, ainsi qu'aux afficheurs de téléphones mobiles et aux écrans de petite taille pour la télévision. L'étude des polymères conducteurs, par ailleurs, est fortement associée à l'expansion de l'électronique moléculaire. À l'avenir, nous serons capables de fabriquer des transistors et d'autres éléments électroniques à partir d'une seule molécule, ce qui devrait considérablement augmenter la rapidité et diminuer la taille des ordinateurs [9].

I.2.2. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs conjugués, qui sont des matériaux organiques, voient leurs propriétés aisément ajustées pendant la phase de conception. Les polymères La structure chimique du polymère peut favoriser le transport des charges à l'intérieur de celui-ci. Afin

d'encourager le chevauchement des plans π entre les chaînes de polymères, la structure des polymères à conjugaison π est élaborée pour optimiser les interactions interchaînes de type van der Waals et dipolaire. Il est essentiel d'obtenir une couverture optimale des plans π pour les applications basées sur le transport de charges, comme c'est le cas pour les transistors organiques à effet de champ (TOECs) et les cellules photovoltaïques organiques (CPOs). Il est possible de modifier des caractéristiques électroniques comme les niveaux énergétiques HOMO et LUMO, ainsi que la bande interdite (E_g), en intégrant ou en supprimant des groupements fortement ou faiblement électro-négatifs dans la chaîne polymère[10].

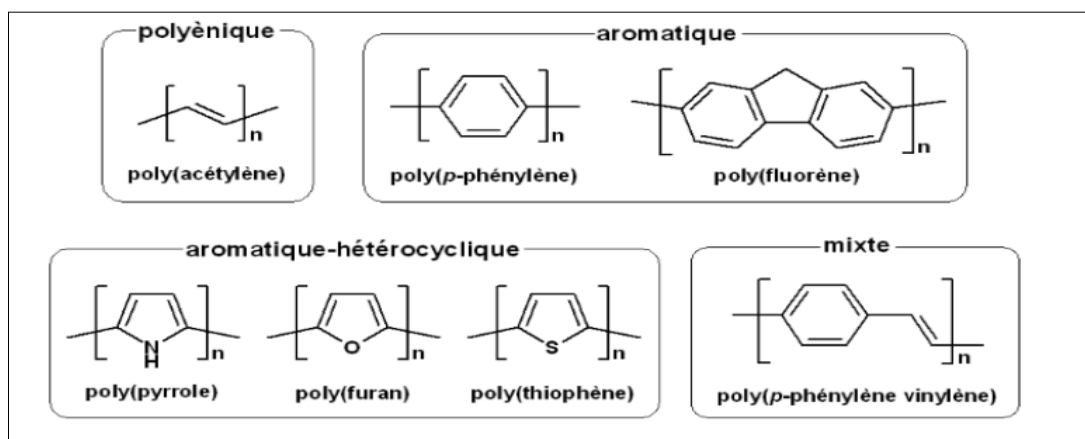


Figure 5 : Exemple des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre

L'existence de matériaux solubles et aisément utilisables rendrait maintenant possible l'élaboration de diverses applications pour les polymères π -conjugués. Habituellement, les polymères π présentent une conductivité électrique. Le taux de conjugués est assez bas comparé à celui de divers métaux. Ainsi, les applications courantes des polymères π -conjugués ne requièrent pas nécessairement un matériau hautement conducteur, mais plutôt un matériau semi-conducteur léger, flexible et simple à utiliser-conjugués sont des substances organiques, on peut aisément ajuster leurs caractéristiques durant la phase de conception. π Étant donné que les polymères La structure chimique du polymère peut optimiser le transport des charges à travers celui-ci. Pour promouvoir le L'agencement des polymères π -conjugués est élaboré pour optimiser les interactions interchaînes de type van der Waals et dipolaires, en recouvrement des plans π entre les chaînes polymères. Une couverture parfaite des plans π est essentielle pour des applications qui reposent sur le transport de charges, telles que les transistors organiques à effet de champ (TOECs)et les cellules photovoltaïques organiques (CPOs)[10].

I.2.3. Types des polymères conducteurs

On distingue trois grandes catégories de matériaux conducteurs basés sur des polymères conjugués.

I.2.3.1. Polymères conducteurs extrinsèques

Aussi connus comme des composites conducteurs, ils sont formés d'une matrice de polymère isolant dans laquelle est intégrée une poudre conductive qui peut être soit composée de particules métalliques finement divisées, soit de polymères intrinsèquement conducteurs, ou encore de noir de carbone, dans le but d'améliorer la conductivité électrique. On retrouve l'utilisation de ces composites dans les encres conductrices destinées aux circuits imprimés et dans les revêtements anticorrosion [11].

I.2.3.2. Polymères à conduction ionique

Dans ces polymères organiques, qui par ailleurs sont des isolants électroniques, le transport des charges s'effectue par le biais d'ions. Pour la première fois, Michel Armand a utilisé des oxydes de polyéthylène, qui contiennent un sel de lithium en solution, comme électrolytes solides dans les années 80. Les batteries Li-polymère et les membranes de piles à combustible en sont des exemples d'application [11].

I.2.3.3. Polymères intrinsèquement conducteurs

Ils se composent de chaînes de carbone le long desquelles se succèdent des liaisons simples et doubles. Cette configuration facilite la mise en place d'un réseau π délocalisé, qui est à l'origine de la conductivité électrique. Étant donné que la conductivité est de nature polaro-ionique, le mouvement des porteurs majoritaires (qu'il s'agisse d'électrons ou de trous, selon le type de conductivité n ou p) est souvent limité. C'est donc en ajoutant des charges que l'on peut atteindre une conductivité élevée. Inspiré par le concept des semi-conducteurs inorganiques, on définit le dopage comme la procédure qui permet d'incorporer ces charges dans la structure polymérique pour atteindre une conductivité. Ceci dit, les mécanismes impliqués dans le cas des matériaux conducteurs organiques sont totalement distincts. L'oxydation ou la réduction, et dans certaines situations, une réaction acide/base, résument le processus de dopage des polymères π -conjugués[11].

I.2.4. Propriétés des polymères

Les polymères conducteurs présentent des caractéristiques remarquables qui les distinguent des polymères conventionnels. Leur conductivité électrique varie sur une large

gamme allant de 10^{-11} à 10^3 S/cm, selon le degré de dopage et la structure du polymère. Cette conductivité est assurée par des électrons délocalisés au sein des doubles liaisons conjuguées, dont la concentration peut atteindre 10^{19} porteurs de charge par centimètre cube. Il est à noter que de faibles impuretés, à hauteur de seulement 0,1 à 1 %, peuvent modifier la conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Sur le plan magnétique, ces matériaux sont généralement paramagnétiques, ce qui traduit la présence d'électrons non appariés. Ces propriétés font des polymères conducteurs des candidats sérieux pour des applications en électronique souple, en optoélectronique et en dispositifs intelligents [18].

I.2.5. Méthode de synthèse

I.2.5.1. Les polymérisations par étapes

Impliquent un ou plusieurs monomères dotés d'au moins deux groupes fonctionnels réactifs. Chaque phase représente une réaction bimoléculaire impliquant deux fonctions réactives provenant de molécules différentes. Lors de chaque réaction, un groupe fonctionnel est éliminé sur chaque réactif et une petite molécule (telle que l'eau ou le méthanol) peut être libérée : on parle alors de condensation pour former des polymères. En revanche, s'il n'y a pas de sous-produit, on parle alors d'une polymérisation par addition[22].

Le processus s'appuie généralement sur une attaque nucléophile (par exemple, à travers un groupe alcool ou amine) sur un carbone électrophile (comme dans le cas d'une fonction acide carboxylique ou ses dérivés : esters, chlorures d'acide, iso cyanates...). Ainsi, on observe des réactions typiques comme l'estérification, l'amidification ou l'ouverture d'époxydes. [22].

Dans certaines situations, ces réactions sont réversibles : pour obtenir des polymères de poids moléculaire élevé, il est crucial d'éliminer le sous-produit généré. En principe, la polymérisation peut aboutir à une unique macromolécule cyclique si les deux extrémités réactives se rencontrent, même si cette éventualité demeure peu probable[22].

I.2.5.2. Réactions de polymérisation

Les réactions de polymérisation consistent en l'union de molécules monomères identiques ou différentes sans élimination d'un produit de réaction[23]

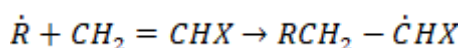
L'aptitude à la polymérisation appartient à un grand nombre de molécules insaturées (hydrocarbures éthyléniques ou caoutchouc et à leurs dérivés, cyclopentadiène,) à des composées a doubles liaisons comme les aldéhydes et les cétones, à des composés hétérocycliques (oxydes et sulfures d'éthylènes...). Cependant, si certains de ces corps peuvent

se polymériser spontanément à la température ordinaire, il est nécessaire de faire agir un agent physique le plus souvent pour accélérer ou provoquer la polymérisation : chaleur, radiations lumineuses, rayonnements divers, ou des catalyseurs variés [23]

Les réactions de polymérisation se sont des réactions en chaîne se développent à partir de molécule activée, entités radicalaires, ou ioniques. [23]

On distingue deux types de polymérisation :

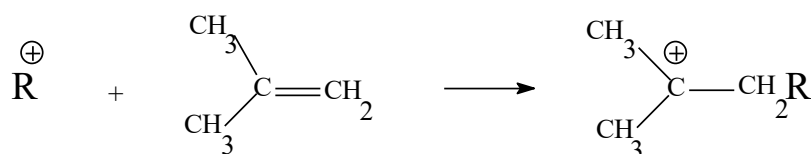
- **Polymérisation radicalaire** : ou l'agent de croissance est un radical



- **Polymérisation ionique** : l'agent de croissance de la chaîne polymérique d'une espèce ionique à la conséquence, elle peut être cationique ou anionique :

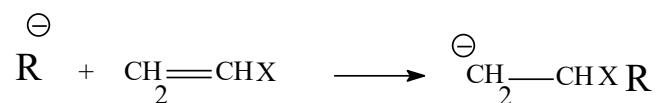
Polymérisation par voie cationique

La molécule activée est donc un cation d'où la mise en œuvre d'un mécanisme électrophile



Polymérisation par voie anionique

L'espèce active est un anion, le mécanisme réactionnel est de type nucléophile, l'attaque nucléophile de l'anion se produit sur le site de faible électronique du monomère

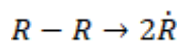


I.2.5.3. Divers types des phases de la polymérisation

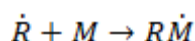
Les réactions de polymérisation comportent en générale quatre phases :

I.2.5.3.1. Phase d'amorçage ou d'activation

L'amorçage de la polymérisation d'un dérivé vinylique avait pour origine l'ouverture de la double liaison d'une molécule monomère donnant naissance à un biradical libre. D'abord, un amorceur subit une décomposition et devient une source de radicaux. [23]

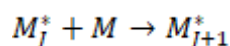
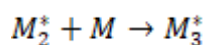
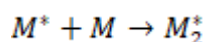


Puis ces derniers nouvellement formés réagissent avec le monomère pour commencer le développement de la chaîne



I.2.5.3.2. Phase de propagation

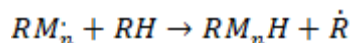
La phase de propagation est une réaction en chaîne due à l'addition successive de molécules monomères sur les molécules activées formées dans la phase d'amorçage. Que celle-ci aient le caractère de radicaux libres ou de molécules ionisées[23]



L'existence de telles réactions ne fait que déplacer la distribution des degrés de polymérisation vers des valeurs plus élevées[23]

I.2.5.3.3. Phase de transfert

Le site radicalaire est transféré sur une autre molécule souvent par un mécanisme d'arrachement d'un proton ou d'un autre atome d'une autre molécule [23]

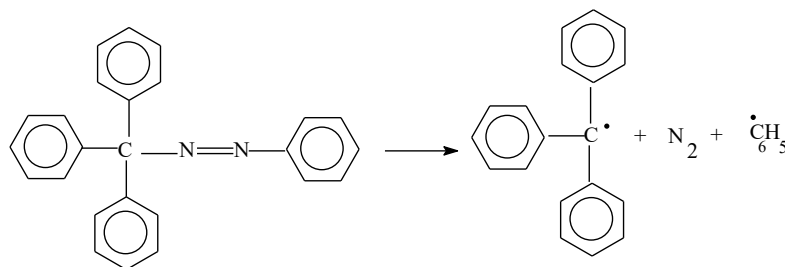
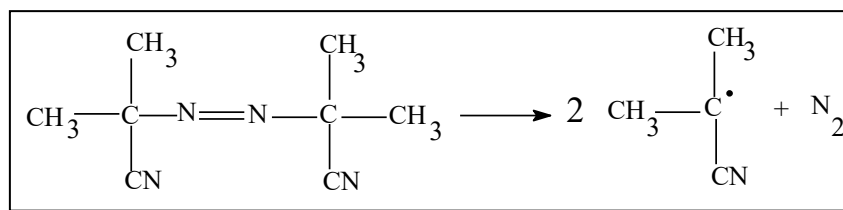
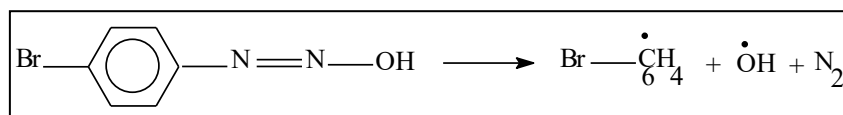
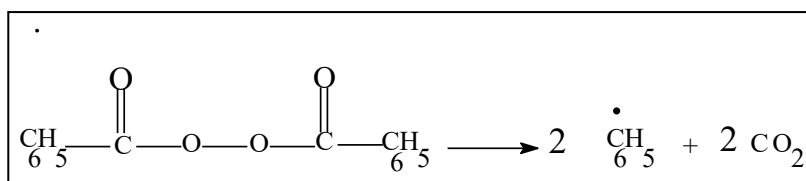


I.2.5.3.4. Phase de terminaison

Deux chaînes se développent et possèdent des radicaux libres peuvent donner lieu à une réaction de combinaison, arrêtant le développement de la chaîne[23]

La Réaction de polymérisation radicalaire

De nombreuses réactions de polymérisation sont amorcées ou accélérées par l'introduction dans le milieu réactionnel des substances génératrices de radicaux libres, il existe cinq types d'amorçage : -chimique -thermique -photochimique-radiochimique, dans ce travail nous intéressantes au l'amorçage chimique, puisqu'il est le plus couramment utilisé, généralement les amorceurs radicalaires les plus utilisés sont : Les composés azoïques et peroxydiques [23].

Triphénylméthylazobenzène**azo-bis-isobutyronitril AIBN****p-bromobenzènediazohydroxyde****Péroxyde de benzoyle.****I.3. Le carbazole****I.3.1. Définition du carbazole**

Le carbazole, également connu sous le nom de dibenzopyrrole, a été identifié en 1872 par Graebe et Glaser comme un dérivé de l'industrie du goudron de houille. Il est également possible de synthétiser le carbazole en procédant à la déshydrogénation et à la cyclisation de la 2-diphénylamine. [13].

Traditionnellement et même à l'heure actuelle, la principale source commerciale de carbazole provient du goudron de houille. Effectivement, le carbazole sert également de point de départ pour la synthèse du monomère N-vinylcarbazole qui est par la suite polymérisé pour donner naissance au poly (N-vinylcarbazole)[13].

On identifie trois catégories de carbazoles, à savoir les 1,8-carbazoles (qui présentent des groupes fonctionnels aux positions 1 et 8), les 3,6-carbazoles (qui sont fonctionnalisés aux positions 3 et 6) et les 2,7-carbazoles (fonctionnalisés aux positions 2 et 7). Dans l'ordre, les emplacements 3,6 et 1,8 réagissent beaucoup plus que les emplacements 2,7[14].

I.3.2. Structure

Le carbazole est un composé aromatique polycyclique formé de deux noyaux benzéniques fusionnés à un noyau pyrrole. Sa composition inclut douze atomes de carbone et un atome d'azote, créant un système conjugué étendu qui offre des caractéristiques électroniques exceptionnelles. L'azote, qui se trouve dans le cycle pyrrolique, possède un doublet non liant qui contribue à la délocalisation π , stabilisant ainsi la molécule et facilitant les interactions avec d'autres espèces chimiques ou matériaux. La structure rigide du squelette aromatique et la planarité du système favorisent un agencement moléculaire optimal en phase solide, primordial pour les usages en optoélectronique, tels que le transfert de charges dans les systèmes photovoltaïques ou les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [15].

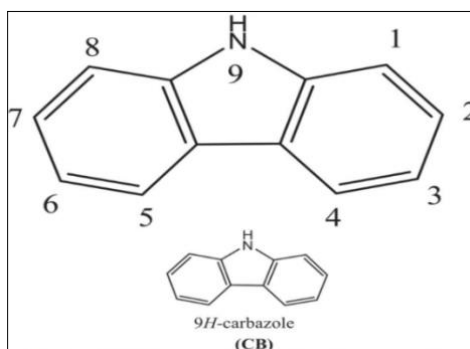


Figure 6 : Structure du carbazole

I.3.3. Réactivité du carbazole

La réactivité du carbazole est essentiellement déterminée par son système électronique riche en π et la présence de l'atome d'azote. Il est facilement sujet à des réactions d'électrophile aux emplacements 3 et 6 du noyau aromatique, des sites activés par la conjugaison. Le carbazole a également la capacité de créer des complexes métalliques par l'intermédiaire de l'azote, ce qui améliore ses caractéristiques de conduction ou de luminescence. De plus, il sert d'élément fondamental dans des polymères conjugués tels que le poly(N-vinylcarbazole, PVK), où son aptitude à stabiliser les charges et à promouvoir le transport électronique est mise à profit. Dans le domaine du photovoltaïque, les dérivés de carbazole sont fréquemment utilisés comme donneurs d'électrons ou matrices hôtes, en raison de leur capacité à ajuster l'énergie de gap et

de leur stabilité thermique. Son oxydation modérée génère des radicaux cationiques stables, bénéfiques pour les processus de transport de trous, tandis que sa modification chimique offre la possibilité d'ajuster ses caractéristiques optoélectroniques en fonction d'applications spécifiques [15].

I.3.4. Propriétés électroniques

I.3.4.1. Caractère donneur d'électrons (effet du groupement azote)

Le carbazole est une substance hétérocyclique qui renferme un atome d'azote, ce qui attribue à la molécule une propriété de donneur d'électrons. Ce phénomène est attribué à l'existence du couple non liant sur l'atome d'azote, qui peut contribuer à la délocalisation des électrons π au sein du système aromatique. Grâce à son caractère électronique, le carbazole est particulièrement précieux dans l'élaboration de polymères conducteurs, car il facilite la création de trous (transporteurs de charge positive) et optimise la mobilité des charges. Les dérivés du carbazole sont caractérisés par une haute stabilité redox et une excellente capacité à transporter les trous. Ces propriétés les qualifient comme des options idéales pour l'électronique organique, y compris pour les diodes électroluminescentes (OLEDs) et les transistors à effet de champ organiques (OFETs) [16].

I.3.4.2. Influence sur la conjugaison des polymères dérivés

L'intégration du carbazole dans des polymères conjugués a un impact significatif sur leur structure électronique. Les positions 3,6 et 2,7 du carbazole présentent une réactivité particulière qui favorise une polymérisation menant à des chaînes conjuguées étendues. Les polymères issus du carbazole, comme les poly(2,7-carbazole)s, démontrent une conjugaison plus linéaire et une organisation moléculaire supérieure, ce qui diminue le gap énergétique et optimise la conductivité électrique. Cependant, les polymères dérivés des positions 3 et 6 présentent une conjugaison moins étendue due à leur structure moins planaire. Ces caractéristiques peuvent être ajustées grâce à l'incorporation de substituants sur l'azote ou sur le noyau aromatique, offrant donc une vaste flexibilité pour des utilisations spécifiques en optoélectronique et dans les systèmes de stockage d'énergie [16].

I.4. Polycarbazole (PCz)

I.4.1. Structure

Le polycarbazole (PCz) est un polymère conducteur construit sur la base de l'unité carbazole, qui est un hétérocycle contenant de l'azote. La structure du carbazole se compose de

deux cycles benzéniques fusionnés de chaque côté d'un cycle pyrrole central (voir Figure 2 du document). Les sites actifs pour la polymérisation sont essentiellement les sites 3 et 6, cependant, les dérivés 2,7 et 1,8 font aussi l'objet d'études[16].

- **Poly(3,6-carbazole) :**
 - Polymérisation aux emplacements 3 et 6.
 - Poids moléculaire léger et conjugaison électronique restreinte.
 - Employé dans les diodes OLED et les capteurs.
- **Poly(2,7-carbazole) :**
 - Polymérisation aux positions 2 et 7.
 - Conjugaison étendue et faible bande interdite.
 - Applications dans les transistors (OFETs) et les cellules solaires.
- **Poly(1,8-carbazole) :**
 - Moins étudié en raison de sa structure moins plane.
 - Potentiel pour les mémoires électroniques [16].

I.4.2. Propriétés

Le polycarbazole (PCz) et ses dérivés se caractérisent par une structure chimique unique, associant un noyau pyrrolique à deux cycles benzéniques. Ces polymères, synthétisés par polymérisation chimique ou électrochimique, présentent des propriétés attrayantes pour des applications variées, notamment dans les dispositifs électroluminescents et photo actifs. Leur haute performance électrique et thermique, couplée à une mobilité élevée des porteurs de charge (trous) et un faible potentiel redox, en fait une matrice idéale pour le développement de matériaux fonctionnels avancés. [17]

Les recherches récentes mettent en évidence le potentiel des composites hybrides à base de PCz. Par exemple, Zahoor et al. ont démontré, via spectroscopie IR et Raman, que des nanoparticules d'argent peuvent être stabilisées dans la matrice de PCz, combinant ainsi conductivité et luminescence. D'autres études, comme celles de Baig et al. sur le PCz dopé au ZrP, révèlent une sensibilité prometteuse à des gaz tels que l'ammoniac, ouvrant des perspectives en détection chimique. Enfin, Srivastava et al. ont développé une hétérojonction

p-n (PCz/ZnO) aux propriétés diodiques remarquables, avec un courant de fuite minimal, idéale pour des optoélectroniques économes en énergie [17]

Tableau 1 : Synthèse des propriétés clés[16].

Catégorie	Caractéristiques
Propriétés électriques	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité ajustable par dopage : isolant ($<10^{-10}$ S/cm) à conducteur ($>10^4$ S/cm). - Mobilité élevée des trous (transport de charges dominant).
Propriétés optiques	<ul style="list-style-type: none"> - Absorption intense dans l'UV. - Photoluminescence exploitable dans les OLEDs.
Stabilité	<ul style="list-style-type: none"> - Résistance thermique et chimique exceptionnelle. - Potentiel redox élevé comparé aux autres polymères conducteurs.
Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> - Formation de films minces par électropolymérisation. - Compatibilité avec des nanostructures (sphères creuses, nanocomposites)

I.4.3. Applications

OLEDs : Émission de lumière allant du bleu au vert.

Capteurs : Identification de l'ammoniac ou de biomolécules.

Mémoires électroniques : Bistabilité électrique.

Supercondensateurs : Énergie en stockage [16].

I.5. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)

I.5.1. Définition du Poly (N-vinylcarbazole) (PVK)

D'un point de vue structurel, les sites majeurs de polymérisation du noyau carbazolyl sont les positions 3 et 6, alors que les positions 1, 8 et 9 souffrent d'un encombrement stérique

dû à la substitution sur l'atome d'azote, ce qui restreint leur capacité à réagir. Le regroupement vinyle représente une autre surface réactive qui favorise le processus de polymérisation [18].

Avec une masse molaire de 193,25 g/mol, le N-vinylcarbazole se manifeste sous forme de cristaux blancs qui fondent à 65°C. C'est un monomère élémentaire, soluble dans les solvants organiques polaires et aromatiques chlorés, mais de faible solubilité dans les alcools à chaud et les solvants aliphatiques[18].

Les interactions électroniques et stériques du cycle carbazole déterminent les caractéristiques de polymérisation du NVK. L'atome d'azote, grâce à son doublet non liant, génère simultanément un effet inductif d'attraction et un effet de mésomérie donneur. Cela favorise une polymérisation efficace par mécanisme cationique ou radicalaire, alors que la voie anionique s'avère inefficace. Reppe a réalisé la première synthèse du PVK en 1934. De nombreux travaux importants, y compris ceux de Böhmer, Sandler et Wolf, ainsi que Rooney et Grazulevicius, ont exploré en profondeur les processus de polymérisation et les copolymères dérivés du carbazole.

Le PVK est un polymère amorphe, non conjugué, qui est transparent, dur et thermoplastique. Son expression empirique est $(C_{14}NH_{11})_n$. Il se dissout dans des solvants comme le chloroforme et le chlorobenzène, mais ne se dissout pas dans les alcools, les cétones, les esters, le tétrachlorure de carbone et les hydrocarbures aliphatiques[18].

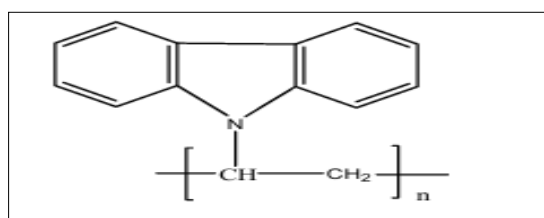


Figure 7 : Structure chimique du PVK

Les polymères contenant du carbazole suscitent un intérêt scientifique et industriel majeur grâce à leurs propriétés séduisantes, comme la conduction de trous, la mobilité élevée des porteurs de charges et les capacités électroluminescentes. Le poly (N-vinylcarbazole) (PVK) est aisément synthétisé et soluble dans des solvants organiques usuels [16].

I.5.2. Structure du Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)

Le Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) est un polymère photoconducteur dérivé de la polymérisation du monomère N-vinylcarbazole [16]. Sa composition chimique comprend une chaîne vinylique principale (CH_2-CH^-) associée à des groupes carbazole latéraux comme

éléments pendants, chaque groupe portant un noyau aromatique et un atome d'azote [20]. Ces groupes de carbazole, qui possèdent une structure hétérocyclique aromatique, confèrent au polymère des caractéristiques optiques et électroniques exceptionnelles. [20]

Ce paramétrage autorise des interactions π - π et des transitions électroniques (π - π^* et n - π^*) qui peuvent être observées via la spectroscopie UV-Visible, présentant des sommets d'absorption à 250 nm et 333 nm [2]. Le PVK a la capacité de créer des complexes d'entraînement de charges (CTC) en association avec des accepteurs d'électrons tels que le TNFM (2,4,7-trinitro-9-fluorenylidène malononitrile), ce qui optimise ses caractéristiques photoconductrices [20].

Les études par diffraction des rayons X (XRD) révèlent une structure amorphe, qui devient encore plus désordonnée lors du dopage avec des composés comme le TiO_2 [21].

Plusieurs méthodes, y compris la polymérisation radicalaire, peuvent être utilisées pour réaliser la polymérisation du N-vinylcarbazole (NVC). Cependant, c'est la méthode RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) qui utilise des agents trithiocarbonates qui fournit le meilleur contrôle. Cette technique permet de produire des polymères avec une faible dispersité ($D < 1,1$) et assure une fidélité élevée des groupes terminaux. Elle autorise aussi la production de copolymères à blocs spécifiques, tels que les poly(butylacrylate)-bloc-poly(N-vinylcarbazole) ou les poly(styrène)-bloc-poly(N-vinylcarbazole), mettant en évidence la réactivité intermédiaire du NVC entre les monomères hautement activés (MAMs) et faiblement activés (LAMs) [22].

I.5.3. Propriétés du Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)

Le PVK affiche des caractéristiques remarquables en matière de photoconductivité et d'électroluminescence, utilisées dans les appareils optoélectroniques. Comme le montrent des tests de couplage à deux faisceaux (2BC) à 830 nm, il est réactif dans le proche infrarouge (NIR), avec un coefficient de gain élevé observé (jusqu'à 150 cm^{-1}) sous un champ électrique de $120 \text{ V}/\mu\text{m}$. Le PVK, lorsqu'il est enrichi avec des chromophores tels que le DBA-TCP ou le DBP-TCP, démontre une progression de ses capacités concernant le transfert d'énergie asymétrique et la modulation de l'indice de réfraction [17]. En outre, des films minces de PVK dopés au TiO_2 montrent une électroluminescence améliorée, avec un glissement vers le rouge des pics d'émission (atteignant jusqu'à 644 nm) et une intensité lumineuse croissante en fonction de la concentration en dopant [18]. Grâce à ses caractéristiques, associées à sa stabilité thermique ($T_g \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ sans plastification) et sa simplicité de manipulation en solution, ce

matériau apparaît comme une option prometteuse pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les cellules solaires et les applications en holographie [20], [21].

I.5.3.1. Propriétés optiques et optoélectroniques

Le PVK, dans son état neutre, présente une faible conductivité (10^{-14} à 10^{-16} S·cm⁻¹) et fait office d'isolant. Ses propriétés optiques incluent un large gap d'énergie (3.3–3.5 eV), avec des niveaux HOMO et LUMO estimés à 2.2 eV et 5.8 eV respectivement, ainsi qu'un indice de réfraction élevé (1.69). La découverte de sa photoconductivité en 1957 a ouvert la voie à des applications en xérographie et radio-xérographie. Ce polymère combine également photo- et électroluminescence, avec une sensibilité accrue sous illumination, tout en conservant une excellente stabilité diélectrique [17].

Sa stabilité thermique est particulièrement notable : les analyses thermogravimétriques révèlent une décomposition à partir de 380°C et une transition vitreuse vers 227°C. Des études récentes ont montré que son mélange avec des polymères conjugués (polythiophène, PPV, polyfluorène) améliore l'efficacité quantique, tandis que son intégration dans des OLED booste l'électroluminescence. Ces propriétés, couplées à sa résistance chimique et thermique, en font un matériau incontournable pour l'holographie, le stockage d'informations et l'optique non linéaire [17].

Tableau 2 : Valeur expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et la température de dégradation du PVK.

	PVK	
Eg(eV)	3.5	
Domaine d'absorbance (nm)	200 à 350	
Transition d'absorption (eV)	T1	3,54
	T2	4,20
	T3	4,73
	T4	5,36
Gamme d'émission (nm)	350 à 500	

Maximum de photoluminescence PL (nm)	418
Pics caractéristiques de photoluminescences	S0390
	S1418
	S2 475
Température de dégradation(°C)	380-400
Application	Xérogaphie et la radio-xérogaphie

Remarques : E_g = énergie de la bande interdite ; PL = photoluminescence.

Ainsi, l'examen approfondi des polymères conjugués, du carbazole et de ses dérivés permet de mieux cerner les atouts structurels et électroniques de ces matériaux. Le PVK, en particulier, présente un intérêt croissant pour diverses applications technologiques en raison de sa stabilité, de sa photoconductivité et de sa capacité à être fonctionnalisé. Le chapitre suivant portera sur les techniques analytiques mobilisées pour caractériser ce polymère, et évaluera ses propriétés optiques, thermiques et morphologiques, essentielles pour confirmer le succès de la synthèse et l'adéquation du matériau aux exigences des dispositifs optoélectroniques.

***Chapitre II : Méthodes
d'analyses***

Le troisième chapitre décrit les techniques analytiques utilisées pour caractériser les polymères synthétisés. Il présente les principes fondamentaux de la spectroscopie UV-Visible, de la spectroscopie infrarouge (FTIR), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de la microscopie électronique à balayage (MEB), tout en mettant en évidence leur apport dans la compréhension des propriétés structurales, thermiques et optiques du PVK.

II.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption de la lumière par un composé soumis à des longueurs d'onde dans les domaines ultraviolet (200-400 nm) et visible (400-800 nm). Cette absorption, associée aux transitions électroniques entre niveaux d'énergie moléculaire, permet d'identifier qualitativement les substances ou d'en quantifier la concentration selon la loi de Beer-Lambert. L'appareil est équipé d'une source lumineuse (lampe au deutérium et au tungstène), d'un monochromateur, d'une cuvette, d'un détecteur (photodiode) et d'un système d'acquisition. Cette méthodologie est communément employée pour l'examen de solutions organiques et inorganiques, ainsi que de matériaux solides. Elle trouve application dans divers domaines scientifiques, tels que la chimie analytique, les sciences des matériaux, l'environnement et la biochimie [24-25].

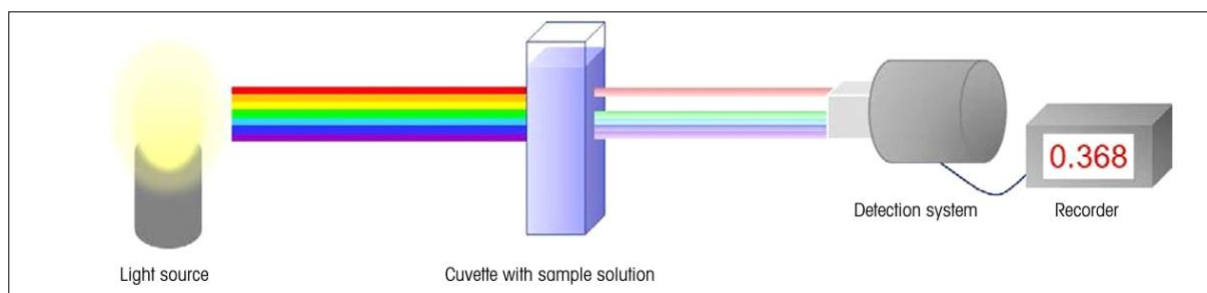


Figure 8 : Principe de mesure en spectroscopie UV/V.

II.2. Analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode thermique qui permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence lorsqu'ils sont soumis à une variation contrôlée de température. Cette technique permet d'observer les transitions thermiques telles que la fusion, la cristallisation et la transition vitreuse. Pour cela, elle mesure des paramètres physiques comme la chaleur latente (ΔH), la capacité thermique apparente (C_p) et les températures caractéristiques. Le dispositif se compose de trois éléments : des porte-échantillons, des capteurs de flux thermique et un système de contrôle de température. La DSC est couramment utilisée dans des domaines scientifiques tels que la science des

polymères, la métallurgie, la pharmacie, ainsi que pour l'étude des matériaux à changement de phase dans le cadre du stockage de l'énergie [28–30].

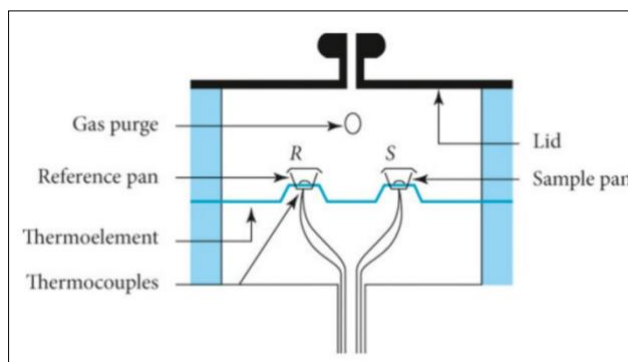


Figure 9 : Principe d'un dispositif DSC : configuration du creuset d'échantillon et du creuset de référence avec thermocouples intégrés.



Figure 10 : Système d'analyse thermique DSC (C-Therm) connecté à un ordinateur pour l'enregistrement des données thermiques.

II.3. Spectroscopie FTIR (Transformée de Fourier La spectroscopie infrarouge)

La spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared) est une technique analytique puissante basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons chimiques d'un matériau. Elle permet d'identifier la nature chimique des substances organiques, inorganiques, amorphes ou cristallines, tout en fournissant des informations précieuses sur leur pureté. Son principe repose sur l'interaction entre le champ électrique du rayonnement infrarouge et le moment dipolaire des liaisons moléculaires. Lorsqu'une correspondance de fréquence est atteinte, une absorption se produit, induisant une transition des niveaux vibrationnels ou rotationnels. L'énergie absorbée ne permet pas de transitions électroniques, mais elle révèle la signature vibratoire caractéristique de chaque liaison. Cette méthode, sensible et non destructive, nécessite de faibles quantités d'échantillons et peut être appliquée aux solides, liquides ou gaz.[31]

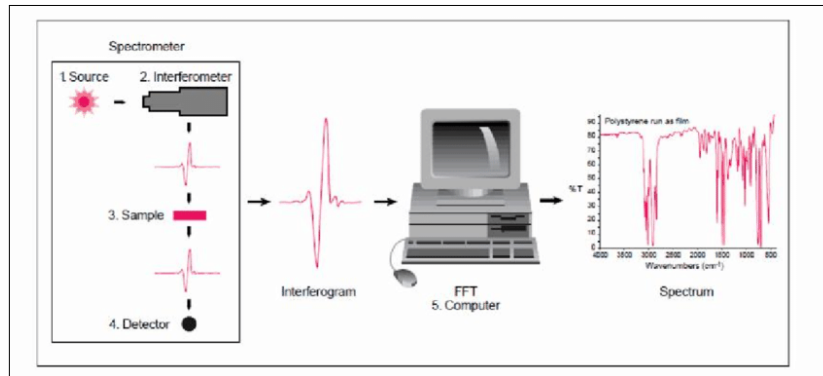


Figure 11 : Fonctionnement d'un spectromètre FTIR

II.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'analyse performant qui permet l'observation de la morphologie de surface ainsi que l'étude structurale et élémentaire des matériaux avec une très haute résolution. Il repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons par un canon électronique. Ce faisceau est focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques, puis balayé point par point sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre les électrons incidents et la matière génère plusieurs signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, etc.), qui sont détectés pour fournir des images détaillées et des informations chimiques. Le MEB fonctionne dans une enceinte sous vide et est équipé d'une platine motorisée permettant de manipuler précisément l'échantillon.[32]

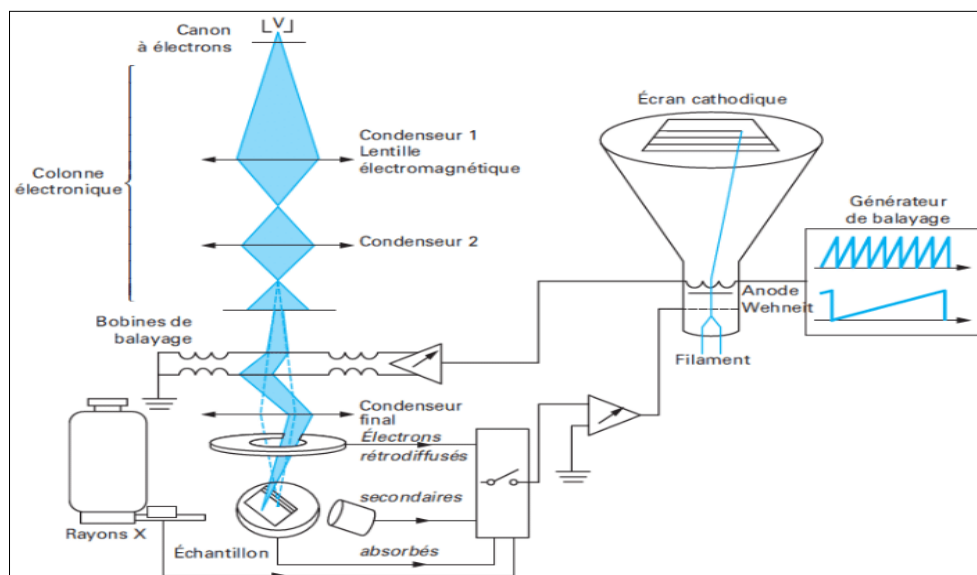


Figure 12 : Principe du microscope électronique à balayage (MEB).

La présentation des différentes techniques de caractérisation nous permet désormais de mieux comprendre leur utilité dans l'analyse des polymères. Le chapitre suivant se concentrera sur la synthèse expérimentale du PVK, en mettant en évidence les solvants, réactifs et conditions opératoires choisis.

Chapitre III : Partie pratique
synthèse et appareils utilisés

Introduction

Dans ce chapitre, les solvants utilisés dans la synthèse du polymère sont étudiés en détail. Leurs propriétés chimiques, physiques et toxicologiques sont abordées afin de justifier leur choix dans le protocole expérimental. L'accent est également mis sur l'agent initiateur AIBN et les matériaux utilisés, soulignant leur rôle déterminant dans la réussite de la polymérisation.

III.1. Propriétés des solvants utilisées

III.1.1. Chloroforme (CHCl₃)

Le chloroforme (CHCl₃) est un composé halogéné liquide incolore utilisé comme solvant organique grâce à sa capacité à dissoudre des substances non polaires. Il présente une densité élevée (1,48 g/cm³) et un point d'ébullition bas (61,2 °C), avec une faible solubilité dans l'eau mais une bonne solubilité dans des solvants comme l'éthanol ou l'acétone [34]. Stable à température ambiante, il se décompose à la lumière en libérant du phosgène toxique. Il est toxique pour le foie et les reins, et classé comme cancérigène possible, catégorie 2B selon le CIRC [35].

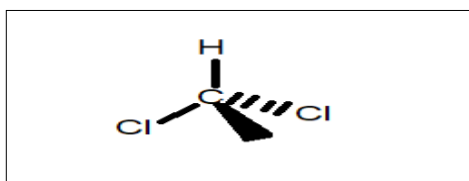


Figure 13 : Structure tétraédrique du chloroforme (CHCl₃).

III.1.2. Toluène (C₇H₈)

Le toluène est un hydrocarbure aromatique liquide incolore, volatil, et utilisé comme solvant dans de nombreuses applications industrielles [36]. Il possède une densité de 0,862 g/cm³, un point d'ébullition de 110,6 °C et une faible solubilité dans l'eau, mais est miscible avec de nombreux solvants organiques [37]. Sa structure permet des réactions de substitution électrophile sur le noyau aromatique. Une exposition aiguë provoque des effets neurotoxiques, tandis qu'une exposition chronique peut entraîner des atteintes neurologiques et hépatiques, voire des effets tératogènes [38].

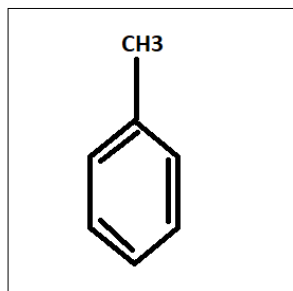


Figure 14 : Représentation tridimensionnelle de la molécule de Toluène (C_7H_8).

III.1.3. Méthanol (CH_3OH)

Les alcools, tels que le méthanol, présentent des points d'ébullition bien plus élevés que les alcanes de masse moléculaire similaire, en raison de la présence de groupes hydroxyles [33]. Le méthanol, utilisé dans ce travail, est un solvant polaire et un précurseur dans la synthèse de nombreux composés organiques [39]. C'est un liquide incolore, volatil, très soluble dans l'eau, avec une densité de $0,79 \text{ g/cm}^3$ et un point d'ébullition de $64,7 \text{ }^\circ\text{C}$ [39]. Cependant, il est hautement toxique : une dose de $0,5$ à $1,5 \text{ g/kg}$ peut entraîner le coma ou la mort par acidose métabolique [33].

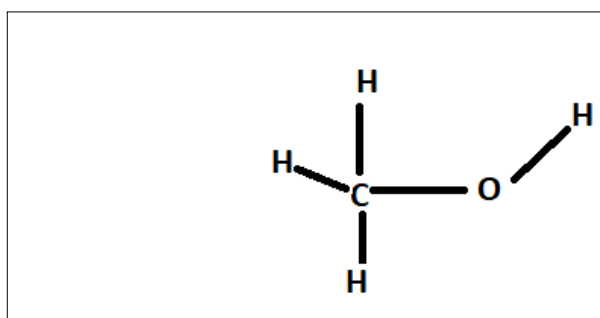


Figure 15 : Représentation tridimensionnelle de la molécule de Méthanol (CH_3OH).

III.1.4. L'AIBN (azobisisobutyronitrile)

L'AIBN (azobisisobutyronitrile) est un initiateur radicalaire utilisé en polymérisation, notamment pour la synthèse des polymères par voie radicalaire. Il se présente sous forme de poudre blanche, stable à basse température, soluble dans les solvants organiques mais insoluble dans l'eau. Il est généralement purifié par recristallisation avant usage pour éliminer les impuretés. Grâce à sa stabilité et sa réactivité, il joue un rôle essentiel dans l'initiation des réactions et dans le développement de matériaux polymères performants. [40]

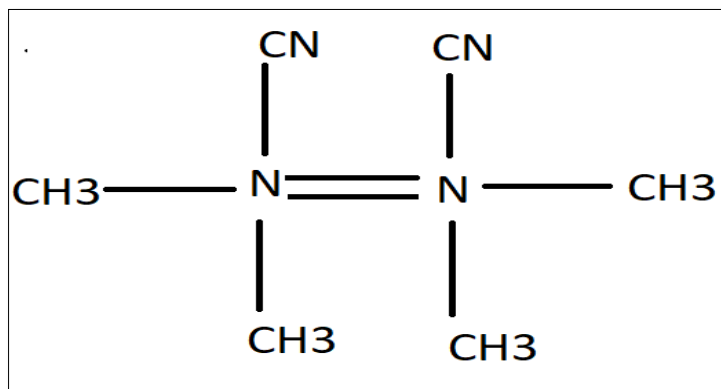


Figure 16 : Structure de l'AIBN.

III.2. L'évaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif (rotavap) est un appareil de laboratoire utilisé pour éliminer les solvants, notamment ceux des substances sensibles à la chaleur. Il fonctionne sous vide, ce qui abaisse le point d'ébullition des liquides, permettant une évaporation à basse température. La rotation du ballon améliore l'efficacité de l'évaporation tout en réduisant le risque de projections. La vapeur formée est ensuite condensée et récupérée..[41]

Il est constitué notamment

- Ballon (1) dans lequel on place le mélange contenant le solvant à évaporer
- Bain-marie avec contrôle de température ;
- Réfrigérant en forme de serpentin, permettant aux vapeurs de solvant de se liquéfier ;
- Ballon (2) permettant de récupérer le solvant liquide (après liquéfaction des vapeurs) ;
- Moteur permettant de mettre en rotation le ballon contenant le mélange à évaporer, afin d'obtenir une évaporation plus régulière.

Il est relié à un système permettant d'abaisser la pression au sein du dispositif (une pompe par exemple).

Le ballon (1) contient le mélange dont on veut évaporer le solvant. Le solvant s'évapore et les vapeurs ainsi formées sont condensées par le réfrigérant dans un récipient différent du ballon (1) : le ballon de récupération (2)[42].

III.3. Le rendement (Rd)

Le rendement d'une réaction chimique exprime l'efficacité d'un procédé en comparant la quantité de produit obtenue à celle attendue, généralement en pourcentage. Il permet

d'évaluer les pertes, d'optimiser les conditions expérimentales et de comparer différentes voies de synthèse. Cet indicateur est crucial tant en recherche qu'en industrie pour orienter les choix techniques et environnementaux.. [43].

III.4. Solubilité du PVK

Le poly(N-vinylcarbazole) obtenu s'est révélé soluble dans plusieurs solvants organiques polaires et apolaires, tels que le toluène, le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme, le DMSO et l'acétone. En revanche, il est insoluble dans les alcools (comme l'éthanol et le méthanol) ainsi que dans l'eau[52],[53].

III.5. Matériels et produits

- Ballon Bicol
- Ampoule à décanter
- Agitateur magnétique
- Etuve
- Pipette graduée (25 ml, 100ml)
- Fiole jaugée
- Entonnoir avec papier filtre
- Erlenmeyer
- Spectrophotomètre
- Rotavapeur
- Chloroforme (CHCl_3)
- Méthanol (CH_3OH)
- Toluène (C_7H_8)

III.6. Mode opératoire (adapté de la méthode de Mourtzis et al.) [51]

Dans ce travail, nous avons choisi le mode de synthèse : polymérisation radicalaire, Le protocole utilisé est adapté de la méthode décrite dans [51].

Dans un ballon bicol à deux cols de 250 mL, nous avons introduit 1 g de monomère VBz dissous dans 10 mL de toluène. Une solution d'initiateur AIBN a ensuite été ajoutée goutte à

goutte sous agitation magnétique. Dès la fin de l'addition, le mélange réactionnel a été maintenu à 65 °C sous agitation pendant 2 h (Figure 18).



Figure 17 : Polymérisation radicalaire du vinylcarbazole .



Figure 18 : L'échantillons à peser

Le mélange réactionnel est maintenu à une température constante de 65 °C pendant deux heures, température correspondant à la décomposition thermique optimale de l'AIBN, générant les radicaux nécessaires à l'initiation de la polymérisation en chaîne. Une agitation modérée est assurée tout au long du processus afin de maintenir l'homogénéité du système réactionnel et favoriser une propagation uniforme des chaînes polymères. Enfin, la température est élevée à 110 °C en fin de réaction dans le but d'évaporer partiellement le solvant (toluène) et ainsi concentrer le milieu réactionnel, facilitant l'isolement ou la précipitation du polymère obtenu.

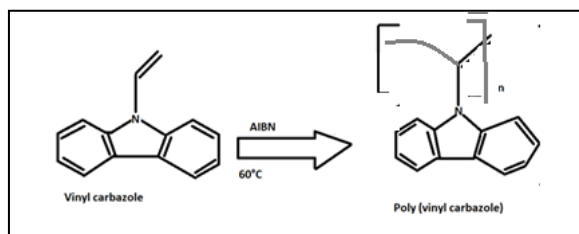


Figure 19 : Polymérisation radicalaire du N-vinylcarbazole

III.6.1. Précipitation

Le mélange obtenu a été percolé dans un volume adéquat du méthanol, à l'aide d'une ampoule de décanter. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur afin de favoriser l'interaction entre le polymère et le méthanol. Lorsque l'ajout est presque complet, une précipitation visible du polymère est observée. Le méthanol agit ici en tant qu'agent non solvant, induisant la précipitation du polymère en réduisant sa solubilité dans le milieu réactionnel.



Figure 20 : Précipitation du polymère synthétisé



Figure 21 : Observation visuelle lors d'une précipitation du polymère.

III.6.2. Filtration et séchage

La solution obtenue après précipitation est versée dans un entonnoir muni du papier filtre, placé sur l'un des cols du ballon réactionnel. Après filtration, le résidu solide est exposé à l'air libre pour un pré-séchage, puis transféré dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures afin d'assurer un séchage complet.



Figure 22 : Étape de filtration.



Figure 23 : séchage thermique du polymère.



Figure 24 : Peser du polymère résidu.

La masse obtenue est : $m = 499\text{mg}$.

Récupération du solvant par le rotavape :

Le filtrat contenant du méthanol et des traces de polymère dissous ou non retenu est à nouveau filtré puis purifié par séparation du méthanol et du polymère à l'aide du rotavape.

Après récupération du méthanol, le polymère extrait est séché à l'air puis à l'étuve à la même température de 80° pendant 2 heures, puis pesé et conservé dans un tube à essai, la masse obtenue est : $m = 237\text{mg}$.

À la suite de ce processus, la masse totale est :

Masse totale :

$$m_t = 736 \text{ mg}$$

Rendement :

$$Rd = \frac{m_t}{m_n} = \frac{736 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} \times 100 = 73,6\%$$



Figure25:Récupération du méthanol par le rotavap.

La description des solvants et des conditions expérimentales nous mène à l'étape essentielle de notre travail : l'exploitation des résultats. Le chapitre suivant présentera et discutera les résultats obtenus à travers les différentes techniques de caractérisation appliquées au polymère synthétisé.

Chapitre IV :
Résultats et interprétations

Introduction

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus suite à la synthèse du PVK. Chaque technique de caractérisation est discutée à travers les données collectées, permettant d'évaluer la réussite de la polymérisation et les performances du polymère. Cette analyse permet de confirmer les hypothèses formulées dans les chapitres précédents, tout en ouvrant la voie à de potentielles applications.

IV.1. Résultats et interprétation

IV.1.1. Caractérisations par l'infra rouge

Le spectre IR présenté montre des bandes d'absorption caractéristiques du VC. Les bandes observés à 1855 cm^{-1} et 1920 cm^{-1} sont inhabituels pour le VC et pourraient indiquer la présence d'impuretés ou de produits d'oxydation. [44]

Les bandes à 1626 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des liaisons C=C et aux déformations CH_2 . [44]

Le pic intense à 3051.5 cm^{-1} suggère la présence de vibrations C-H aromatiques ou insaturées, probablement dues à des additifs ou des monomères résiduels. Dans la région des empreintes digitales, les pics à 1236 cm^{-1} et 1326 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations des liaisons C-Cl, caractéristiques du PVC. [44]

Les bandes à 750 cm^{-1} et 724 cm^{-1} reflètent les vibrations de déformation hors plan des liaisons C-H et C-Cl, avec le pic à 724 cm^{-1} étant particulièrement indicatif de la cristallinité du polymère. [44]

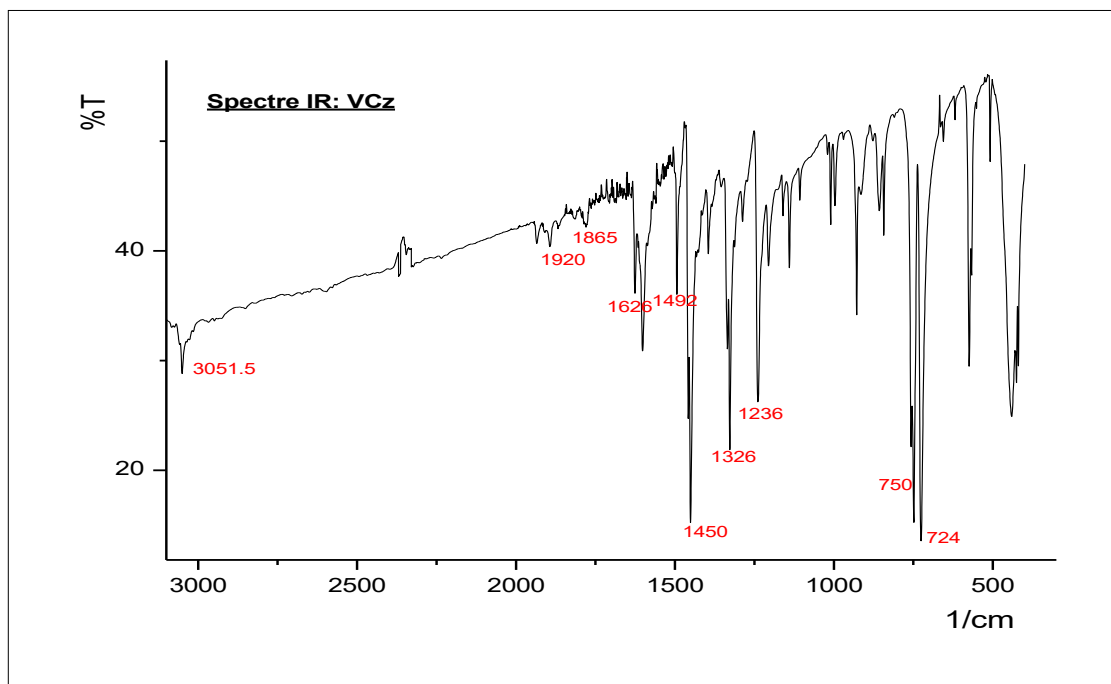


Figure 26 : Spectre de l'infra rouge du VCz

Le spectre IR du PVK :présente des bandes d'absorption caractéristiques qui reflètent sa structure chimique complexe.

La bande à 3058 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence C-H aromatique du noyau carbazole, tandis que les pics à 2997 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations C-H aliphatiques de la chaîne polymère. La présence d'une bande à 1636.5 cm^{-1} suggère des vibrations C=C résiduelles ou des interactions conjuguées dans le système aromatique. Les pics à 1595 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} confirment les vibrations du squelette aromatique et les déformations CH_2 respectivement. La bande à 1224 cm^{-1} est typique des vibrations de la liaison C-N du groupe carbazole, confirmant la structure du polymère. Enfin, les bandes à 750 cm^{-1} et 720 cm^{-1} indiquent des vibrations C-H hors plan du noyau aromatique [44].

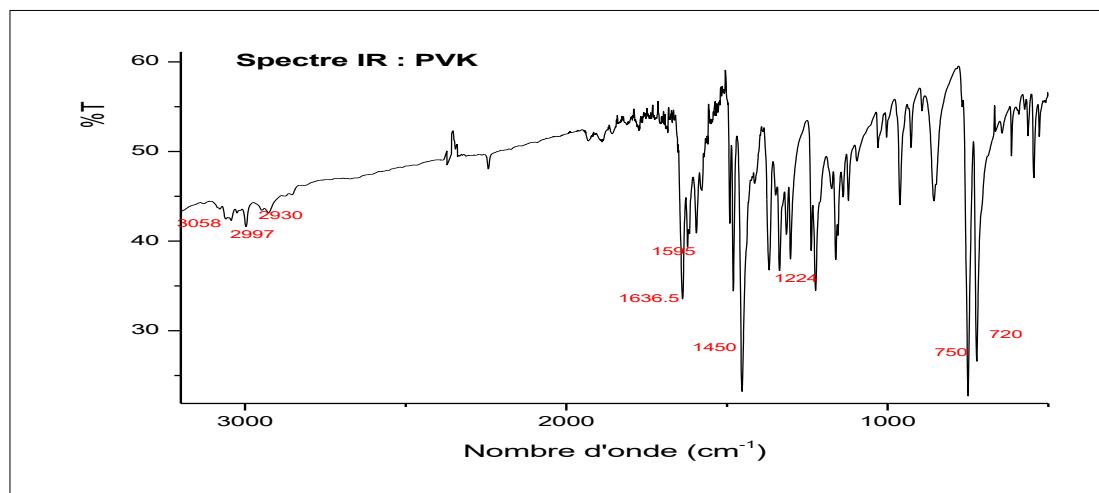


Figure 27 : Spectre de l'infra rouge du PVK.

Tableau 3 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du monomère Vbz et leurs attributions fonctionnelles [50]

Nombre d'onde (cm-1)	Fonction chimique associée
720	(CH ₂) _n Déformation de la liaison C-H
742	Déformation dans le plan de la liaison C-H des aromatiques, bande caractéristique du type de substitution
1120	C-C ou C-H déformation dans le plan
1155	C-H déformation dans le plan
1224	Liaison CN entre le motif vinyl et le groupement carbazole. Elongation d'un CN aliphatique
1238	Liaison CN du carbazole. Elongation d'un CN aliphatique ou d'un CN aromatique
1330, 1335	Doublet non résolu. Mélange entre l'élongation d'une liaison CN d'un aromatique et la déformation de la liaison CH dans le plan du groupe vinylidène porté par le cycle aromatique.

1450	Vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique
1480	Mélange entre la déformation par cisaillement de la liaison CH d'un groupement CH ₂ et la vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique.
1595,1623	C=C élongation caractéristique de la double liaison des aromatiques (des groupements vinylidènes porté par le cycle aromatique)
1850, 1880, 1920	C-H harmonique des déformations des liaisons C-H du cycle aromatique.
3022	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3058	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3080	CH vibration de valence (élongation) des CH aromatiques avec la vibration due à l'élongation asymétrique des CH d'un groupement alcène.

Tableau 4 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du polymère VC et attribution des vibrations [50]

Nombre d'onde(cm-1)	Fonction chimique associée
724	(CH ₂ -)n Déformation de la liaison C-H
750	Déformation dans le plan de la liaison C-H des aromatiques, bande caractéristique du type de substitution
1136	C-C ou C-H déformation dans le plan
1155	C-H déformation dans le plan

1224	Liaison CN entre le motif vinyl et le groupement carbazole. Elongation d'un CN aliphatique
1236	Liaison CN du carbazole. Elongation d'un CN aliphatique ou d'un CN aromatique
1326, 1450	Doublet non résolu. Mélange entre l'élongation d'une liaison CN d'un aromatique et la déformation de la liaison CH dans le plan du groupe vinylidène porté par le cycle aromatique.
1460	Vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique
1450	Mélange entre la déformation par cisaillement de la liaison CH d'un groupement 1480 CH ₂ et la vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique.
1595 ;1626	C=C élongation caractéristique de la double liaison des aromatiques (des groupements vinylidènes porté par le cycle aromatique)
1850, 1885, 1920	C-H harmonique des déformations des liaisons C-H du cycle aromatique.
2930	CH élongation asymétrique de la liaison CH du groupement CH ₂ de la chaîne aliphatique
	CH élongation asymétrique de la liaison CH d'un alcane
3022	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3058	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3051,5	CH vibration de valence (élongation) des CH aromatiques avec la vibration due à l'élongation asymétrique des CH d'un groupement alcène.

IV.1.2. Caractérisations par microscope électronique à balayage

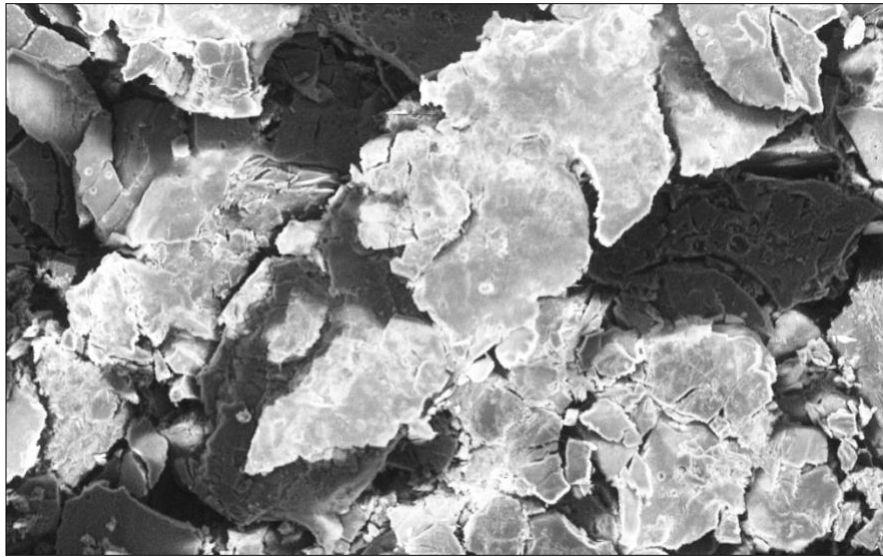


Figure 28 : image de PVk par MEB

L'image MEB (Microscope Électronique à Balayage) d'un polymère PVK (Polyvinylcarbazole) révèle des informations sur la morphologie, la topographie et la composition de la surface du matériau. L'interprétation de cette image nécessite de prendre en compte le contraste, les détails de surface, pour comprendre la structure et les propriétés du polymère. Interprétation de l'image MEB:

- **Morphologie et Topographie:**

L'image MEB, généralement en noir et blanc, présente le relief de la surface du polymère. Les zones claires peuvent indiquer des protrusions, des cristallites ou des zones avec une densité électronique plus élevée, tandis que les zones sombres peuvent représenter des creux ou des régions avec une densité électronique plus faible.

- **Détails de surface:**

On peut observer des détails tels que la présence de grains, de fissures, de pores, ou de structures fibrillaires. La taille et la forme de ces détails peuvent être analysées pour comprendre l'état de surface et les propriétés mécaniques du polymère.

- **Contraste:**

Le contraste de l'image MEB peut être dû à des variations de composition chimique ou à des différences de topographie. Les électrons rétrodiffusés (BSE) et les électrons secondaires

(SE) sont deux signaux utilisés pour générer des images MEB avec différents types de contraste.

En résumé: L'image MEB du PVK fournit des informations précieuses sur sa surface et sa morphologie. L'analyse de l'image, permet de caractériser les propriétés de ce matériau et d'évaluer sa conformité aux exigences d'une application spécifique.

IV.1.3. Caractérisations par DSC

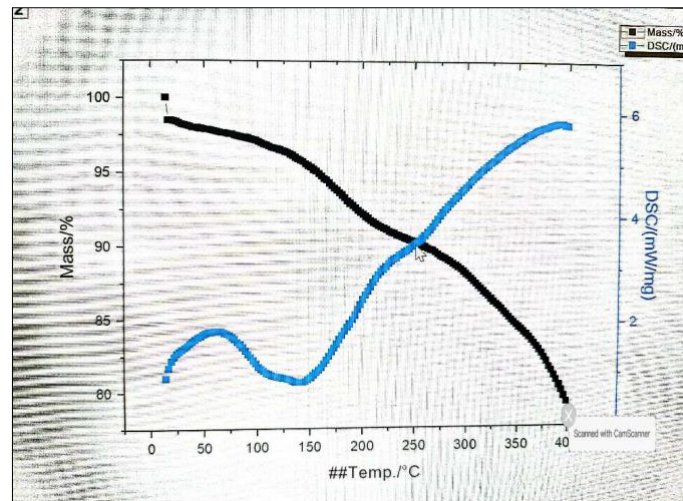


Figure 29 : Analyse Thermique Différentielle de polyvinylcarbazole (PVK) par DSC :
Évolution de la Masse et des Flux Calorifiques en Fonction de la Température.

Interprétation de l'analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) du (PVK)

L'analyse thermique du polyvinylcarbazole (PVK) a été réalisée à l'aide d'une double mesure TGA/DSC, permettant d'évaluer simultanément la stabilité thermique (via la perte de masse) et les transitions énergétiques internes du matériau. [44].

La courbe TGA (en noir) montre une perte de masse faible et régulière jusqu'à environ 250 °C, ce qui indique une bonne stabilité thermique initiale[45]. Au-delà de cette température, la perte s'accélère, le polymère se décompose, probablement à cause de la rupture de la chaîne principale ou de l'élimination de groupements latéraux. [44].

La courbe DSC (en bleu) montre plusieurs changements de température. Un premier signe faible apparaît vers 50–100 °C. Il peut être lié à l'évaporation de l'humidité ou des solvants restant. À 220 °C, la température de transition vitreuse (T_g) du polymère change de façon notable. Cette transition fait que les chaînes de polymères amorphes se déplacent plus facilement [46].

Il y a un point important vers 250 °C, où les deux courbes TGA et DSC se croisent. Ce point montre une étape importante : le début de la perte de masse vue par TGA arrive en même temps qu'un pic de chaleur détecté sur la courbe DSC. La transformation thermique mesurée est liée à une réaction chimique de dégradation qui produit de la chaleur. Ce croisement permet de définir une température seuil de stabilité fonctionnelle du PVK[47].

Conclusion

L'analyse des données révèle une stabilité notable du PVK jusqu'à une température de 250 °C, suivie d'une instabilité thermique au-delà de cette limite. La transition vitreuse ($T_g \approx 220^\circ\text{C}$) et la décomposition thermique ultérieure définissent les limites d'utilisation de ce polymère dans des conditions thermiques modérées à élevées[46],[47].

IV.1.4. Caractérisations par UV-Visible

IV.1.4.1. Interprétation des spectres UV-Visible

IV.1.4.1.1. Spectre UV-Visible du Vinylcarbazole

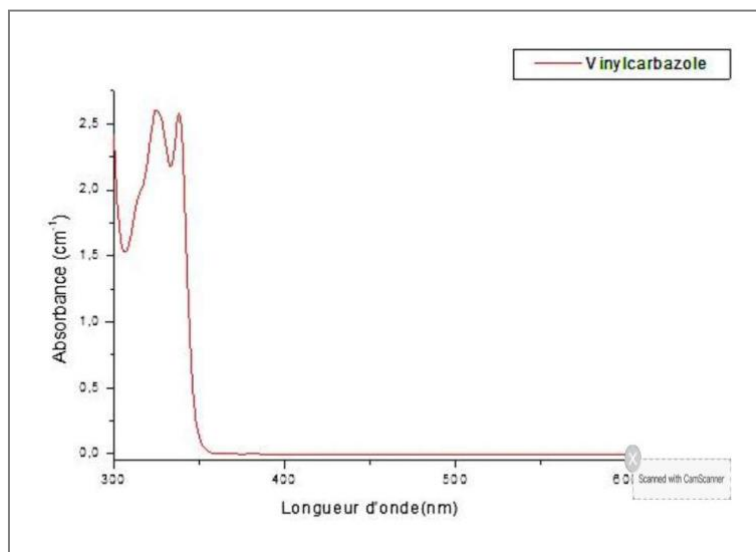


Figure30: Spectre UV-Visible du Monomère Vinylcarbazole – Transitions $\pi \rightarrow \pi$.

Le spectre d'absorption du vinylcarbazole a deux pics bien définis à 297 nm et 312 nm. Ces deux couleurs sont caractéristiques des transitions électroniques du noyau aromatique. L'absorption significative a lieu vers 275 nm. Cela permet d'estimer le gap optique (E_g) avec la relation $E = \frac{1240}{\lambda}$, soit :

$$E_g = \frac{1240}{310} \approx 4\text{eV}$$

Le vinylcarbazole a une grande valeur de gap optique. Cela montre qu'il reste semi-isolant, comme les monomères peu conjugués. La conjugaison s'étend un peu par rapport au carbazole pur, mais seulement à l'échelle moléculaire[47].

IV.1.4.1.2. Spectre UV-Visible du Polyvinylcarbazole (PVK)

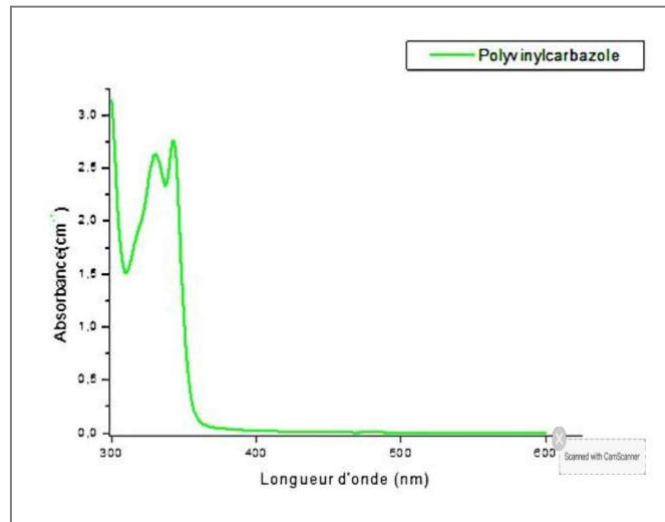


Figure31: Spectre UV-Visible du Polyvinylcarbazole (PVK)

Le PVK montre une absorption plus large avec deux pics à 305 nm et 323 nm, ce qui indique une augmentation de la conjugaison le long de la chaîne polymérique. Le spectre montre que le composé est décalé par rapport au monomère. Cela indique que les électrons se déplacent plus facilement, probablement à cause de la proximité des unités carbazole dans la chaîne polymère. Le début d'absorption est d'environ 290 nm. Cela donne un écart optique de:

$$E_g = \frac{1240}{345} \approx 3,59 \text{ eV}$$

Cette différence est due à la polymérisation, qui augmente la densité électronique délocalisée. Cela rend le PVK plus intéressant pour l'optique et l'électronique[48].

Conclusion

Conclusion

Ce travail de recherche décrit la synthèse, les propriétés électroniques et les applications des polymères ainsi que des matériaux à base de carbazole.

L'étude a eu pour objectif principal la synthèse du poly(N-vinylcarbazole) suivie de sa caractérisation approfondie, afin de mieux comprendre ses propriétés fondamentales et d'évaluer sa pertinence dans le domaine des matériaux organiques semi-conducteurs.

Plusieurs propriétés clés ont ainsi été mises en évidence, L'analyse FTIR a permis de confirmer la polymérisation du NVK par la disparition des bandes caractéristiques de la double liaison vinylique, remplacées par l'apparition de bandes associées aux liaisons aliphatiques C-H dans le PVK. Ceci reflète le passage de la structure $-\text{CH}=\text{CH}_2$ du monomère à une structure polymérique de type $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, L'analyse du spectre UV-Visible a révélé deux bandes à 305 nm et 323 nm, indiquant un décalage bathochrome par rapport au monomère, ce qui suggère une augmentation de la conjugaison électronique après la polymérisation, à partir de l'absorption optique, le gap optique E_g du PVK a été estimé à 4,28 eV, confirmant sa nature semi-conductrice et son aptitude à des applications optoélectroniques.

L'analyse thermique par DSC a révélé une transition vitreuse à environ 220 °C, ainsi qu'une stabilité thermique du matériau jusqu'à 250 °C. Enfin, l'analyse par MEB a révélé une morphologie homogène et dense, indiquant une organisation optimale du polymère à l'échelle microscopique.

Les résultats obtenus au cours de ce travail sont globalement satisfaisants, tant sur le plan structural que thermique et optique. Le rendement de la polymérisation, évalué à environ **73,6%**, reste acceptable dans le cadre des conditions expérimentales adoptées.

Ainsi, cette étude met en évidence le potentiel du poly(N-vinylcarbazole) en tant que matériau fonctionnel prometteur, et ouvre la voie à d'éventuelles améliorations et applications dans le domaine des dispositifs optoélectroniques organiques.

Perspectives

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. D'une part, l'optimisation des conditions de polymérisation notamment le choix des initiateurs et les ratios monomères pourrait permettre d'améliorer la structure du polymère obtenu ainsi que ses propriétés électroniques et physiques. D'autre part, l'exploration de nouveaux dérivés du carbazole, comportant des groupements fonctionnels variés, offrirait la possibilité de développer des polymères aux propriétés élargies, telles que la sensibilité à la lumière ou la flexibilité, ce qui ouvre la voie à des applications avancées dans le domaine de l'électronique organique, notamment les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les cellules photovoltaïques organiques, ou encore les mémoires électroniques organiques.

Par ailleurs, des études futures pourraient porter sur l'influence des traitements thermiques ou de l'incorporation de nanomatériaux (comme les nanotubes de carbone ou les oxydes métalliques) pour améliorer les performances fonctionnelles du matériau. Enfin, une investigation plus poussée de la mobilité des charges, ainsi que de la stabilité thermique et chimique à long terme, permettrait de mieux évaluer la fiabilité et la durabilité de ce polymère dans des conditions d'utilisation réelles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] "Polymerization Reactions of N-Vinylcarbazole and Related Monomers", Chap. 6, pp. 162–174.
- [2] « Review on Rotary Evaporator », *Vol 5, no 5, pp 13466-13471 May 2024*, p. 6, mai 2024.2025.
- [3]A. De Caro et C. Haller, *UV/Vis Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*, METTLER TOLEDO, 2025. [En ligne]. Disponible sur :<https://www.researchgate.net/publication/321017142>
- [4] ATSDR, *Toxicological Profile for Chloroform*, 2024.
- [5] ATSDR, *Toxicological Profile for Toluene*, 2017.
- [6]B. Laure, "Polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique."
- [7]B. Raghavendra et al., "Structural, Optical and Electrical Conductivity Studies in Polycarbazole", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 32, no. 7, pp. 2416–2427, juil. 2022.
- [8]BENCHAA Sayhia, « Etude Physique et Structurale des Échantillons de Sable Prises de la Région de Sidi Slimane et la Région de Touggourt », *Physique des rayonnements et matière*, Université KasdiMerbah - OUARGLA, Alger, 2023.
- [9]C. De Caro and C. Haller, *UV/Vis Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*.
- [10]Coulibaly Mariame Mama El Rhazi et Mohammedia. Maroc, *LES POLYMÈRES CONDUCTEURS*, Novembre-Décembre 2008.
- [11]D. Gendron, "Synthèse et étude de nouveaux dérivés du 2,7-carbazole...", Thèse, Université Laval, 2012.
- [12]D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, "The reactivity of N-vinylcarbazole in RAFT polymerization", *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 8, pp. 2101–2114, Apr. 2013.
- [13]D. Lalam, Étude de la pollution métallique dans les eaux de surface de l'Oued Rhumel dans la région de Constantine, Mémoire de Master, Département des Sciences de la Terre et de l'Univers, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie, 2021.

- [14] Dupont et S. Martin, "Effets neurotoxiques et génotoxiques du toluène chez l'homme," *Toxicologie Humaine et Expérimentale*, vol. 45, no. 2, pp. 145–154, 2023.
- [15] F. Bekkar et al., "Polycarbazole and its derivatives: Synthesis and applications. A review of the last 10 years", *Polymers*, vol. 12, no. 10, p. 2227, Sep. 2020.
- [16] F. Hussain, *UV-VISIBLE SPECTROMETRY*, University of Kerbala, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.researchgate.net/publication/337674152>
- [17] Ferhat Haroun, « Morphologie et propriétés thermodynamiques de réseaux de polymères bidimensionnels à l'interface air-eau », Chimie, Ecole doctorale Sciences et Ingénierie CY Cergy Paris Université, Paris, 2022.
- [18] Gratien, *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2008. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00846616v1>
- [19] H. Boukhalfa, « Pulvérisation co-GLAD de films minces métalliques nano-structurés à base tungstène », Doctorat de Physique-Chimie, UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE-2022.
- [20] J. Drouin, *Introduction à la chimie organique : les molécules organiques dans votre environnement. Usage, toxicité, synthèse et réactivité*, Dardilly : Librairie du Cèdre, École Normale Supérieure de Lyon, 2005, pp. 285, 339, 378, 383. [En ligne]. Disponible sur : www.librairieducedre.biz
- [21] M. Ates et al., "Polycarbazole-modified carbon fiber microelectrode", *Fibers Polym.*, vol. 10, no. 1, pp. 46–52, févr. 2009.
- M. D. Clément de Mecquenem, Clémence Topart, et Licence, « Utilisation de l'évaporateur rotatif », *Publié le 20.06.18*, Paris.
- [22] M. Laajimi et al., *UV-Vis absorption spectra of PVK and PVK:(PEA)VOPO₄·H₂O blend films*, ResearchGate, Nov. 2009. [En ligne]. Disponible : https://www.researchgate.net/publication/251360685_UV
- [23] M. R. Poli et al., "Copolymères à blocs 'rigide-rigide' pour les cellules photovoltaïques organiques."

- [24]M. Raimo, "Kinetics of Phase Transformation of Indium in the Presence of Polytetrafluoroethylene: Implications for DSC Measurements on Polymers and Their Composites," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2015, Art. no. 690718, 2015, doi: [10.1155/2015/690718](https://doi.org/10.1155/2015/690718).
- [25]Mohamed MEDKOUR, *POLYMERES*, vol. 1. Hydra-Alger: office de la publicationunivarsitaire, pp.44–54, 1993.
- [26]MOUDOUD Mustapha, « ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ISOLANTS », Electrotechnique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou Faculté de Génie Electrique et d'Informatique, Alger, 2010..
- [27]Murat Ates, « Polycarbazole Modified Carbon Fiber Microelectrode: Surface Characterization and Dopamine Sensor », in *Fibers and Polymers*, mates@nku.edu.tr, 2009, p. 46. doi: DOI 10.1007/s12221-009-0046-4.
- [28]N. Blouin, "Conception, synthèse et caractérisation de poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-b]carbazole)s pour des applications en électronique organique."
- [29]N. Blouin, « CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLY(2,7-CARBAZOLE)S ET POLY(INDOLO[3,2 B]CARBAZOLE)S POUR DES APPLICATIONS EN ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE », l'Université Laval, 2008.
- [30]National Center for Biotechnology Information (NCBI), "PubChem Compound Summary for CID 21882575, Diisopropylether methanol," *PubChem*, [enligne], 2025. [Consulté le 13 juin 2025].
Disponiblesur:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diisopropylether-methanol>
- [31]Nawel CHIBOUB, « REVÊTEMENT DU SILICIUM POREUX PAR LA POLYANILINE POUR LA STABILISATION DE LA PHOTOLUMINESCENCE », Chimie physique des polymères, UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA, Alger, 2012.
- [32] O. Bouriche, "Synthèse par voie électrochimique du poly(N-vinylcarbazole/TiO₂)...", Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2018.
- [33]O. Güler et al., *Effect of graphite and MAX phase on the thermal and dielectric properties of N-vinylcarbazole based composites*, *Electronics*, vol. 14, no. 5, 2025.

- [34]OEHHA, *Toluene - Proposition 65*, 2020.
- [35]OSHA, *Chloroform - Chemical Data*, 2024.
- [36]Ossila Ltd, “*Poly(9-vinylcarbazole) PVK*,” Product Datasheet, 2025.
- [37]P. Berrouard, "Synthèse et caractérisation de polymères semi-conducteurs à base de 5-alkyl[3,4-c] thiéno pyrrole-4,6-dione."
- [38]P. Berrouard, "Synthèse et caractérisation de polymères semi-conducteurs à base de 5-alkyl[3,4-c] thiéno pyrrole-4,6-dione,"
- [39]Pierre-Olivier BUSSIERE, « ETUDE DES CONSEQUENCES DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR LA VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE POLYMERES SOUMIS À UN VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE. », Chimie-Physique, UNIVERSITE BLAISE PASCAL (U.F.R de Recherche Scientifique et Technique), 2005.
- [40]R. Ouattara, « Étude des spécifications de rendement d'un comprimé. Cas pratique chez un façonnier pharmaceutique », EN PHARMACIE, UNIVERSITE DE ROUEN UFR DE MEDECINE ET DE PHARMACIE, ROUEN, 2017
- [41]R. S. Sonone, V. M. Raut et G. H. Murhekar, "Structural and Electroluminescence Properties of Pure PVK and Doped TiO₂ Polymer Thin Films", *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 87–94, 2014.
- [42]S. Vyazovkin et al., "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1-2, pp. 1–19, 2011, doi: [10.1016/j.tca.2011.03.034](https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034).
- [43]Scientific Polymer Products Inc., “*Poly(n-vinyl carbazole)*,” Technical Data Sheet, Apr. 2025.
- [44]Serge Etienne et Laurent David, *Introduction à la physique des polymères Cours et exercices*, 2 édition. Belgique: DUNOD, Septembre 2012.
- [45]T. Kousksou, A. Jamil, and Y. Zeraouli, "Enthalpy and apparent specific heat capacity of the binary solution during the melting process: DSC modeling," *Thermochim. Acta*, vol. 541, pp. 31–41, 2012, doi: [10.1016/j.tca.2012.04.027](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.027).

- [46] T. X. Phung et al., *Characterization and electrochemical behaviors of honeycomb-patterned poly(N-vinylcarbazole)/polystyrene composite films*, *J. Solid State*, Jun 2012.
- [47] TA Instruments, *Thermal Analysis Fundamentals: Application to Polymers*, TA Instruments Technical Bulletin, Jul. 2015. [Enligne]. Disponible: https://www.tainstruments.com/support/wp-content/uploads/TA_Instruments_Technical_Bulletin_Thermal_Analysis.pdf
- [48] W. G. Jun, M. J. Cho et D. H. Choi, "Photorefractive Polyvinylcarbazole Composite Bearing the Tricyanopyrrolidene Chromophore Operating at 830 nm", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 47, no. 4, pp. 620–624, 2005.
- [49] Ya. Vertsimakha, P. Lutsyk, V. Syromyatnikov, I. Savchenko, *Effects of Substituents in Polyvinylcarbazole Structures on Their Optical Properties*, *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 82, no. 6, pp. 910–914, Apr. 2016. [Enligne]. Disponible: <https://arxiv.org/abs/1605.00144>
- [50] Z. Xu, D. Wu, C. Fang, et Y. Li, «Mini-review on the novel synthesis and potential applications of carbazole and its derivatives», *Designed Monomers and Polymers*, vol. 26, no. 1, pp. 90–105, 29 mars 2023, doi: [10.1080/15685551.2023.2194174](https://doi.org/10.1080/15685551.2023.2194174).
- [51] C. Mourtzis, S. Pispas, D. Gallos, and N. Hadjichristidis, "Copolymers of N-vinylcarbazole and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate prepared by free-radical polymerization in toluene at 60 °C," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64, no. 9, pp. 1815–1824, 1997.