

2m 11. 2614.3

Université de Montréal

Nouveaux matériaux polymère conducteurs dérivés du poly(thiophène)

par

Martine Chayer

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maîtrise ès sciences (M. Sc.)

en chimie

Février 1998

©Martine Chayer 1998



QD

3

U54

1998

v.014

Université de Montréal

Nouveaux matériaux polymère conducteurs dérivés du poly(éthylène)

par

Martin Chayer

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maîtrise en sciences (M.Sc.)

en chimie

Février 1998

Martin Chayer 1998



Université de Montréal

Faculté des études supérieures

ce mémoire est intitulé:

“Nouveaux matériaux polymère conducteurs dérivés du poly(thiophène)”

présenté par:

Martine Chayer

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

professeur Gilles Durocher, président du jury

professeur François Brisse, membre du jury

professeur Mario Leclerc, directeur de recherche

mémoire accepté le : 28 avril 1998

SOMMAIRE

Les sels de sodium du 2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate et du 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate ont été polymérisés dans le chloroforme, par oxydation chimique avec du chlorure ferrique (FeCl_3). La polymérisation de ces sels de sodium permet d'obtenir des polymères conjugués solubles dans l'eau. À partir des formes sulfonates de ces polymères, les formes acides sulfoniques sont obtenues par l'échange du contre-ion (Na^+) sur une résine échangeuse d'ions (H^+). Ces polymères sont alors conducteurs grâce à la présence de l'agent dopant (acide sulfonique, auto-dopage acide) attaché de manière covalente sur la chaîne latérale du thiophène. L'introduction d'un groupement alkoyle en position 3 du thiophène donne de plus à ces polymères des propriétés électriques et électrochimiques améliorées. En effet, la spectroscopie UV visible permet d'observer qu'en solution et à l'état solide, ces polymères possèdent une longueur de conjugaison importante. Conséquemment, les formes conductrices de ces polymères possèdent un maximum d'absorption très élevé, les rendant presque incolores en solution aqueuse. La grande régularité des couplages, existant le long des chaînes polymères permet à ces matériaux d'atteindre les plus hautes valeurs de conductivité pour des poly(thiophènes) auto-dopés. De plus, une diminution considérable des potentiels d'oxydation, réalisée par l'introduction de groupements alkoyles fortement électro-donneurs, rend ces polymères électrochimiquement stables sur de longues périodes à température ambiante.

Afin d'exploiter les propriétés optiques et électroniques de ces nouveaux poly(thiophènes) auto-dopés, des études ont été réalisées afin de développer un nouveau type de matériau pouvant être utilisé en tant que matrice antistatique transparente. Selon le principe de la percolation, des matrices polymère de poly(éthylène) sont rendues conductrices par l'introduction de

fibres recouvertes d'un dérivé du poly(thiophène). Les fibres de poly(caprolactame) sont conductrices grâce à la déposition en surface d'une solution aqueuse d'un poly(alkoxythiophène) conducteur. Les fibres sont ensuite dispersées à des taux variables dans le poly(éthylène) et des mesures de résistances sont effectuées afin d'obtenir une courbe de percolation du système étudié. La courbe démontre qu'au delà du point de percolation, se situant à un taux de chargement en fibres relativement faible, le système possède une conductivité stable. Des calculs révèlent de plus que les quantités de polymères conducteurs électroniques nécessaires à la formation d'une telle matrice conductrice sont minimales.

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	III
Table des hors-textes	VII
Liste des tableaux	VII
Liste des figures	VIII
Liste des abréviations	X
Remerciements	XII
Dédicace	XIII
Introduction	1
I.1 Polymères conducteurs auto-dopés	1
I.2 Matrices conductrices	8
Chapitre 1 Partie expérimentale	12
1.1 Synthèse du 3-méthoxy-4-méthylthiophène	12
1.2 Synthèse du 3-(2-bromo)éthoxy-4-méthylthiophène et du 3-(2-bromo)éthoxythiophène	12
1.3 Synthèse des sels de sodium du 2-(4-méthyl-3- thiényloxy)éthanesulfonate et du 2-(3-thiényloxy) éthanesulfonate	13
1.4 Préparation des polymères	13
1.5 Préparation des matrices conductrices	16
1.6 Méthodes physiques	18
1.6.1 Caractérisation des monomères et des polymères	18
1.6.2 Caractérisation des fibres et des mélanges composites	20
Chapitre 2 Polymères conducteurs auto-dopés	
Résultats expérimentaux et discussion	22
2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	22

2.2 Étude spectroscopique UV visible	23
2.3 Mesures électriques et électrochimiques.....	33
2.4 Études de la stabilité thermique.....	36
Chapitre 3 Propriétés de matériaux composites conducteurs	45
3.1 Caractérisation et propriétés des fibres	45
3.2 Caractérisation et propriétés des mélanges composites	50
Conclusion	54
Annexe 1 Synthèse des dérivés alkoxyles sulfonates du thiophène	58
Annexe 2 Préparation des matériaux composites conducteurs	61
Annexe 3 Calculs	64
Annexe 4 Fiche technique du produit d'essai Al 4071 de Bayer.....	67
Références	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Conductivité électrique de différents matériaux conducteurs	1
Tableau 2.1	Conductivité et potentiel d'oxydation du P3ETH et du P4M3ETH	35

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	États électroniques des polymères conducteurs	4
Figure I.2	Réaction d'oxydo-réduction a) polythiophène substitué et b) polythiophène auto-dopé soluble dans l'eau	5
Figure I.3	Monomères a) et b) et polymères c), d), e) et f)	7
Figure I.4	Courbe de percolation	9
Figure 1.1	Synthèse globale des polymères	15
Figure 1.2	Montage utilisé pour le recouvrement de la fibre	17
Figure 2.1	UV visible du P3ETNa (----) et du P3ETH (- - - -) en solution aqueuse	24
Figure 2.2	UV visible du P4M3ETNa (----) et du P4M3ETH (- - - -) en solution aqueuse	25
Figure 2.3	Spectre UV visible du P3ETNa (----) et du P3ETH (- - - -) à l'état solide	27
Figure 2.4	Spectre UV visible du P4M3ETNa (----) et du P4M3ETH (- - - -) à l'état solide	28
Figure 2.5	Acido-chromisme du P4M3ETH en solution dans l'eau	32
Figure 2.6	Cyclovoltampérométrie du P4M3ETNa (- - - -) et du P3ETNa (----)	34
Figure 2.7	Thermochromisme en solution aqueuse du P3ETNa	37
Figure 2.8	Thermochromisme en solution aqueuse du P4M3ETNa	38
Figure 2.9	Thermochromisme à l'état solide du P3ETNa	41
Figure 2.10	Thermochromisme à l'état solide du P4M3ETNa	42
Figure 2.11	Stabilité thermique du P3ETH à l'état solide	43
Figure 2.12	Stabilité thermique du P4M3ETH à l'état solide	44
Figure 3.1	Micrographie de la fibre de poly(caprolactame) nue	46
Figure 3.2	Micrographie de la fibre de poly(caprolactame) enduite du recouvrement conducteur	46

Figure 3.3	Micrographie du recouvrement conducteur pelé à la surface de la fibre	49
Figure 3.4	Courbe de percolation du système : fibres de poly(caprolactame) avec recouvrement de PEDT dispersées dans le PE	51

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CES	chromatographie d'exclusion stérique
CV	cyclovoltampérométrie
d	doublet
e.a.	échelle arbitraire
E_{pa}	potentiel d'oxydation
HOMO	orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée
λ_{max}	longueur d'onde au maximum d'absorption
l/d	longueur/diamètre
LUMO	orbitale moléculaire vide d'énergie la plus faible
m	multiplet
M	molaire
MEB	microscope électronique à balayage
\bar{M}_n	masse molaire moyenne en nombre
\bar{M}_p	masse molaire moyenne en poids
p/p	poids par poids
ppm	parties par million
ρ	densité
RMN	résonance magnétique nucléaire
RMN 1H	résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C	résonance magnétique nucléaire du carbone
RPM	rotations par minute
s	singulet
S	Siemens
σ	conductivité électrique
SCE	électrode de référence au calomel
t	triplet

UV

ultraviolet

v/v

volume par volume

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche, professeur **Mario Leclerc**, pour m'avoir premièrement fait confiance, pour ses conseils et sa disponibilité. Je le remercie de m'avoir confié un projet diversifié qui m'a permis d'explorer des domaines variés de la recherche scientifique.

Je remercie aussi M. Michel Dumoulin qui m'a accueillie dans son groupe de travail à l'Institut des Matériaux Industriels à Boucherville et m'a permis de réaliser les travaux présentés au chapitre trois de ce mémoire. Je remercie plus particulièrement M. Michel Champagne pour ses conseils et son aide.

Je ne voudrais surtout pas oublier mes confrères de travail et amis qui m'ont encouragée et qui ont rendu ces deux dernières années très agréables par leur présence : Maxime, Isabelle, Anne et François. Je tiens de plus à remercier M. Karim Faïd pour ses nombreux conseils, sa patience et sa disponibilité.

Un merci tout spécial à **Alain M. Vallée** qui a été le premier à me donner confiance en mes capacités et à m'encourager à entreprendre des études graduées. Un merci tout aussi spécial à ma bonne amie **Élise Isabel** pour son support et ses encouragements.

Enfin, je veux remercier ma famille et entre autres mes parents, **Jeanne** et **Jean-Pierre**, pour m'avoir toujours poussée à aller plus loin. Je remercie sincèrement mon conjoint, **Martin Simoneau**, pour avoir été très compréhensif envers toutes ces heures dédiées au laboratoire ou à mon ordinateur et de m'avoir encouragée et supportée tout au long de ma maîtrise.

À Jeanne et Jean-Pierre

INTRODUCTION

I.1 - Polymères conducteurs auto-dopés

La possibilité de doper, par oxydation ou réduction partielle, des polymères¹ au sein desquels on retrouve des systèmes π conjugués, a permis le développement de nouveaux matériaux conducteurs communément appelés *métaux synthétiques*. Ces matériaux (poly(acétylène), poly(thiophène), poly(phénylène), poly(pyrole), poly(aniline)), bien que possédant des conductivités inférieures aux métaux (tableau I.1)², comportent des avantages marqués sur ces derniers dont leur légèreté et leur résistance à la corrosion. Les principales applications en développement se situent dans le domaine des batteries rechargeables³, des transistors organiques³ des dispositifs thermochromes³ (électrochromes...), des recouvrements antistatiques⁴ et d'écrans électromagnétiques⁴.

Composé	Conductivité (S/cm)
Cuivre	10^6
Argent	10^5
Polyacétylène	$10^4 - 10^5$
Polythiophène	$10^2 - 10^3$
Polypyrrole	$10 - 10^2$
Polyaniline	1 - 10

Tableau I.1 - Conductivité électrique de différents matériaux conducteurs

Les polymères présentés au tableau I.1, bien que possédant de très bonnes propriétés électriques, ont peu de possibilités face à la mise en oeuvre. En effet, leurs structures aromatiques possédant un système π conjugué rigide les rend insolubles et infusibles^{5,6}. De plus, ces matériaux ne peuvent être mis en oeuvre à chaud (*hot melt*) puisqu'ils sont instables aux températures de fusion³. Au cours des dernières années, plusieurs efforts ont donc été réalisés afin de permettre de solubiliser des polymères conducteurs. De manière générale, des substituants flexibles⁷, en particulier des chaînes latérales alkyles⁸⁻¹³, ont été greffés en position 3 du polythiophène, rendant ainsi ces dérivés du poly(thiophène) solubles dans plusieurs solvants organiques usuels^{14,15}. De nouveaux phénomènes optiques créés par l'encombrement stérique des substituants volumineux (alkyles) sont apparus. En effet, le polymère est porté à changer de conformation^{11,16,17} (plane à non plane) sous l'effet de divers stimuli, permettant l'étude de divers types de transitions chromiques¹⁸⁻²⁰.

D'autre part, l'amélioration des propriétés électriques a été grandement favorisée par l'ajout de chaînes latérales alkoxyles sur le thiophène. En effet, il a déjà été démontré que l'introduction de groupements fortement électro-donneurs en position 3 d'unités thiophène diminue le potentiel d'oxydation, augmentant par le fait même la stabilité de l'état oxydé (conducteur)²¹⁻²⁶. D'autre part, l'utilisation de monomères disubstitués et de dimères, afin de contrôler la régularité des couplages dans le polymère, couplée à l'utilisation de chaînes latérales alkoxyles, s'est avérée efficace afin d'obtenir des matériaux ayant des conductivités électroniques élevées et stables. Des résultats très concluants ont été obtenus à partir des matériaux suivants : poly(3-alkoxythiophène)^{23,27}, poly(3,3'-dialkoxy-2,2'-bithiophène)^{27,28}, poly(4,4'-dialkoxy-2,2'-bithiophène)²⁷, poly(3,4-cycloalkoxythiophène)^{26,28}. Les chaînes alkoxyles ont de plus comme avantage d'être moins volumineuses comparativement aux chaînes alkyles,

permettant à la chaîne principale de subir moins de torsion et d'avoir une longueur de conjugaison plus élevée^{23,26-29}. Par contre, il a été prouvé que ces chaînes flexibles ainsi que différents contre-ions peuvent diminuer de manière significative la stabilité de l'état conducteur (dopé)^{31,32}.

L'introduction de groupes acides sulfoniques sur la chaîne latérale du thiophène par Patil *et al.*³² s'est avérée efficace afin d'obtenir des polymères solubles dans l'eau qui sont de plus conducteurs par auto-dopage acide. En effet, les acides protoniques³³ sont reconnus comme étant de bons dopants pour les polymères conjugués. Le dopage est basé sur la réduction (n-doping) ou l'oxydation (p-doping) partielle des systèmes π conjugués de manière chimique³⁴⁻³⁸ ou électrochimique³⁹⁻⁴³. Selon le niveau d'oxydation (p-doping) atteint, deux types de porteurs de charges peuvent être créés le long de la chaîne principale du polymère : les polarons (radicaux cations) et les bipolarons (dications, spin 0). Plusieurs études spectroscopiques et magnétiques ont démontré que la configuration électronique majoritaire dans les poly(thiophènes)³⁹ est sous forme de bipolarons. La présence de ces porteurs de charges amène la formation de niveaux électroniques intermédiaires entre les orbitales HOMO et LUMO permettant le transport des porteurs de charge dans ces nouvelles bandes électroniques (figure 1.1)⁴⁴. Les divers types de charges créés par oxydation (cations, radicaux cations et dications) nécessitent l'introduction de contre-ions afin de conserver l'électroneutralité du système (figure 1.2a)⁴⁵. Dans ce but, plusieurs types de dopants sont utilisés: I_2 , Br_2 , $HClO_4$, Bu_4NClO_4 , $FeCl_3$, etc., et ceux-ci se sont avérés efficaces jusqu'à maintenant. Par contre, l'efficacité du dopage par l'introduction de dopants variés dépend de la migration des cations et des anions dans le polymère⁴. En attachant de manière covalente le contre ion à la chaîne latérale du polymère (figures 1.2b)⁴⁵, on élimine le phénomène de migration en plus d'obtenir un polymère conducteur soluble dans l'eau.

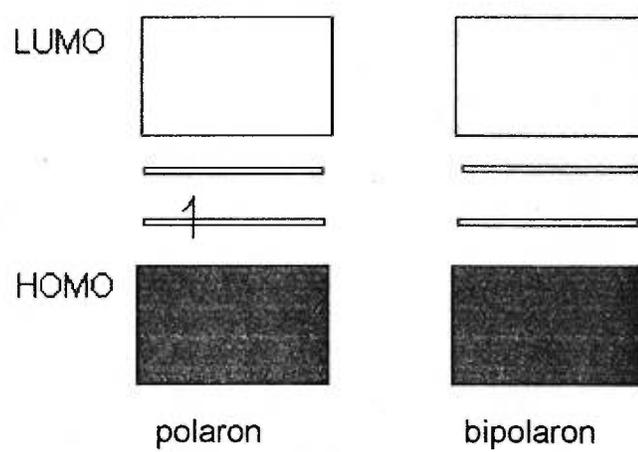


Figure I.1- États électroniques des polymères conducteurs

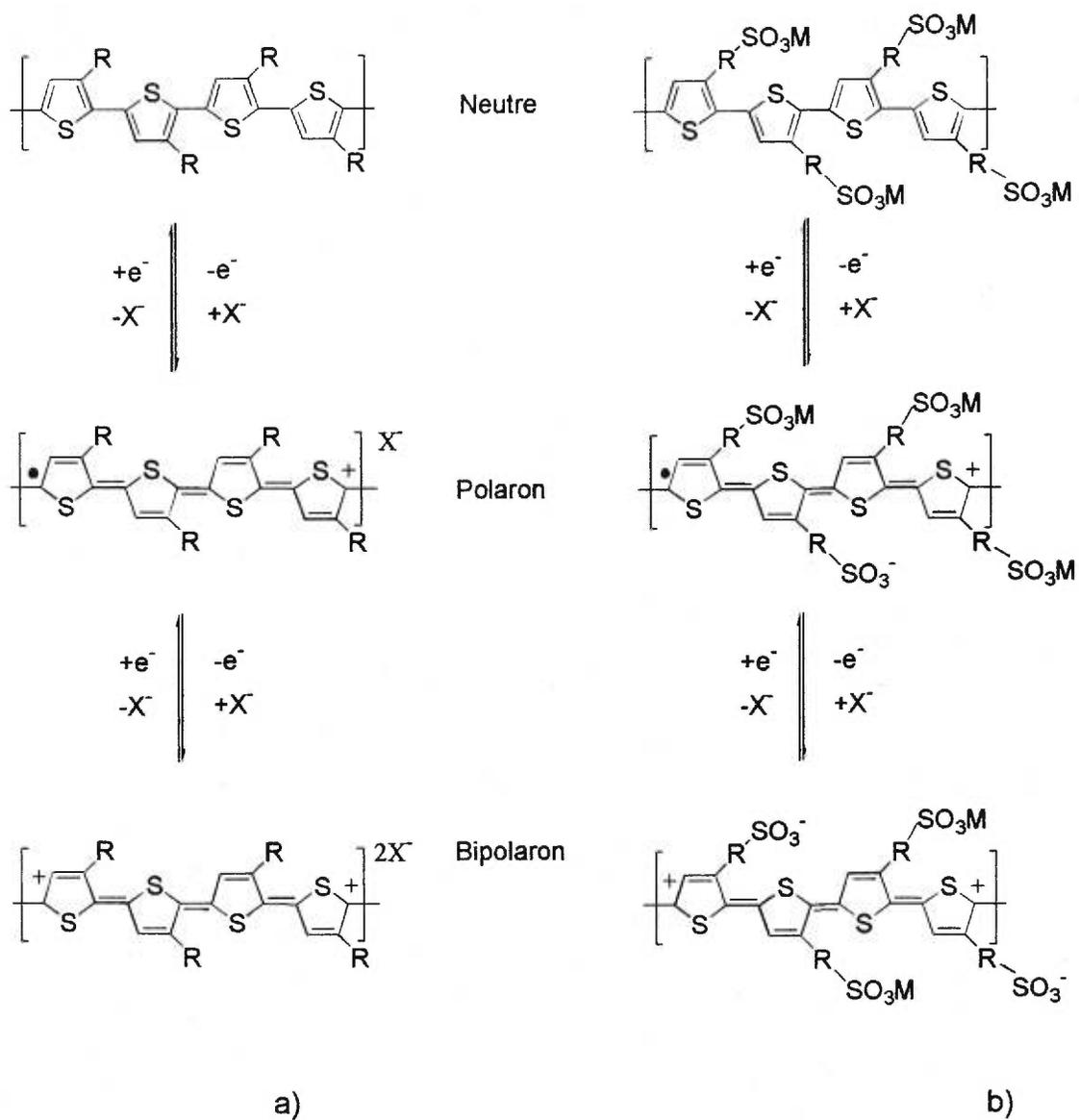


Figure I.2 - Réaction d'oxydo-réduction a) polythiophène substitué et b) polythiophène auto-dopé soluble dans l'eau.

De manière générale, la forme acide (conductrice par auto-dopage) de ces polymères est générée à partir de la forme sulfonate sur une résine échangeuse d'ions (H^+)^{32,46}. Enfin, il a été démontré que les poly(thiophènes) auto-dopés possèdent des porteurs de charges qui sont majoritairement sous forme de bipolarons⁴⁷ tout comme pour les poly(thiophène) dopés de manière traditionnelle.

Dans le domaine des poly(thiophènes) auto-dopés seuls les poly(3-alkylthiophènes) sulfonates et leurs acides correspondants ont été jusqu'à maintenant obtenus⁴⁸⁻⁵² et étudiés. Bien que ces polymères soient conducteurs ($0.01 - 0.1 \text{ S/cm}$)⁴⁵, leurs potentiels d'oxydation sont assez élevés (0.8 V vs SCE)⁴⁵ ne permettant pas à ces polymères d'être très stables.

La présente étude a donc été entreprise en premier lieu, afin d'obtenir des polymères conducteurs par auto-dopage acide, ayant une plus grande stabilité électrochimique. Pour ce faire, des monomères du thiophène comportant en position 3, des chaînes alcoxysulfonates (figure I.3) ont été synthétisés. Ces monomères ont ensuite été polymérisés chimiquement afin d'obtenir les polymères sous leurs formes neutres (sulfonates) pour ensuite les convertir sous leurs formes conductrices (acides sulfoniques) par échange ionique. Les détails de la synthèse des monomères ainsi que la préparation des polymères seront présentés dans la partie expérimentale de ce mémoire au chapitre 1. Le chapitre 2 sera pour sa part consacré à l'analyse des diverses propriétés de ces nouveau matériaux.

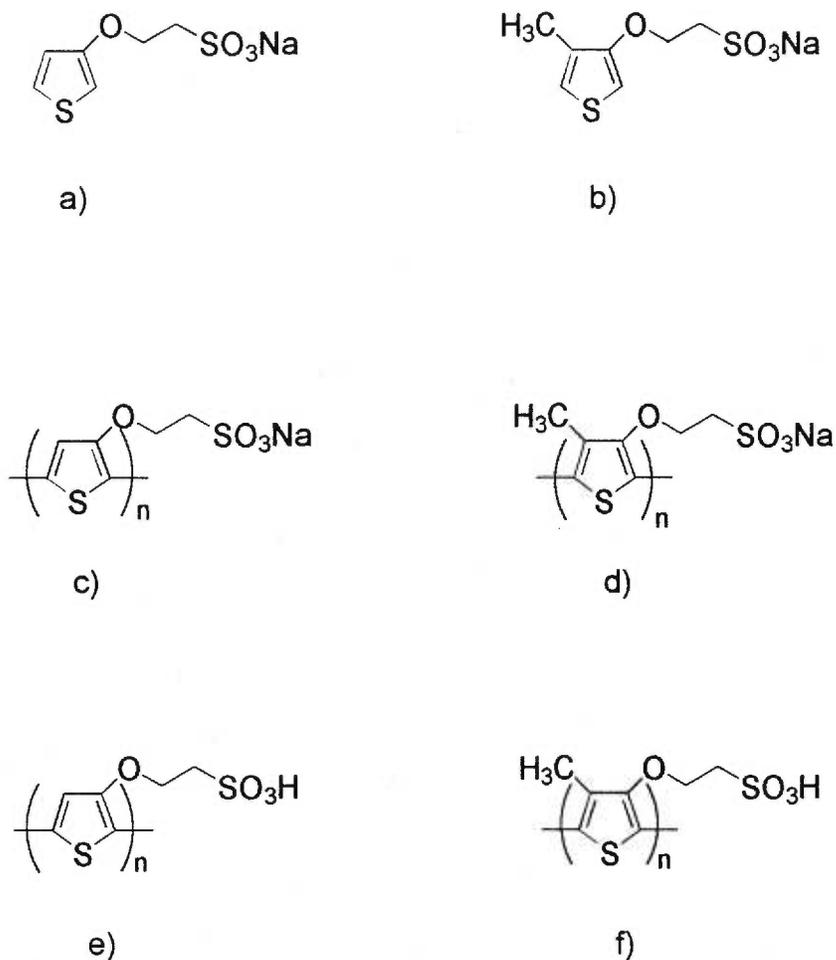


Figure I.3 - Monomères a) et b) et polymères c), d), e) et f)

a) 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate de sodium, b) 2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthane sulfonate de sodium, c) poly(2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate) de sodium, d) poly(2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate) de sodium, e) acide poly(2-(3-thiényloxy)éthane sulfonique), f) acide poly(2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonique).

1.2 - Matrices conductrices

Pour plusieurs types d'applications et en particulier dans le domaine de matériaux antistatiques et des matériaux à interférence électromagnétique, le développement de recouvrements transparents n'est pas négligeable. Parmi les matériaux déjà existants, la majorité d'entre eux sont composés de matrices isolantes dans lesquelles sont dispersées des inclusions métalliques⁵³⁻⁵⁸ ou des poudres de carbone⁵⁹. Ces matériaux possèdent des conductivités variant entre 10^{-4} et 10^{-8} S/cm et possèdent de bonnes propriétés physiques. Par contre, leur manque de souplesse ainsi que leur opacité sont de grands inconvénients. Le développement de matériaux alternatifs devient donc de grande importance dans ce domaine.

Suite aux résultats escomptés pour le développement des polymères auto-dopés de la figure 1.3, le développement d'un recouvrement antistatique utilisant des polymères conducteurs électroniques sera entrepris. Le système proposé repose sur le principe de la percolation qui est utilisé dans le développement des systèmes à inclusions métalliques. Dans de tels systèmes, des copeaux, des sphères ou des fibres sont utilisées afin de créer un réseau conducteur au sein d'une matrice isolante. Un système sera conducteur lorsqu'un réseau se sera formé entre les particules conductrices dispersées de manière aléatoire dans la matrice isolante. Ce type de système peut être représenté par une courbe, dite de percolation. La courbe (figure 1.4)⁵⁸ représente le logarithme de la résistivité en fonction de la fraction volumique de particules présentes dans la matrice isolante. La résistivité du système est au départ élevée (plateau supérieur) puis subit une chute drastique pour ensuite atteindre une résistance plus faible (plateau inférieur). La concentration critique en particules conductrices à laquelle le système devient conducteur correspond au point de percolation. Le point de percolation détermine le taux de particules

optimal à introduire dans la matrice isolante afin de rendre le système conducteur. D'autre part, la quantité de particules conductrices nécessaire à la création d'un réseau conducteur dépendra de la géométrie des particules utilisées^{58,60}. Il a entre autres été démontré que pour atteindre les plus faibles taux de chargement, l'utilisation de longues fibres ayant un grand facteur de structure (longueur/diamètre) est idéal⁵⁸.

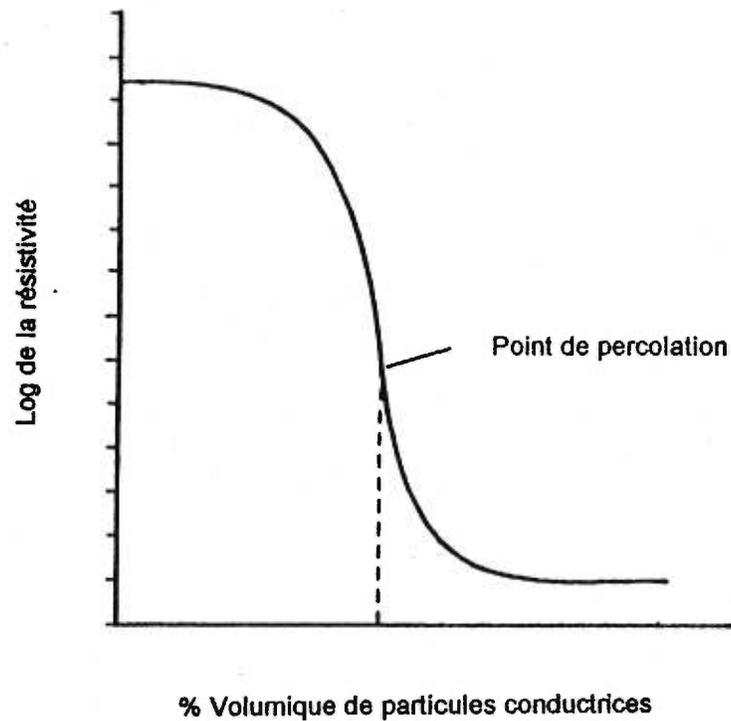


Figure I.4 - Courbe de percolation

Quelques groupes de recherche ont aussi commencé à étudier le comportement de certains polymères conducteurs afin de développer des particules⁶⁴⁻⁶⁷ (fibres ou autres) ou des matériaux composites conducteurs⁶⁸⁻⁷¹. Les fibres conductrices⁶⁴⁻⁶⁸, telles qu'étudiées dans la littérature, ont été jusqu'à maintenant préparées par polymérisation chimique et dopage du polymère conducteur en solution dans un bain, directement sur la fibre. Ces opérations sont toutefois très laborieuses et ne peuvent être envisagées à grande échelle. Une alternative à ce problème serait donc d'utiliser des polymères conducteurs auto-dopés en solution aqueuse afin de rendre des particules, en particulier des fibres, conductrices. Les fibres conductrices obtenues peuvent ensuite être dispersées dans une matrice isolante afin de réaliser un réseau conducteur par percolation tout comme dans les matériaux composites à inclusions métalliques.

Afin de prouver la validité du concept des matrices conductrices, les présentes études ont été réalisées en utilisant un poly(thiophène) conducteur (PEDT : poly(éthylène dioxythiophène)) fourni par la compagnie *Bayer*⁶¹⁻⁶³. En plus d'être disponible en grande quantité, ce produit d'essai de *Bayer* a été choisi puisqu'il possède des caractéristiques semblables aux polymères développés dans la première partie de cette étude. La résistivité de surface du mélange épandu et séché sur une surface propre devrait être représentatif du même type de solutions pouvant être réalisées avec des poly(thiophènes) auto-dopés. Ces études nous permettront donc d'évaluer la possibilité de réaliser des matrices conductrices utilisant un minimum de matière conductrice et possédant des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes (recouvrement antistatique transparent).

Le procédé proposé dans ce mémoire repose donc sur une simple déposition physique d'une solution aqueuse d'un polymère conducteur à la

surface des fibres. Ces fibres ont ensuite été dispersées dans une matrice isolante de polyéthylène, à divers pourcentages volumiques, afin de déterminer la courbe de percolation correspondant au système étudié. Celles-ci nous permettront d'évaluer les quantités minimales de polymère conducteur à utiliser pour de tels matériaux et aussi de voir la viabilité d'un tel procédé. Les détails de la préparation des fibres, de la méthode de recouvrement ainsi que la préparation des mélanges seront présentés au chapitre 1. Les propriétés des fibres, des mélanges obtenus, ainsi que la courbe de percolation du système seront présentées au chapitre 3.

CHAPITRE 1 PARTIE EXPÉRIMENTALE

1.1- Synthèse du 3-méthoxy-4-méthylthiophène

Le 3-méthoxy-4-méthylthiophène est obtenu à partir de la substitution du 3-bromo-4-méthylthiophène⁷³. Le produit de départ est introduit dans une solution contenant le méthoxide de sodium dans le N-méthylpyrrolidinone (NMP) en présence d'un catalyseur de cuivre⁷². Le mélange est chauffé à reflux pour trois jours, refroidi et filtré. Le produit de la réaction est ensuite isolé dans la phase organique au cours d'extractions à l'éther. L'évaporation du solvant laisse un résidu huileux qui est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice. (Rendement 90%). Les détails de la synthèse sont présentés en annexe 1a.

1.2 - Synthèse du 3-(2-bromo)éthoxy-4-méthylthiophène et du 3-(2-bromo)éthoxythiophène

Les deux intermédiaires sont préparés de manière similaire selon une méthode modifiée de Zotti *et al.*⁷³ Le 3-méthoxy-4-méthylthiophène et le 3-méthoxythiophène (Aldrich) sont individuellement traités avec l'alcool possédant la fonctionnalité à introduire (bromoéthanol) en présence de bisulfate de sodium dans le toluène. La solution est chauffée à 80°C afin de distiller le méthanol produit par la réaction. Cette étape est répétée à quelques reprises pour s'assurer que la réaction est complétée. La solution est ensuite refroidie, lavée à l'eau puis la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Le produit brut de la réaction est purifié par chromatographie sur gel de silice. Une deuxième purification par recristallisation dans le méthanol

s'avère nécessaire afin d'obtenir le produit pur. (Rendement : 65%, pour les 2 intermédiaires). Les détails de synthèse sont présentés aux annexes 1b et 1c.

1.3 - Synthèse des sels de sodium du 2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate et du 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate

La substitution du bromure par une fonction sulfonate est réalisée en milieu hétérogène dans une solution d'eau et d'acétone contenant du sulfite de sodium⁴⁶. Une solution du dérivé bromé, solubilisé dans l'acétone, est ajoutée à une solution aqueuse de Na₂SO₃ chauffant à reflux. Le mélange est ainsi chauffé 48 heures puis refroidi et lavé à l'éther. La phase aqueuse isolée est ensuite évaporée sous pression réduite. Le produit brut est solubilisé dans l'eau et la précipitation est amorcée par l'addition de méthanol. La suspension est ensuite refroidie au moins 24 heures et le solide est ensuite filtré et séché. (Rendement : 40-60%). Les détails de synthèse sont présentés aux annexes 1d et 1e.

1.4 - Préparation des polymères

Les monomères sont polymérisés par oxydation chimique au chlorure ferrique dans le chloroforme^{34,52}. Le chlorure ferrique est additionné à une suspension contenant l'un ou l'autre des sels de sodium (2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate / 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate) dans le chloroforme et le tout est agité 24 heures à la température ambiante. Le mélange est ensuite versé dans le méthanol afin de précipiter le polymère. Celui-ci, encore partiellement oxydé, est ensuite réduit à son état neutre par traitement dans une solution d'hydroxyde de sodium dans le méthanol. Le polymère est ensuite isolé par filtration sur büchner. (Rendement : 50-60%)

Afin d'obtenir la forme conductrice du polymère, celui-ci est dissout dans l'eau puis élué sur une résine à échange d'ions (H^+)³². On forme ainsi le dérivé acide sulfonique du polymère qui est ensuite isolé par lyophilisation. Les détails de la polymérisation sont présentés à l'annexe 1f.

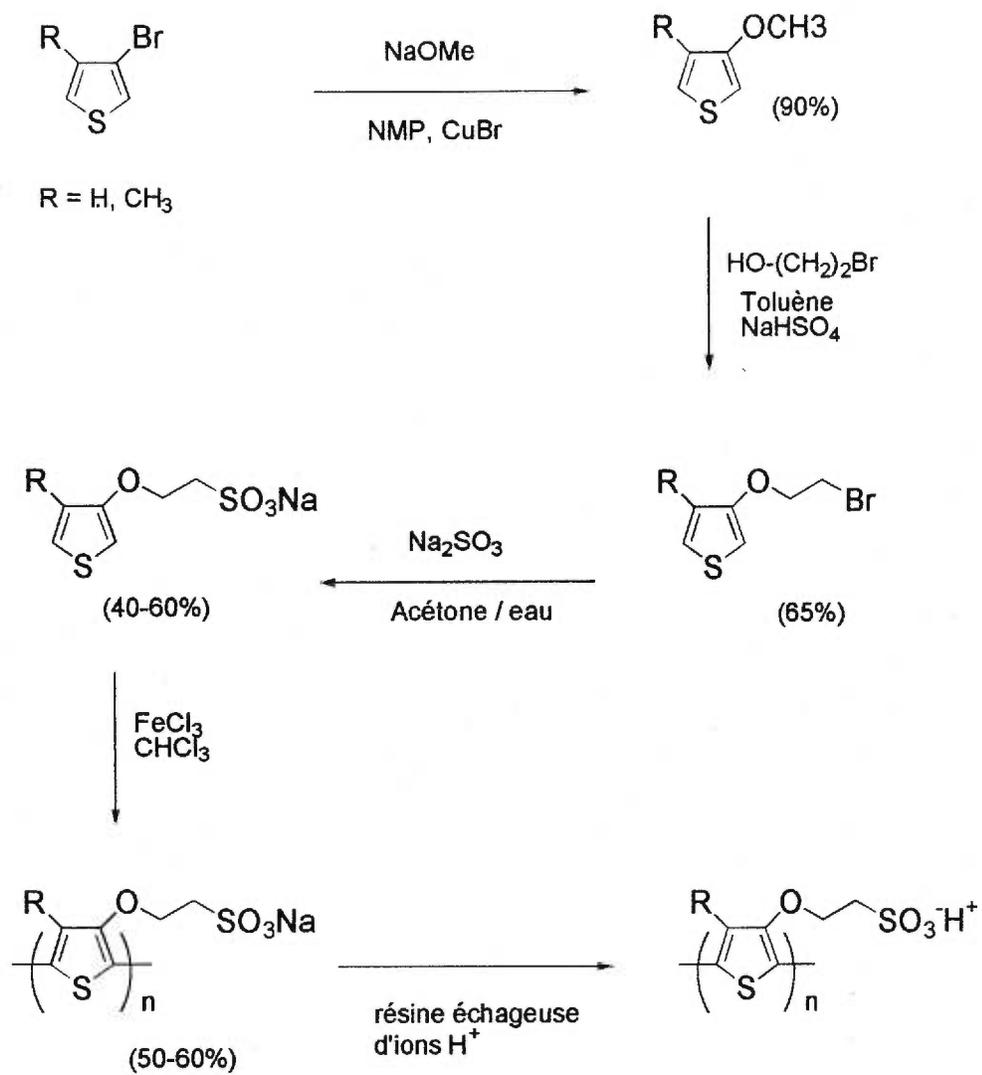


Figure 1.1 - Synthèse globale des polymères

1.5 - Préparation des matrices conductrices

Une extrudeuse à vis unique est utilisée afin de réaliser la fibre continue de poly(caprolactame) (*BASF*). La vis est nettoyée préalablement à l'utilisation pour être exempte de tout dépôt afin de pouvoir étirer le polymère à des diamètres inférieurs à 100 μ m. Une circulation d'azote est induite par la trémie afin d'éviter la dégradation du polymère en fusion. Le polymère est fondu à 220°C dans la zone de fusion pour atteindre graduellement sa température maximale (260 °C) à la filière. La rotation de la vis est ajustée à 10 RPM et le toron est directement étiré à 2500 RPM à la sortie de la trémie et enroulé sur un cylindre de carton. Les détails sont présentés à l'annexe 2a.

Le recouvrement conducteur est ensuite déposé à la surface de la fibre de poly(caprolactame). La solution d'ensimage est composée principalement du poly(éthylène dioxythiophène) en suspension dans l'eau et d'acide poly(styrène sulfonique). La fiche technique de ce produit est présentée en annexe 4. Une solution de poly(vinylpyrrolidone) de haute masse molaire (\bar{M}_p de 1460000) est ajoutée à la solution de polymère conducteur afin de promouvoir l'adhésion de la solution à la fibre. Les détails sont présentés en annexe 2b.

Le montage de la figure 1.2 est utilisé afin d'ensimer et de sécher la fibre. Le cylindre de carton sur lequel repose la fibre est monté sur un roulement à aiguille. La fibre est ensuite entraînée dans la solution conductrice à l'aide d'un moteur à vitesse variable se trouvant au haut du montage. La fibre enduite de solution est séchée dans la chambre chauffante maintenue entre 100-110°C.

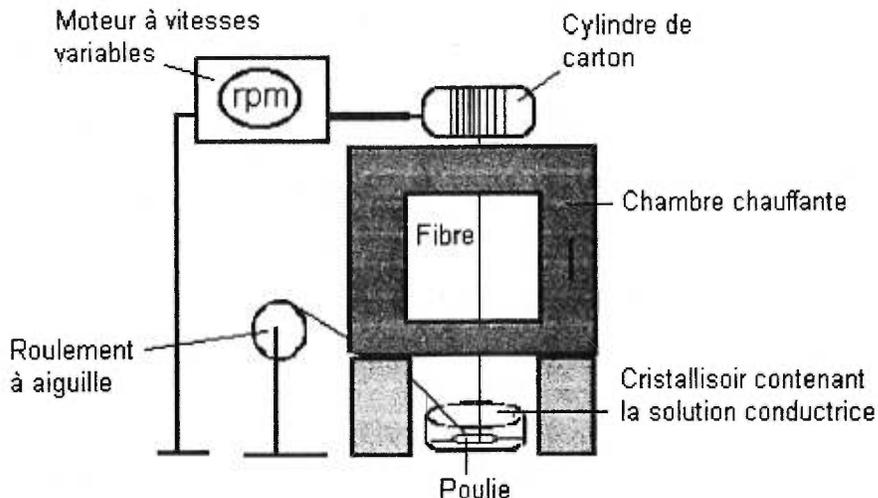


Figure 1.2 - Montage utilisé pour le recouvrement de la fibre

La fibre ainsi préparée est coupée ($l/d = 150$) puis introduite dans une matrice isolante. La matrice isolante est obtenue à partir du mélange d'un copolymère de polyéthylène (PE) comprenant 25% d'octène et d'huile minérale légère. Les quantités respectives du PE et de l'huile sont de 60 et 40% sur une base volumique. Une extrudeuse munie d'une vis double dont la rotation est ajustée à 150 RPM est utilisée pour réaliser le mélange. La vis est alimentée en PE à la trémie, puis l'huile est introduite dans le polymère fondu à l'aide d'une pompe hydraulique, après la zone de fusion, par un orifice donnant accès à la vis. Le débit d'huile est ajusté à 1,2 kg/h, l'alimentation de la vis en PE étant de 1.8 kg/h. Les détails sont présentés en annexe 2c.

Les mélanges de fibres conductrices et de la matrice isolante sont réalisés dans un mélangeur interne de laboratoire. La matrice isolante est fondue la première dans le mélangeur à 135°C et à 60 RPM. Lorsque la matrice est fondue de manière homogène, les fibres sont introduites puis l'agitation est poursuivie quelques minutes. Le mélange final est récupéré sur une feuille

d'aluminium et refroidi à l'air libre. Pour les mélanges faibles en fibres (1, 1.5, 2%), la dispersion des fibres lors du mélange est plus difficile et le matériau récupéré doit être fondu et mélangé à nouveau dans les mêmes conditions. Les détails sont présentés à l'annexe 2d.

Des échantillons sont ensuite moulés sous forme de blocs (1.5 x 3.3 x 0.9 cm³). Les pièces sont moulées par compression à 1.5 tonne métrique entre 100-105°C. Les détails sont présentés à l'annexe 2e.

1.6 - Méthodes physiques

1.6.1 - Caractérisation des monomères et des polymères

La caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) ¹H et ¹³C des intermédiaires et des monomères a été réalisée sur un appareil *Bruker* WH 400 MHz en utilisant le CDCl₃ ou le D₂O comme solvant et référence.

Les masses moléculaires des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) utilisant un réfractomètre différentiel de *Waters* (modèle 410). Les polymères ont été analysés dans l'eau (0,1% LiCl), à 45°C sur une colonne de type *Ultrahydrogel*. L'appareil a été préalablement étalonné en utilisant des standards de poly(éthylène glycol) monodispersés (*Waters*) nous permettant la détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et en poids (\bar{M}_p) des polymères étudiés.

Les spectres d'absorption UV visible ont été enregistrés sur un spectromètre *Hewlett-Packard* (model 8452A). Une cellule de quartz de 1cm a

été utilisée pour les mesures en solution tandis que les mesures à l'état solide ont été réalisées à partir d'un film mince du polymère déposé par évaporation du solvant sur une lamelle de quartz. Un porte-échantillon chauffant de 25 à 250 °C, dont l'erreur maximale est de $\pm 2^\circ\text{C}$ a été utilisé pour l'enregistrement de la variation du spectre UV visible en fonction de la température.

Les courbes de voltampérométrie cyclique à balayage ont été obtenues grâce à un Potentiostat/Galvanostat (modèle 273, *EG&G*). Les mesures ont été réalisées sur un film mince de polymère déposé par évaporation du solvant (eau) sur une électrode de platine utilisant une contre électrode de platine en présence d'une électrode de référence d'Ag/AgCl. L'enregistrement des courbes a été faite à 20 mV/s dans une solution de tetrabutylammonium hexafluorophosphate (*Aldrich*) de 0.1M dissout dans un mélange 95 :5 (v/v) d'acétonitrile et d'eau⁴⁸.

Les mesures de conductivité électrique (σ) ont été réalisées selon la méthode à quatre pointes⁷⁴. Environ 50 mg du polymère auto-dopé (forme acide sulfonique) ont été façonnés sous forme de pastilles dont l'épaisseur est connue. Quatre fils de cuivres sont ensuite fixés sur la pastille à l'aide de laque à l'argent (*GC Electronics*) de manière à ce que les contacts décrivent un carré. La lecture de la chute de potentiel (V) associée à l'application d'un courant (I) aux bornes de la pastille nous permet de calculer la conductivité volumique du polymère étudiée selon la formule [1]⁷⁵ :

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{d V} \quad [1]$$

- σ : conductivité (S/cm)⁷⁶
- V : potentiel (volts)
- I : courant (ampères)
- d : épaisseur de l'échantillon (cm).

1.6.2 - Caractérisation des fibres et des mélanges composites

La microscopie électronique à balayage (MEB) effectuée sur les fibres et certaines matrices composites a été réalisée à l'aide d'un appareil JEOL (model T220). Les échantillons (fibres ou pièces microtomées) ont été préalablement fixés au porte-échantillon à l'aide d'une laque au graphite colloïdal (*Soquelec*). Les échantillons ont été recouverts par électrodéposition sous vide d'une fine couche d'un alliage conducteur (or/palladium). Les micrographies ont été réalisées en électrons secondaires afin de révéler les contrastes topographiques.

La résistivité de surface, ρ_s (Ω/\square)⁷⁶, des fibres a été calculée à partir de la formule pour un cylindre [2]⁷⁶:

$$\rho_s = P/g * R_s \quad [2]$$

où ρ_s : résistivité de surface (Ω/\square)

P : périmètre effectif ($2\pi D$ où D est le diamètre)

g : distance entre les électrodes fixée à 10 ± 0.5 mm

R_s : résistance de surface mesurée (Ω)

La conductivité de surface, σ_s (S/\square)⁷⁶, pour la fibre peut par le fait même être déterminée selon l'équation [3] :

$$\sigma_s = 1/\rho_s \quad [3]$$

La mesure de la résistance sur les échantillons de mélanges contenant les fibres conductrices a été réalisée sur des échantillons préparés par microtomie (détail en annexe 2f). Les surfaces microtomées ont été

recouvertes de graphite colloïdal (*Soqueleg*) afin d'améliorer le contact avec les électrodes. Deux plaquettes de cuivre de 180 μm d'épaisseur et de (0.7 x 0.7) cm^2 de surface sont maintenues sur les surfaces de l'échantillon à l'aide d'une pince à ressort dont la pression est gardée constante lors de toutes les mesures. La pince assure un bon contact des électrodes avec l'échantillon sans pour autant comprimer celui-ci au delà de 0,8 cm (épaisseur standard de la mesure). La résistance est mesurée à l'aide d'un multimètre *Keithley* (modèle 197).

La résistivité volumique, ρ_v ($\Omega \text{ cm}$)⁷⁶, des échantillons a été calculée selon l'équation [4]⁷⁶ :

$$\rho_v = A/\tau * R_v \quad [4]$$

où

- ρ_v : résistivité volumique ($\Omega \text{ cm}$)⁷⁶
- A : la surface effective de l'électrode
- τ : épaisseur moyenne de l'échantillon
- R_v : résistance volumique mesurée

La conductivité volumique, σ_v (S/cm)⁷⁶, des échantillons peut par le fait même être déterminée selon l'équation [5] :

$$\sigma_v = 1/\rho_v \quad [5]$$

CHAPITRE 2**POLYMÈRES CONDUCTEURS AUTO-DOPÉS**
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Les deux polymères étudiés soit le poly(2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate) de sodium et le poly(2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate) de sodium seront dénommés par leurs abréviations respectives P4M3ETNa et P3ETNa. L'introduction d'une fonction sulfonate permet, entre autres, à ces polymères d'être complètement solubles dans l'eau après lavage au méthanol et à l'hydrazine (1 à 2%). Les formes acides sulfoniques de ces polymères, obtenues par échange du contre ion, sont elles aussi complètement solubles dans l'eau et porteront les abréviations respectives suivantes : P4M3ETH et P3ETH.

Les méthodes usuelles de caractérisation ont été utilisées afin d'identifier la structure et les propriétés de ces polymères ; chromatographie d'exclusion stérique (CES), cyclovoltampérométrie (CV), mesure de la conductivité électrique et spectroscopie UV visible.

2.1- Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée afin d'évaluer les masses molaires moyennes en nombre (\bar{M}_n) et en poids (\bar{M}_p) des polymères ainsi que la polydispersité (\bar{M}_p/\bar{M}_n) des échantillons. Les masses peuvent être déterminées de manière relative en fonction d'un étalonnage réalisé à l'aide de standards de poly (éthylène glycol) de masses molaires connues et dont la polydispersité est minimale. Le P4M3TENA et le P3TENA caractérisés de cette manière ont donné sensiblement les mêmes résultats ; \bar{M}_n variant entre 6000 et

8000 ayant un degré de polydispersité de 1.2. Les masses molaires moyennes de ces polymères sont relativement faibles ce qui peut s'expliquer par le fait que la polymérisation se fait en suspension dans un solvant organique dans lequel ni le monomère ni le polymère formé est très soluble. Les masses obtenues pour le P4M3ETNa et le P3ETNa concordent toutefois avec les résultats obtenus pour la polymérisation au FeCl_3 de poly(3-alkylthiophènes) sulfonates^{49,52,77} en milieu aqueux. Toutefois, la polymérisation dans l'eau est peu recommandable puisqu'elle crée des couplages irréguliers^{77,78} affectant les propriétés électriques et optiques des polymères obtenus.

2.2- Étude spectroscopique UV visible

La spectroscopie UV visible est utile pour l'étude de polymères conjugués puisque la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (λ_{max}) de ce dernier est associée à l'étendue de la conjugaison dans le polymère. En effet, le λ_{max} est une mesure de l'énergie de la première transition π - π^* . À l'état neutre, les maxima d'absorption correspondront à des λ_{max} d'autant plus élevés que les motifs de répétition du polymère auront une conformation plane dans l'espace, favorisant un bon recouvrement des orbitales π . D'autre part, la formation d'un état bipolaronique à l'état oxydé^{39,44} (ou auto-dopé) de ces polymères modifie la structure électronique, changeant ainsi le spectre d'absorption UV visible^{5,74}. Les spectres UV-visible des formes neutres et auto-dopées (conductrices) seront donc différents et caractéristiques de la structure électronique des polymères étudiés.

Les figures 2.1 et 2.2 montrent les spectres UV visible en solution dans l'eau du P3ETNa et du P4M3ETNa ainsi que leurs formes acides.

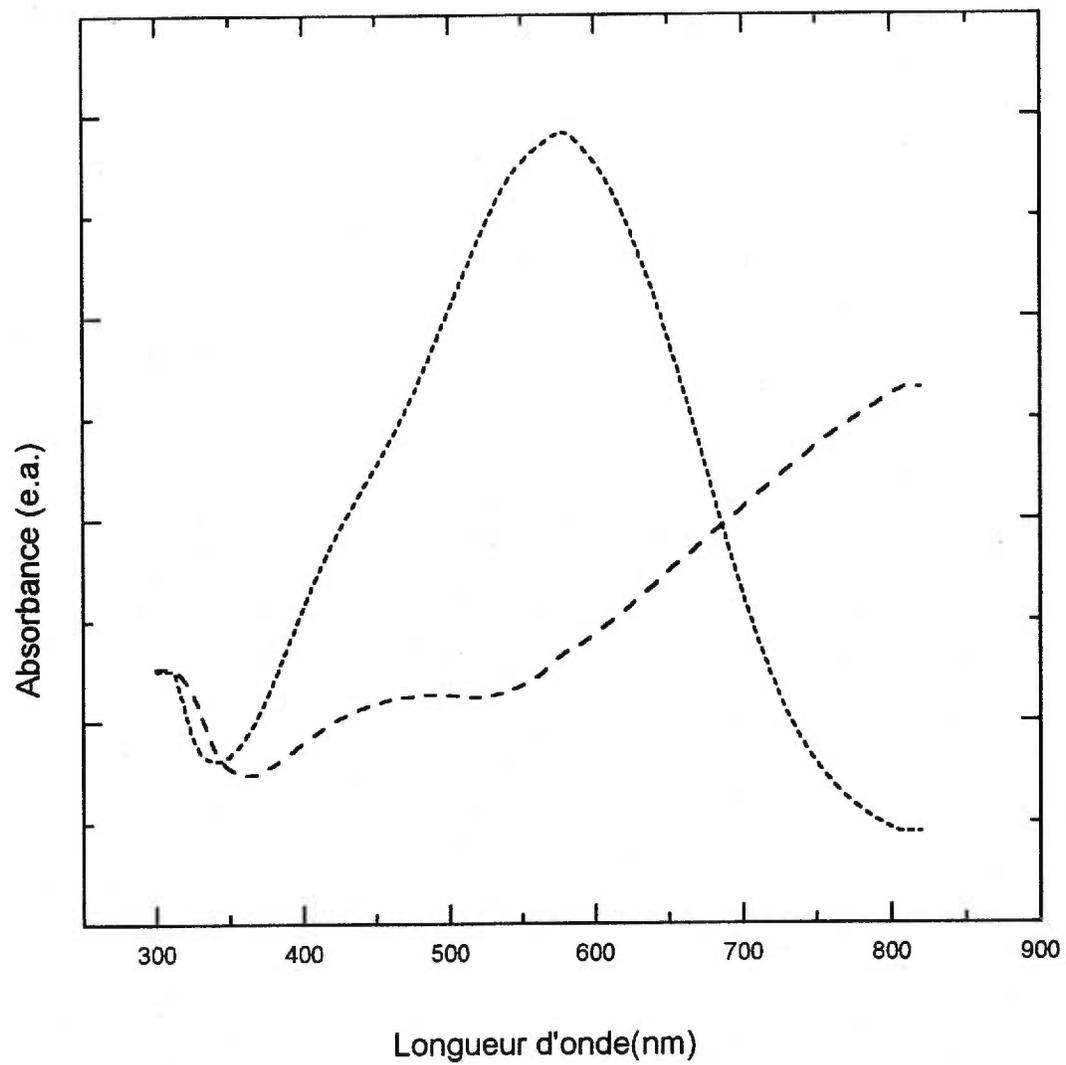


Figure 2.1 - UV visible du P3ETNa (----) et du P3ETH (- - - - -) en solution aqueuse.

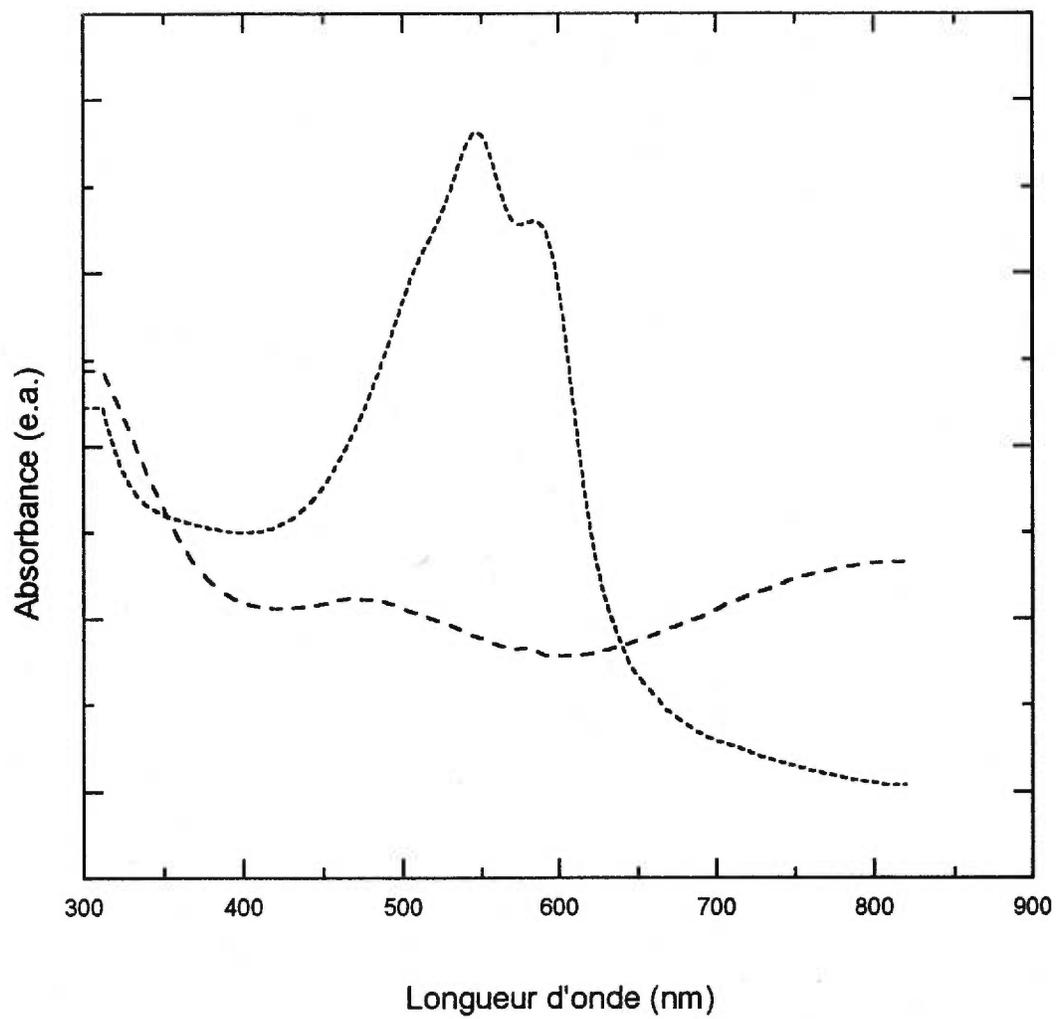


Figure 2.2 - UV visible du P4M3ETNa (—) et du P4M3ETH (- - -) en solution aqueuse.

Les λ_{\max} pour les solutions de ces deux polymères sous leurs formes neutres (sulfonates) sont de 580 nm pour le P3ETNa et 547 nm pour le P4M3ETNa. Les mêmes analyses réalisées sur des films (figure 2.3 et 2.4) montrent que les deux polymères possèdent des λ_{\max} à l'état solide qui sont légèrement déplacés à des longueurs d'onde plus élevées (respectivement 590 nm et 554 nm). Le P3ETNa, en plus d'être hautement conjugué, acquiert 10 nm à l'état solide comparativement à 7 nm pour le P4M3ETNa. Ces résultats semblent indiquer que le P3ETNa posséderait peu de couplages irréguliers, lui permettant d'avoir des propriétés optiques supérieures au P4M3ETNa. Ces résultats suggèrent de plus que le P3ETNa serait plan et que le P4M3ETNa serait légèrement non plan. En effet, lors de la polymérisation du 2-(4-méthyl-3-thiényloxy) éthanesulfonate, seules les positions 2 et 5 (atome de carbone α) sont disponibles au couplage. Dans le cas du 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate, le couplage (α - β) devient possible via la position 4 (atome de carbone β) créant des défauts dans la chaîne de polymère diminuant la conjugaison⁷⁹. Toutefois, les résultats obtenus pour les spectres UV visible du P4M3ETNa et du P3ETNa sont cohérents avec les calculs réalisés par Barbarella *et al.*⁸⁰ sur la réactivité des thiophènes substitués en position 3 considérant qu'il n'y a pas d'effet stérique sur un polymère plutôt que l'autre. Il a été démontré dans ces travaux que pour les 3-alkoxythiophènes, la position 2 est de six à huit fois plus réactive que la position 5 comparativement aux alkylthiophènes où la position 2 n'est que deux fois plus réactive que la position 5. Les 3-alkoxythiophènes auront donc tendance à former des polymères beaucoup plus réguliers que les 3-alkylthiophènes vu le grand *pouvoir directeur* du substituant. De plus, la réactivité de la position 4 s'avérant de une à deux fois plus faible que les positions α , la formation de couplages α - β devient très peu probable permettant au P4M3ETNa et au P3ETNa d'être hautement conjugués en solution à 25°C.

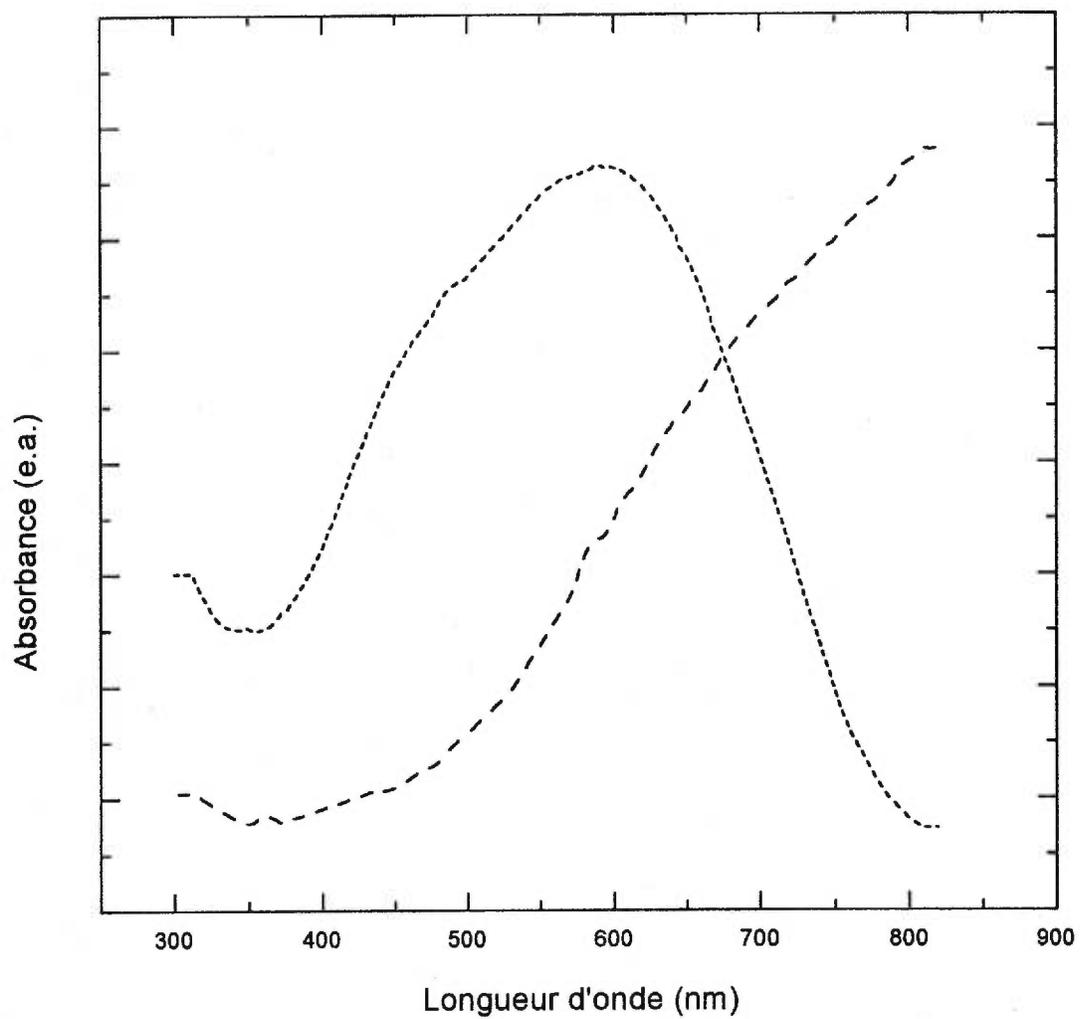


Figure 2.3 - Spectre UV visible du P3ETNa (—) et du P3ETH (- - -) à l'état solide

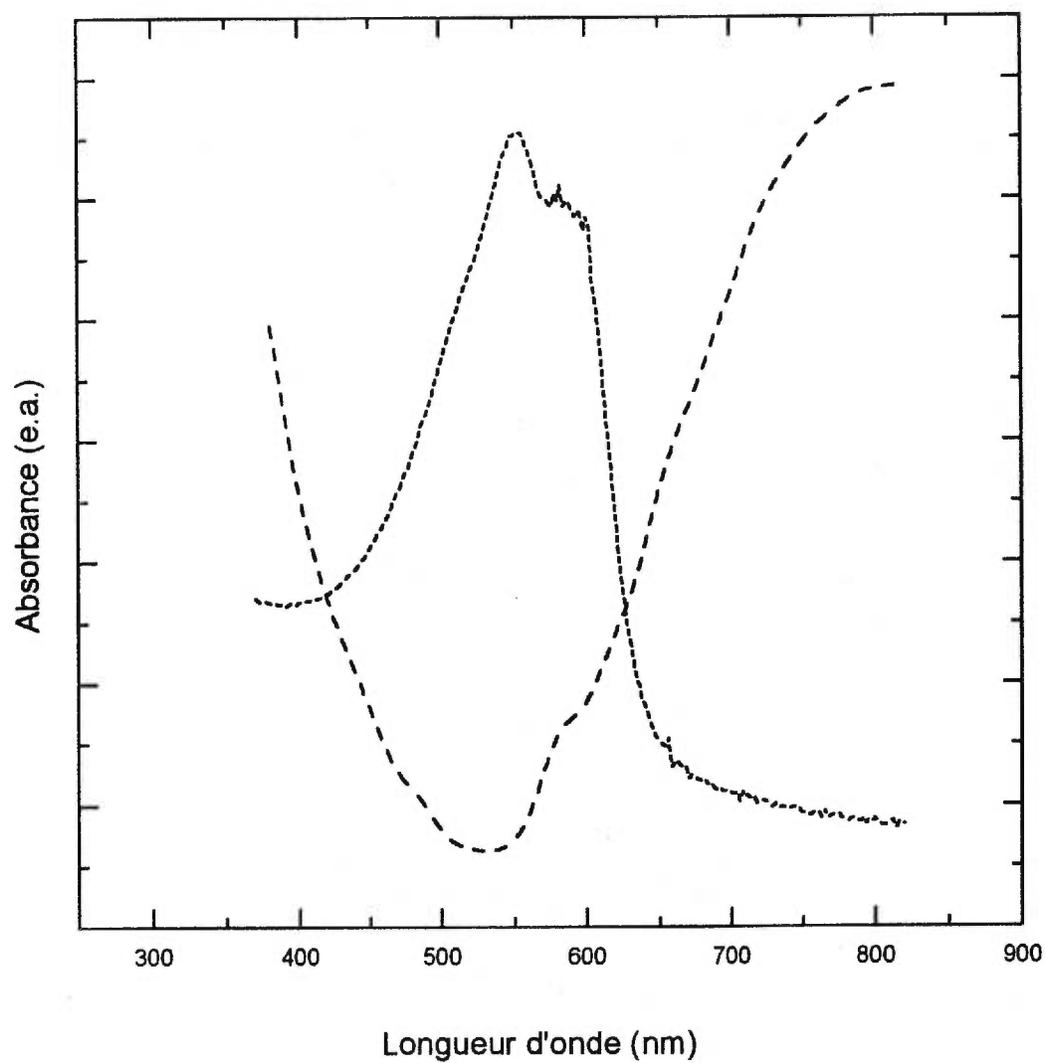


Figure 2.4 - Spectre UV visible du P4M3ETNa (—)
et du P4M3ETH (- - -) à l'état solide

La délocalisation des électrons est par le fait même favorisée par la planéité ou la quasi planéité des chaînes ainsi que la régularité des couplages. Ces caractéristiques permettent au P4M3ETNa et au P3ETNa, d'atteindre des λ_{\max} semblables et très élevés.

D'autre part, à l'état solide, le P4M3ETNa et le P3ETNa subissent une légère augmentation de leur maximum d'absorption. Cette légère augmentation est une preuve de la grande planéité de ces polymères en solution bien que le dérivé méthylé demeure légèrement non plan. À l'état solide, les rotations présentes en solution ne sont plus possibles, figeant les chaînes de polymères dans une conformation majoritairement plane. Ceci permet donc à ces polymères d'atteindre des λ_{\max} un peu plus élevés qu'en solution.

Les figures 2.1 à 2.4 montrent aussi les spectres UV visible des formes acides des polymères étudiés. Après protonation des polymères neutres (sulfonates) afin d'obtenir la forme acide (conductrice), les solutions de polymère subissent des changements importants de couleur. Le P3ETNa en solution passe d'un violet intense au gris pâle sous sa forme auto-dopée P3ETH. De la même manière, le P4M3ETNa passe du magenta au gris verdâtre sous sa forme P4M3ETH. Lors de l'échange de l'ion Na^+ à l'ion H^+ , la structure électronique des polymères est modifiée et le maximum d'absorption passe à 800 nm, démontrant les mêmes caractéristiques qu'un polymère conducteur oxydé^{5,74}. En effet, il semble que les acides peuvent agir en tant qu'agent dopant³³ bien que le mécanisme de dopage nous permettant d'obtenir le polymère conducteur ne soit pas encore tout à fait connu. L'acide peut être ajouté au polymère comme un agent dopant traditionnel ou être attaché de manière covalente à la chaîne latérale du polymère comme dans le cas présent. Par contre, des études réalisées par Miller *et al.*⁸¹ laissent toutefois penser que le dopage impliquant des acides pourrait être en fait le résultat d'une

photooxydation catalysée par la présence d'un acide fort. L'acide, agirait en tant que capteur, rendant possible un transfert d'électrons à l'oxygène en présence de photons. Le processus permettant la formation d'oxygène radicalaire⁸¹ devient essentiel à la formation de cations et de dications le long de la chaîne polymère. Les espèces formées (polarons et bipolarons)⁴⁷ sont identiques aux espèces formées lors d'une oxydation au FeCl_3 . Par contre, l'efficacité du dopage dépendra de la force de l'acide utilisé^{33,81}. Les acides forts, tel que l'acide trifluoroacétique, l'acide méthanesulfonique ainsi que l'acide sulfonique généré lors de l'échange ionique du P4M3ETNa et du P3ETNa, ont démontré leur efficacité pour cet auto-dopage acide. D'autres dérivés polythiophènes sulfonates⁴⁸⁻⁵² peuvent être modifiés afin d'obtenir la forme acide conductrice dont le spectre UV visible montrera les mêmes espèces électroniques que le P4M3ETH, le P3ETH ou tout autre polymère conducteur oxydé.

Enfin, les spectres UV visible des polymères des formes acides à l'état solide et en solution montrent que la conformation est peu modifiée entre ces deux états, mais plus important encore, que les films obtenus absorbent peu dans le domaine du visible.

D'autre part, un nouveau type de transition associé au dopage du P4M3ETNa a pu être observé en titrant une solution de P4M3ETH avec une solution d'hydroxyde de sodium. Bien que les phénomènes chromiques soient habituellement régis par des changements structuraux⁴⁹ des polymères induits de manière ionique ou thermique, il en est autrement dans ce cas-ci. En effet, la transition chromique que l'on peut voir sur la figure 2.5 proviendrait de l'éjection du proton⁴⁸ de la forme acide (P4M3ETH) amenant le dédopage du polymère régénérant la forme sulfonate (P4M3ETNa). Plusieurs états intermédiaires sont formés en fonction du taux d'hydroxyde de sodium ajouté, possédant chacun un

spectre UV visible caractéristique permettant d'obtenir un signal **“acido-chromique”**. Bien que le processus de dopage ne soient pas encore tout a fait prouvé, on peut au moins conclure qu'il est réversible puisque l'ajout d'acide sur le P4M3ETNa génère de manière inverse la forme P4M3ETH. Par contre, comme il a déjà été mentionné dans la littérature, la possibilité de doper ces types de polymères dépendent en grande partie de la force de l'acide utilisé^{33,81}, du potentiel d'oxydation du polymère³³ ainsi que des conditions dans lesquelles le dopage est effectué⁸¹ vu le processus de photooxydation possiblement impliqué.

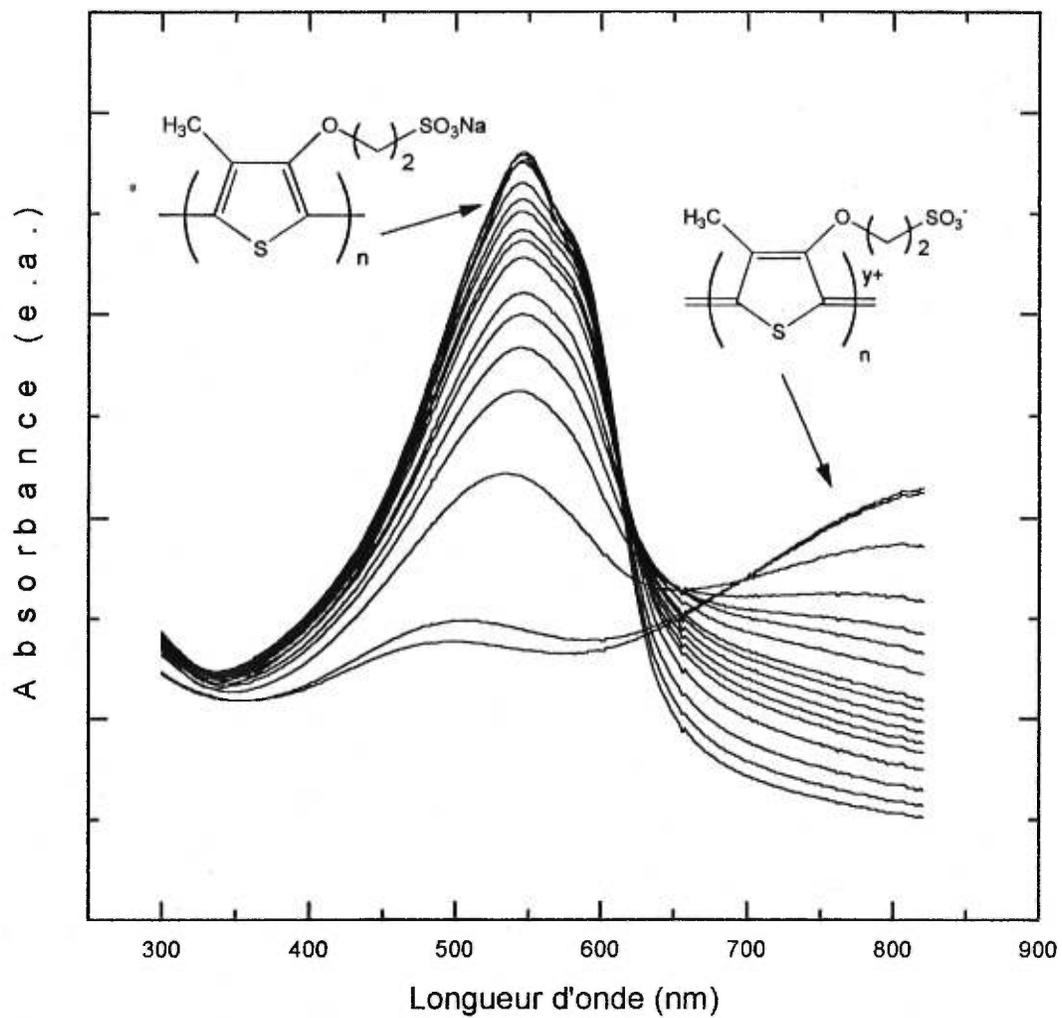


Figure 2.5 - Acido-chromisme du P4M3ETH en solution dans l'eau.

2.3 - Mesures électriques et électrochimiques

Les mesures de cyclovoltampérométrie (CV) ont été utilisées afin d'évaluer les propriétés électrochimiques des polymères étudiés. Le potentiel d'oxydation (E_{pa}) obtenu par cette méthode est une mesure indirecte de la stabilité de l'état oxydé du polymère, dépendant entre autres des substituants présents et du type de couplage des unités monomères^{82,83}. Le polymère sous sa forme conductrice sera d'autant plus stable que son potentiel d'oxydation sera bas⁸⁴. De plus, l'allure générale de la courbe de CV nous permettra d'évaluer la réversibilité du processus en comparant les portions anodique et cathodique de la courbe.

Les courbes ont été réalisées (détails en section 1.6.1) à partir des formes sulfonates des polymères (P4M3ETNa et P3ETNa) et sont présentées sur la figure 2.6. La figure nous permet de constater que le processus d'oxydo-réduction est réversible et que ces polymères peuvent passer de l'état oxydé à l'état réduit sans subir de détérioration significative. L'analyse est rendue possible grâce à l'introduction de 5% d'eau dans le milieu d'analyse, nécessaire pour gonfler le film afin de le rendre *électro-actif*⁴⁸ et d'obtenir des résultats représentatifs de l'état conducteur. En effet, il a déjà été démontré que pour les polythiophènes *auto-dopés*, la courbe de CV ainsi que le potentiel d'oxydation de la forme acide est presque identique à la forme sulfonate hydratée⁴⁸. Cette technique permet donc l'enregistrement des courbes et la mesure des potentiels d'oxydation tout en évitant les problèmes de stabilité rencontrés lors des analyses réalisées sur les formes acides.

Les potentiels d'oxydation ainsi obtenus pour le P4M3ETNa et le P3ETNa sont relativement faibles (tableau 2.1), prédisant une bonne stabilité électrochimique de ces polymères.

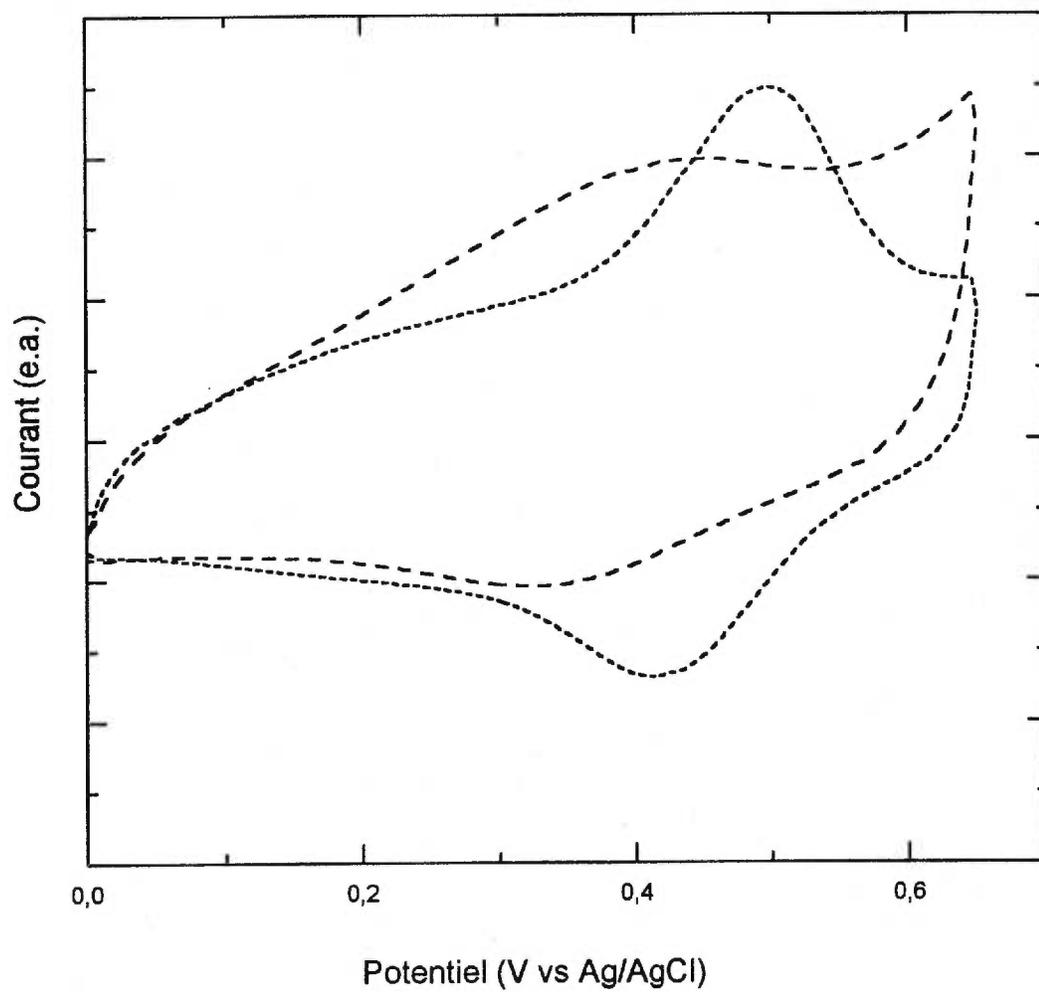


Figure 2.6 - Cyclovoltampérométrie du P4M3ETNa (- - - -) et du P3ETNa (- · - · -)

En effet, on peut constater qu'une diminution d'environ 0.3 V est amenée par l'introduction d'un groupement alcoxysulfonate en position 3 du thiophène comparativement aux alkylsulfonates⁴⁷. L'effet d'un groupement fortement électro-donneur sur la diminution du potentiel d'oxydation avait déjà été démontré pour des alkoxythiophènes^{84,85} mais jamais sur des dérivés sulfonates.

En plus de la stabilité électrochimique conférée par ces faibles potentiels d'oxydation, ces polymères possèdent les plus hautes valeurs de conductivité rapportées pour des polythiophènes auto-dopés. Des mesures de conductivité (*ex-situ*) ont été réalisées selon la méthode usuelle décrite dans la section 1.6.1 et les résultats sont présentés au tableau 2.1. Les mesures ont été réalisées sur les formes acides auto-dopées des polymères, obtenues après traitement des formes sulfonates sur une résine à échange d'ions H⁺. Les conductivités passent de 10⁻⁵ S/cm pour le P3ETNa et le P4M3ETNa à 0.5 et 5 S/cm pour le P3ETH et le P4M3ETH. Un gain considérable de conductivité est donc observé pour ces polymères puisque les valeurs de conductivité rapportées dans la littérature jusqu'à ce jour, pour des polymères conducteurs solubles dans l'eau (acide sulfoniques ou carboxyliques)³, ont des valeurs variant entre 0.01 et 0.1 S/cm. De plus, la stabilité de l'état conducteur a été étudiée sur une période de trois semaines et a montré que les conductivités ne subissent aucune variation dans le temps, signe de la grande stabilité du P3ETH et du P4M3ETH.

Polymère	E _{pa} (V)	Conductivité (S/cm)
P3TEH	0.50	0.5
P4M3TEH	0.44	5

Tableau 2.1 - Conductivité et potentiel d'oxydation

2.4 - Étude de la stabilité thermique

Le thermochromisme du P3ETNa et du P4M3ETNa a été étudié en chauffant les solutions ou les films de polymères déposés sur une lamelle de verre. Les courbes UV visible ont été enregistrées à tout les 5°C entre 40 et 95°C avec une première mesure à 25°C.

Les figures 2.7 et 2.8 montrent le thermochromisme associé respectivement au P3ETNa et au P4M3ETNa en solution dans l'eau. La figure 2.7 montre que pour le P3ETNa, seul un léger déplacement du λ_{\max} à des longueurs d'onde plus courtes est amené lors du chauffage. En comparant avec la figure 2.8 on constate que la réponse thermique associée au P4M3ETNa est tout à fait différente de celle du P3ETNa. La figure 2.8 montre le comportement caractéristique d'un polymère thermochrome résultant de la transition d'une conformation plane à non-plane de la chaîne polymère. Le thermochromisme résulte de la modification des interactions intramoléculaires (repliement de la chaîne latérale) et intermoléculaires⁸⁶⁻⁸⁸ existant entre les chaînes de polymères, permettant à ceux-ci d'avoir un arrangement plan à 20°C. En augmentant la température, les interactions sont brisées amenant une torsion au sein de la chaîne, modifiant la longueur de la conjugaison et par le fait même la valeur du λ_{\max} . L'encombrement stérique créé par l'introduction en position 4 d'un groupement méthyle pousse le P4M3ETNa à adopter une conformation non plane lors du chauffage, nous permettant d'observer le thermochromisme (de magenta à jaune). Par effet domino, un certain nombre de motifs de base sont impliqués dans la torsion permettant la coexistence de deux phases (plane et non plane) bien distinctes le long de la chaîne de polymère et démontrée par la présence du point isobestique présent dans la figure 2.8. D'autre part, ce phénomène n'est pas observé pour le P3ETNa (figure 2.7).

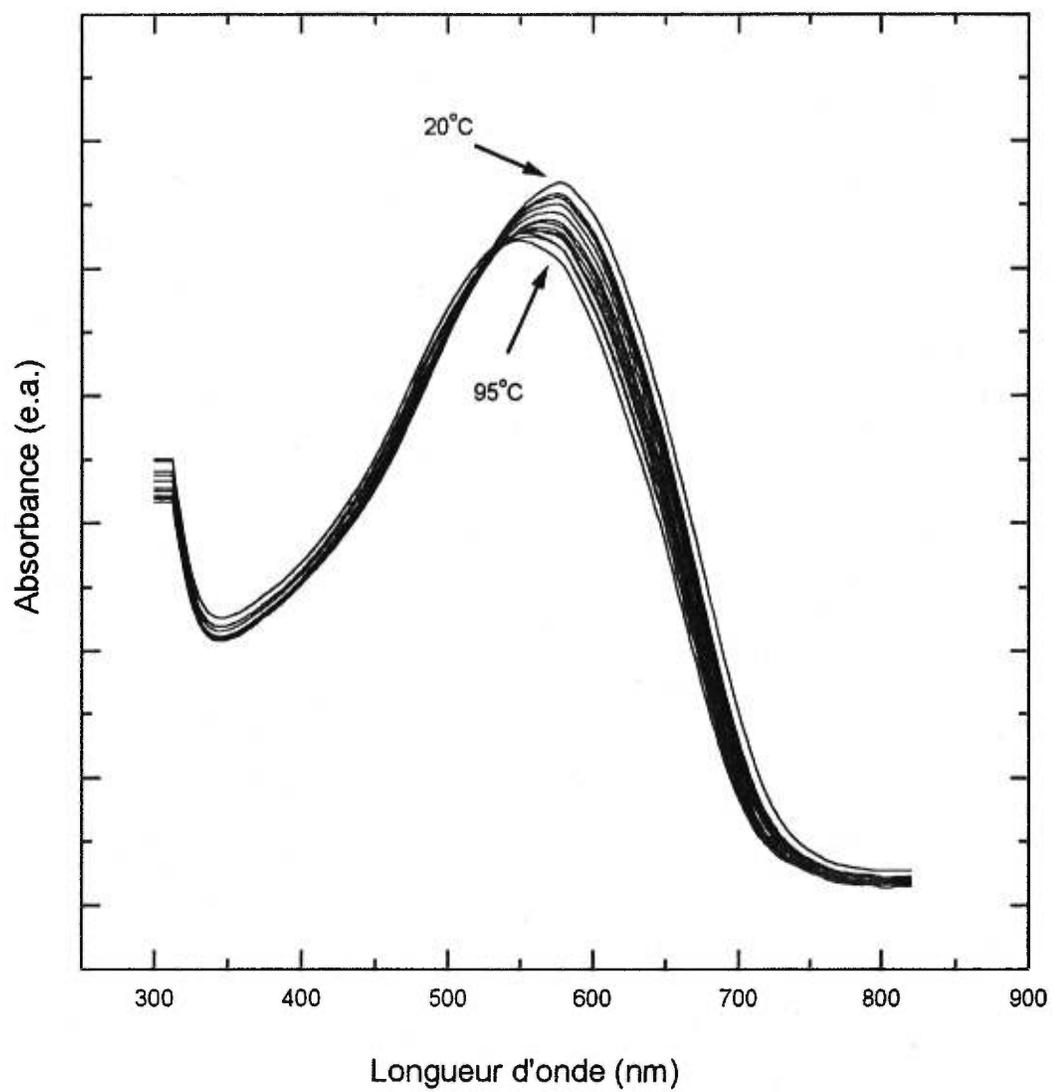


Figure 2.7 - Thermochromisme en solution aqueuse du P3ETNa

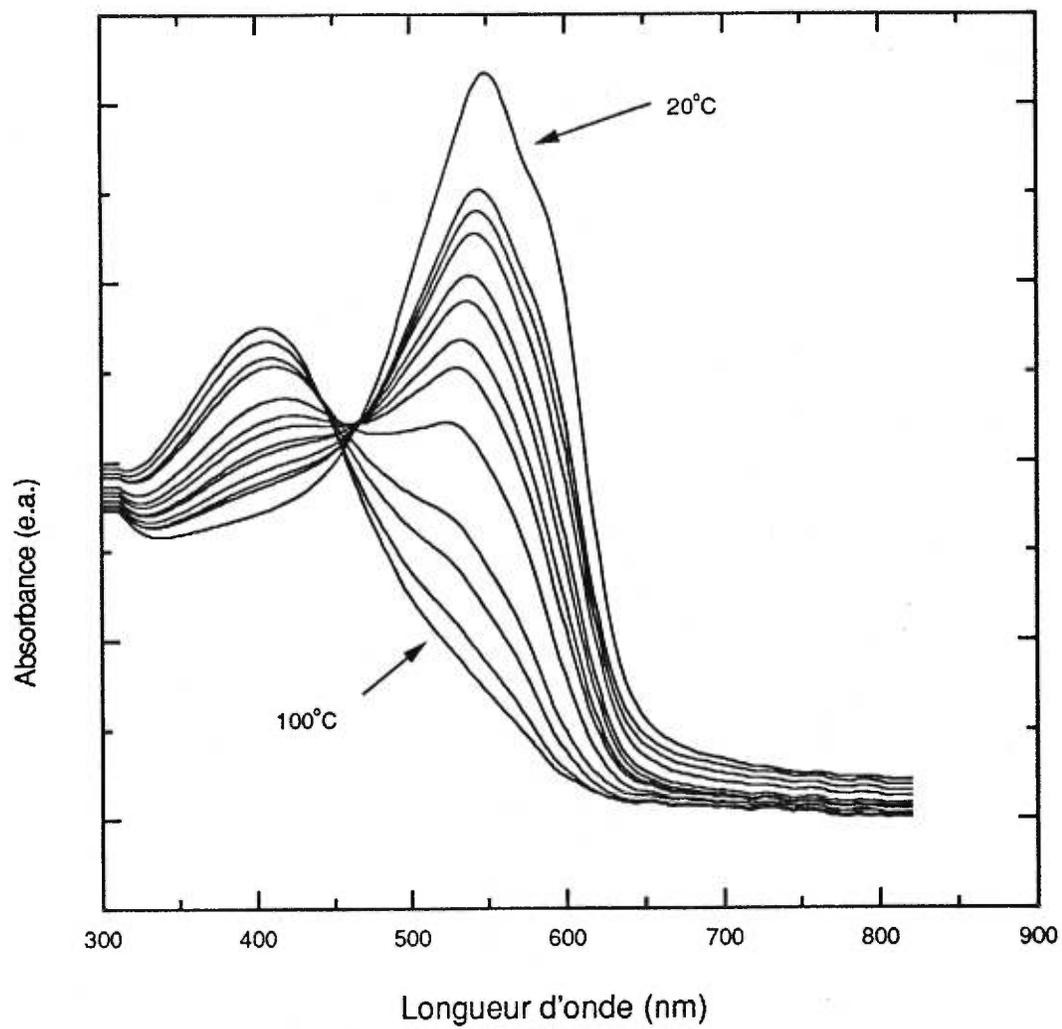


Figure 2.8 - Thermochromisme en solution aqueuse du
P4M3ETNa

Le faible déplacement du λ_{\max} observé est signe que le polymère en solution ne commence à subir que de légers changements de conformation sans pour autant affecter la conformation de la chaîne de manière aussi marquée. Le P3ETNa reste donc hautement conjugué lors de changements thermiques en solution, comparativement au P4M3ETNa. Enfin, les modifications structurales observées dans les deux cas sont totalement réversibles et les deux polymères retrouveront leurs caractéristiques optiques de départ dès que la solution sera refroidie à 20°C.

Le thermochromisme a aussi été étudié sur le P3ETNa et sur le P4M3ETNa à l'état solide sous forme de film. Les figures 2.9 et 2.10 montrent l'évolution du spectre UV visible entre 25 et 95°C pour le P3ETNa et le P4M3ETNa respectivement. De manière générale, l'absorbance diminue (peut-être due au fluage du film polymère) et le λ_{\max} se déplace légèrement à des longueurs d'onde plus courtes sans pour autant avoir d'effet marqué comme en solution. Les interactions intramoléculaires et intermoléculaires présentes en solution sont toujours présentes à l'état solide et il est possible que dans cet état, l'énergie thermique ne soit pas assez importante pour briser cet arrangement au point d'observer du thermochromisme.

Le thermochromisme a aussi été étudié sur les films des polymères (auto-dopés) conducteurs. Les figures 2.11 et 2.12 sont respectivement les spectres UV visible du P3ETH et du P4M3ETH. Les deux figures suggèrent que l'état oxydé de ces polymères est à peine modifié lors du chauffage. Il est intéressant de constater que le film de P4M3ETH (figure 2.12) subit un changement marqué entre 25 et 40°C correspondant au fluage de la matrice pour ensuite perdre graduellement l'eau résiduelle. Quand le film est refroidi, il *ré-absorbe* de l'eau pour retrouver un état intermédiaire entre l'état initial et l'état final puisque le fluage est un phénomène irréversible. Toutefois, on peut

conclure que ces polymères sont stables dans leur état conducteur ce qui devrait leur permettre de conserver leurs bonnes propriétés électriques même après chauffage.

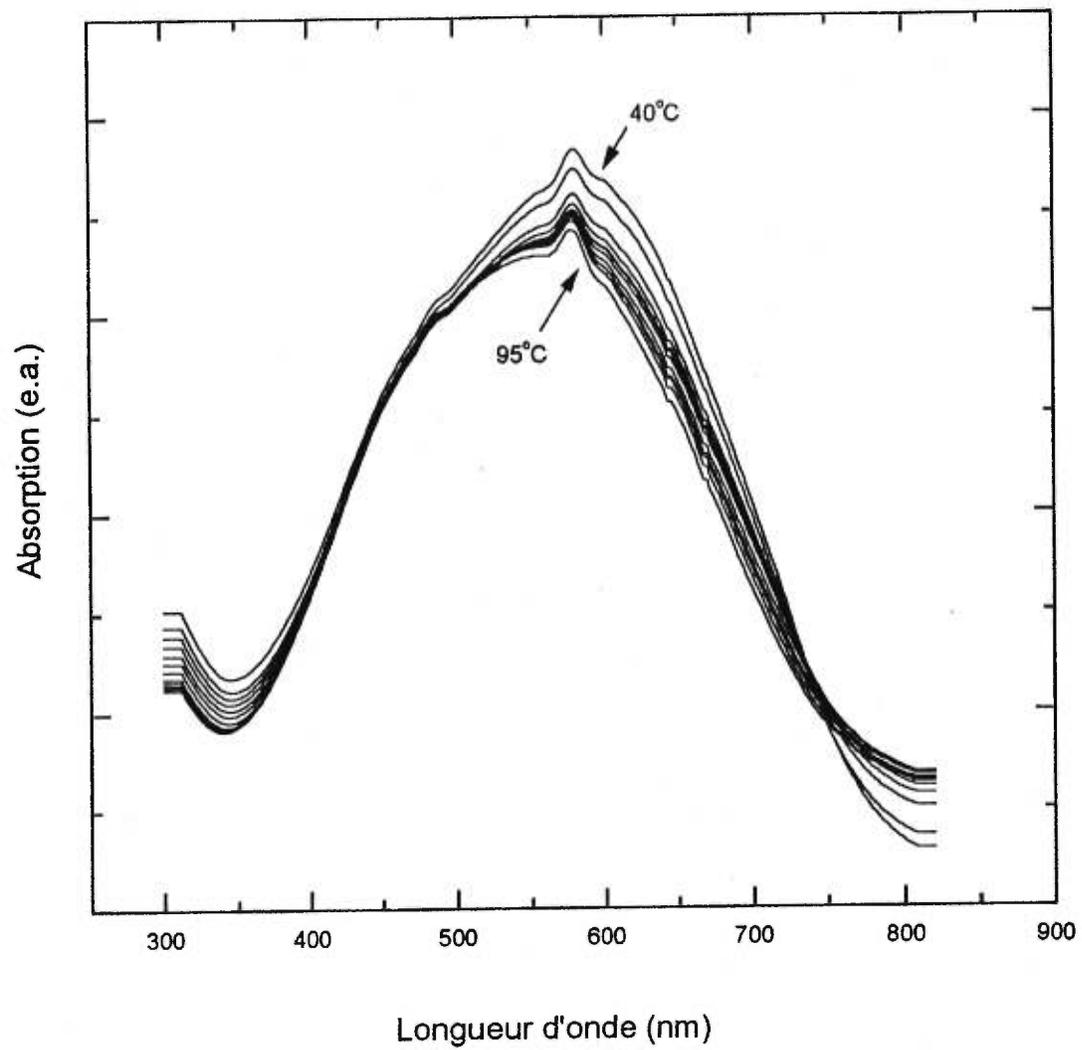


Figure 2.9 - Thermochromisme à l'état solide du P3ETNa

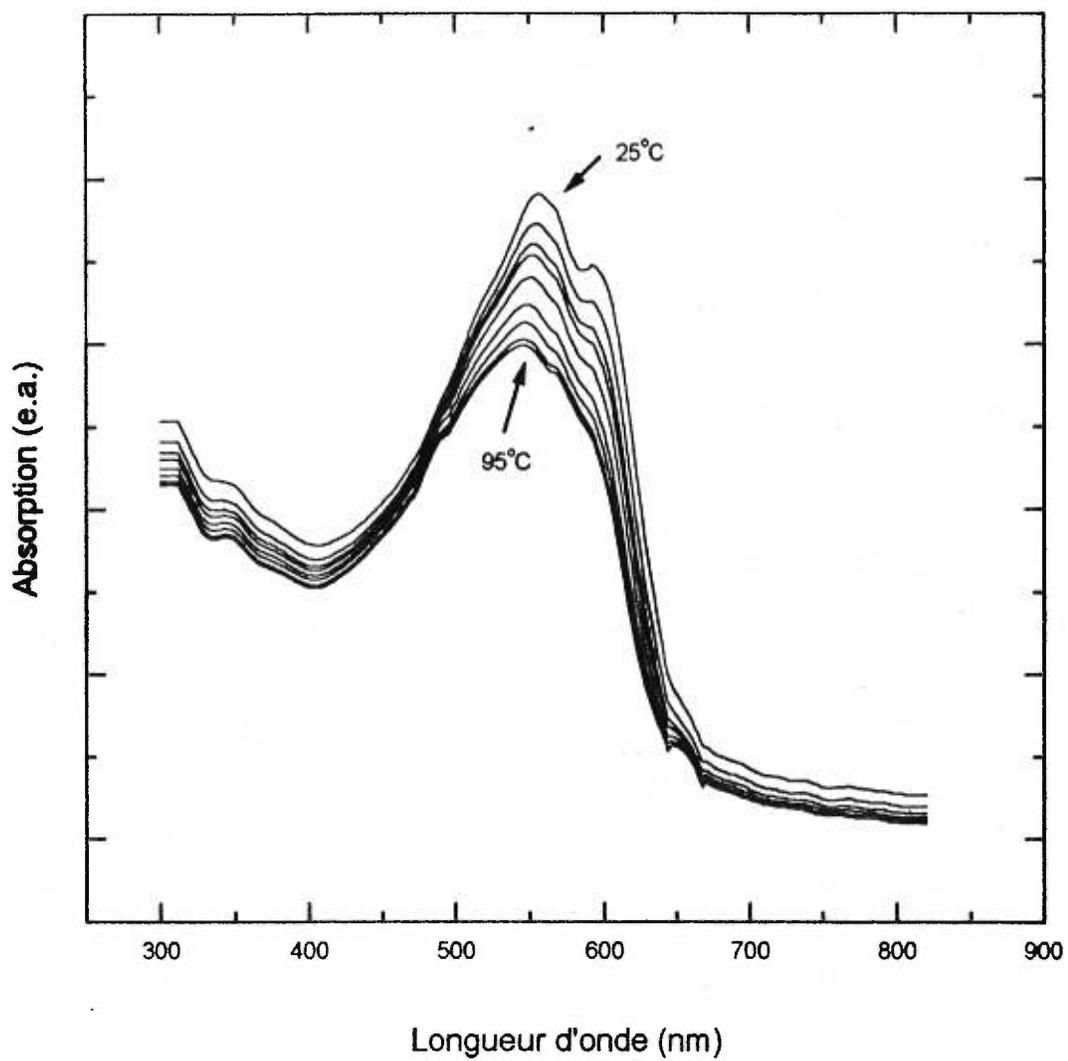


Figure 2.10 - Thermochromisme à l'état solide du P4M3ETNa

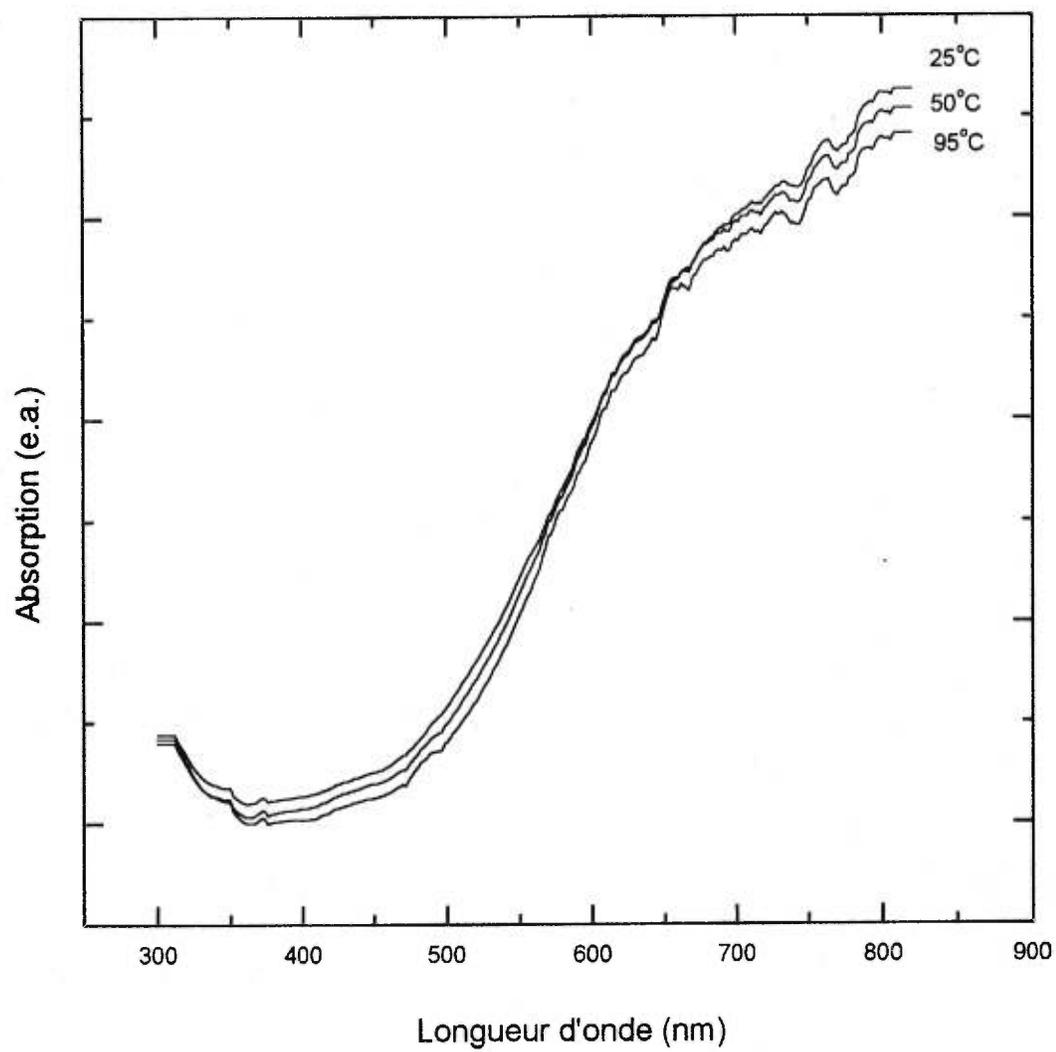


Figure 2.11 - Stabilité thermique du P3ETH à l'état solide.

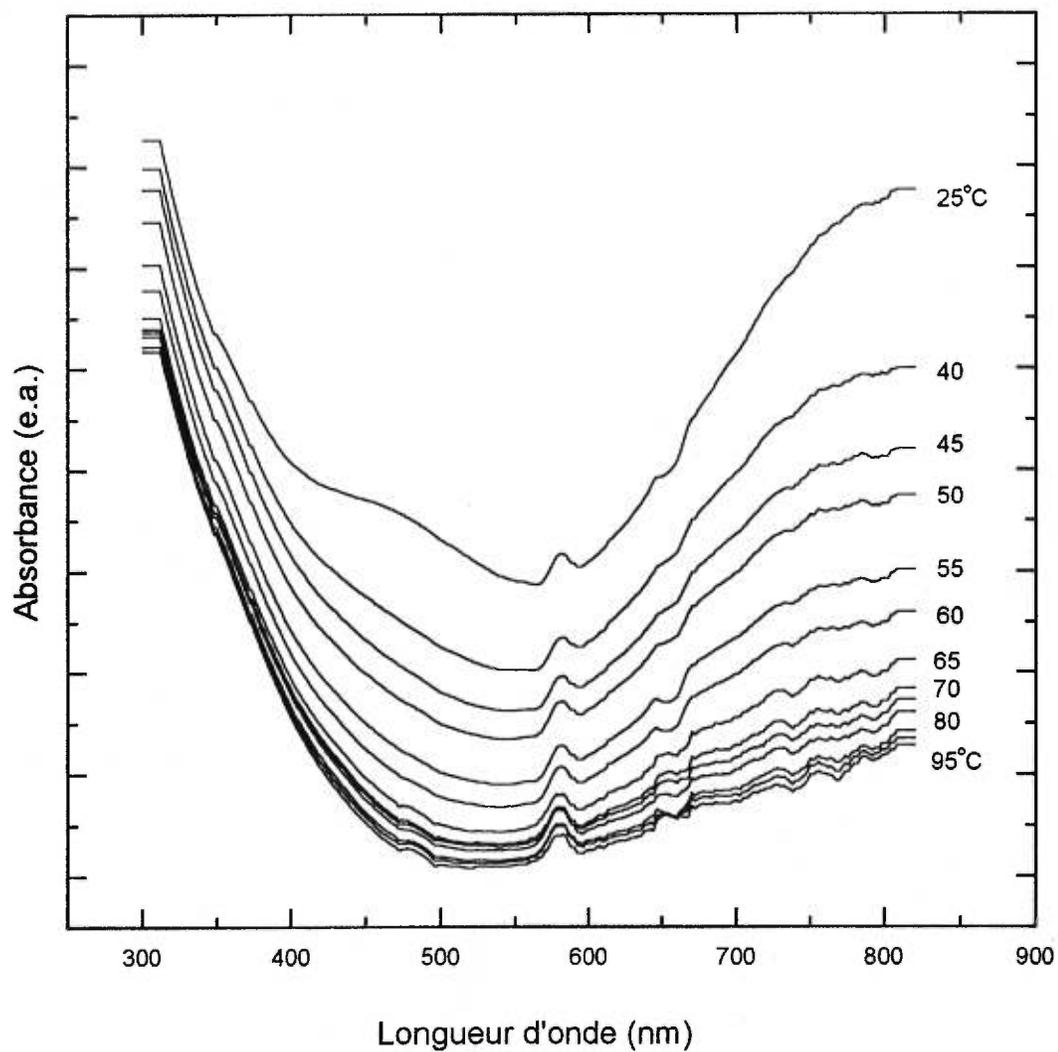


Figure 2.12 - Stabilité thermique du P4M3ETH à l'état solide

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS DE MATÉRIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS

Dans le but d'applications commerciales futures du P3ETH et du P4M3ETH, des essais à grande échelle ont été réalisés. Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés à l'Institut des Matériaux Industriels (IMI) à Boucherville. Afin de prouver la validité du concept des matrices conductrices (voir l'introduction), des études ont été réalisées en utilisant un polymère conducteur (poly(éthylène dioxythiophène) ou PEDT) en suspension dans l'eau et l'acide polystyrène sulfonique fourni par la compagnie *Bayer*. En plus d'être disponible en grande quantité, ce produit d'essai de *Bayer* a été choisi puisqu'il possède des caractéristiques semblables aux P3ETH et P4M3ETH. Entre autres, la résistivité de surface du mélange épandu et séché sur une surface propre se situe entre 10^3 et $10^5 \Omega/\square$ ce qui devrait être représentatif du même type de solution pour le P3ETH et P4M3ETH considérant leurs conductivités élevées (section 2.2). Par contre, le PEDT absorbe fortement dans le bleu dans son état conducteur contrairement au P4M3ETH et le P3ETH qui sont presque incolores. Ces études nous permettront donc aussi d'évaluer la possibilité de réaliser des matrices conductrices utilisant un minimum de matière conductrice et possédant des caractéristiques optiques et électroniques intéressantes (recouvrement antistatique transparent).

3.1- Caractérisation et propriétés des fibres

Le diamètre du monofilament de poly(caprolactame) obtenu par extrusion (section 1.5) a été mesuré à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). La micrographie de la fibre nue réalisée à 10 KV est présentée à la figure 3.1 où l'on peut voir que le diamètre de la fibre est de 50 μm .

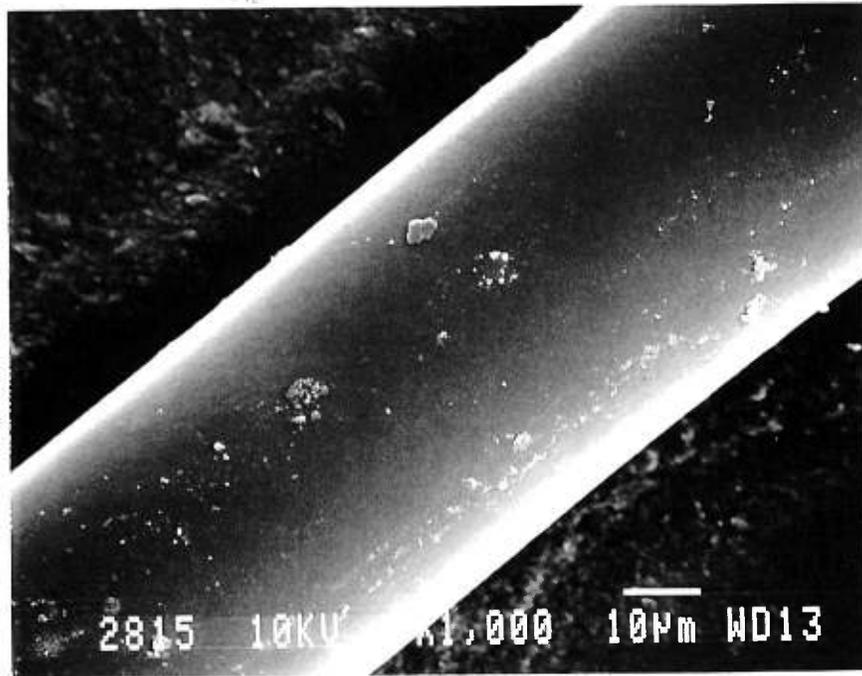


Figure 3.1 - Micrographie de la fibre de poly(caprolactame) nue

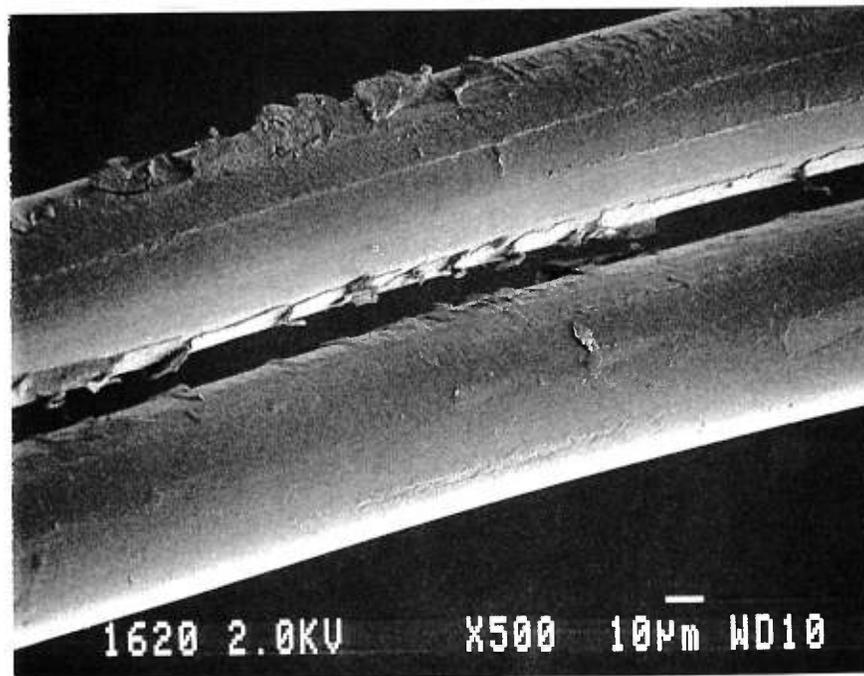


Figure 3.2 - Micrographie de la fibres ce poly(caprolactame) enduite du recouvrement conducteur

Mise à part les agglomérations de surface, la fibre semble exempte d'imperfections majeures (bulles d'air, ruptures...) lui conférant une surface lisse et uniforme.

La figure 3.2 montre l'aspect de la fibre après recouvrement et séchage de la solution de PEDT. La surface de la fibre est maintenant plus irrégulière et semble poreuse mais indique toutefois que le recouvrement est continu. Des clichés similaires ont été réalisés par le groupe de Attias *et al.*⁶⁷ sur des fibres de verre nues et recouvertes de poly(pyrrole). Les clichés des fibres recouvertes par polymérisation directe sur la fibre⁶⁷ concordent avec les micrographies obtenues pour les fibres recouvertes par déposition de la solution aqueuse de PEDT.

Des essais ont été réalisés afin de déterminer la longueur optimale de la fibre conductrice à utiliser dans les matrices isolantes afin de créer un réseau conducteur. Des restrictions s'imposent à ce sujet puisqu'il a déjà été démontré que pour un rapport l/d (longueur/diamètre de la fibre) de 100 le réseau conducteur a peu de chance de se former à moins d'utiliser au moins 5% en volume de fibres^{60,89}. De plus cette observation n'est valide que dans des conditions idéales où la dispersion se fait de manière très uniforme⁵⁸. D'autre part, la formation d'un réseau conducteur nécessitera des quantités volumiques de fibres d'autant plus faible que la longueur de celles-ci augmentera (rapport l/d élevé)^{58,89}.

Afin de déterminer le facteur de structure (l/d) idéal, des longueurs différentes de fibres recouvertes ont donc été introduites dans la matrice isolante (section 1.5) et des plaques minces (1 mm) réalisées par compression à chaud ont été ensuite moulées et observées au microscope optique. Il a été observé qu'au delà d'un rapport l/d de 200 ($l=10$ mm), les tensions générées

sur les fibres lors du mélange amènent un craquage du recouvrement conducteur à la surface des fibres. En espérant restreindre au minimum la fraction volumique de fibre à utiliser et par le fait même en tenant compte de la restriction du facteur de structure ($l/d > 100$), la longueur optimale choisie et utilisée pour les fibres a été fixée à 7.5 mm correspondant à un rapport l/d de 150.

La conductivité des fibres de 7.5 mm a été évaluée selon la méthode et les calculs présentés dans la section 1.6.2. Une conductivité de surface moyenne de $10^{-6} \text{ S}/\square$ a été obtenue pour les fibres. Les électrodes étant disposées de chaque côté de la fibre, le fait d'être capable d'avoir une mesure confirme les observations faites par MEB montrant un recouvrement conducteur continu sur la fibre.

Enfin, la micrographie présentée en figure 3.3 montre pour sa part une partie du recouvrement conducteur pelé à la surface d'une fibre. L'épaisseur du recouvrement laissé par déposition en solution suivi du séchage de la fibre continue peut donc être ainsi évaluée à $0.5 \mu\text{m}$ représentant 76 ng de PEDT par fibres (voir calculs à l'annexe 3a). La masse d'une fibre de polycaprolactame étant de $1.62 \times 10^{-5} \text{ g}$, on peut calculer que seul 0.47% (poids PEDT/poids d'une fibre) est nécessaire pour rendre une fibre conductrice.

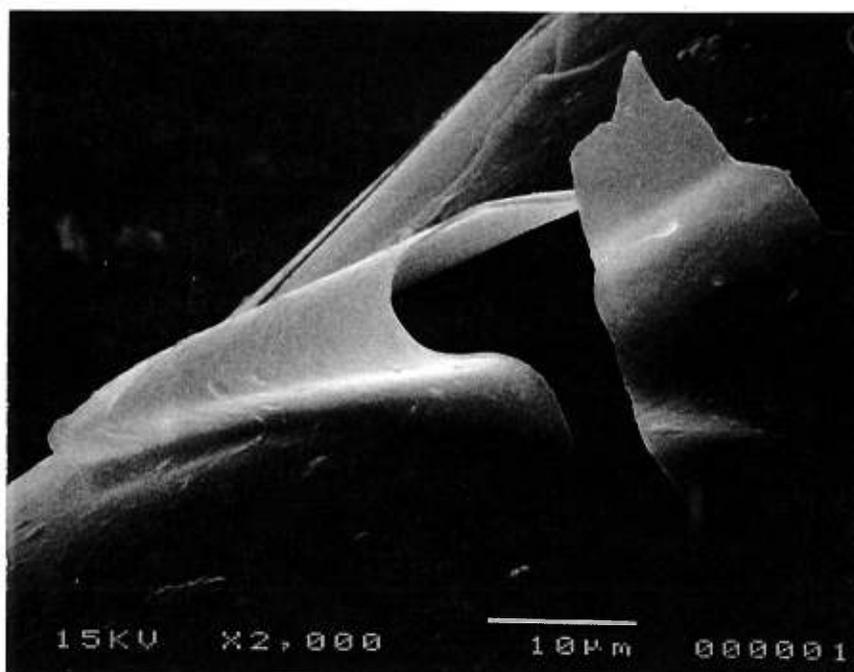


Figure 3.3 - Micrographie du revêtement conducteur pelé à la surface de la fibre

3.2 - Caractérisation et propriétés des mélanges composites

Afin d'obtenir la courbe de percolation de notre système (PE / fibres conductrices), une série de mélanges ont été réalisés contenant des taux de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0 et 7.0 % en volume de fibres conductrices ($l/d=150$). Les échantillons obtenus ont été moulés et préparés selon la méthode présentée à l'annexe 2f. Les résistivités ont été mesurées sur des blocs de dimension constante. L'épaisseur des échantillons a été fixée à 8 mm dans le but d'être au delà de la longueur des fibres. Lors de la mesure, la distance entre les électrodes est elle aussi gardée constante à 8 mm. En effet, si une des fibres se trouvait de manière perpendiculaire aux deux électrodes, la mesure faite sur des échantillons dont l'épaisseur est inférieurs à 7.5 mm, pourrait provenir de la conductivité d'une seule fibre. Le même phénomène pourrait se produire si l'échantillon se trouvait compressé à moins de 7.5 mm par les électrodes. En utilisant un échantillon dont l'épaisseur est de 8 mm et en contrôlant la distance entre les électrodes, on s'assure que la mesure réalisée correspond bien au réseau conducteur tout en se trouvant dans les limites de lecture de l'appareil. En effet, la résistance étant proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon mesuré, les mesures se sont avérées impossibles pour des échantillons dont l'épaisseur était plus importante. Sur la figure 3.4 on peut observer la chute de la résistivité en fonction du pourcentage volumique de fibres introduites dans la matrice isolante. La courbe montre qu'entre 2 et 2.5% de fibres on passe d'un système isolant à un système conducteur ($\sigma_v = 1.26 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$). La résistance des échantillons contenant un taux inférieur à 2% n'a pu être mesurée. En effet, les appareils utilisés pour la lecture de la résistance ont une limite de lecture maximale de 290 M Ω , représentant une conductivité limite de $1.70 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ pour un échantillon modèle tel que décrit à l'annexe 2f. Les valeurs de résistivité calculées pour ces mélanges (1.0, 1.5 et 2.0) correspond donc à la limite de la méthode.

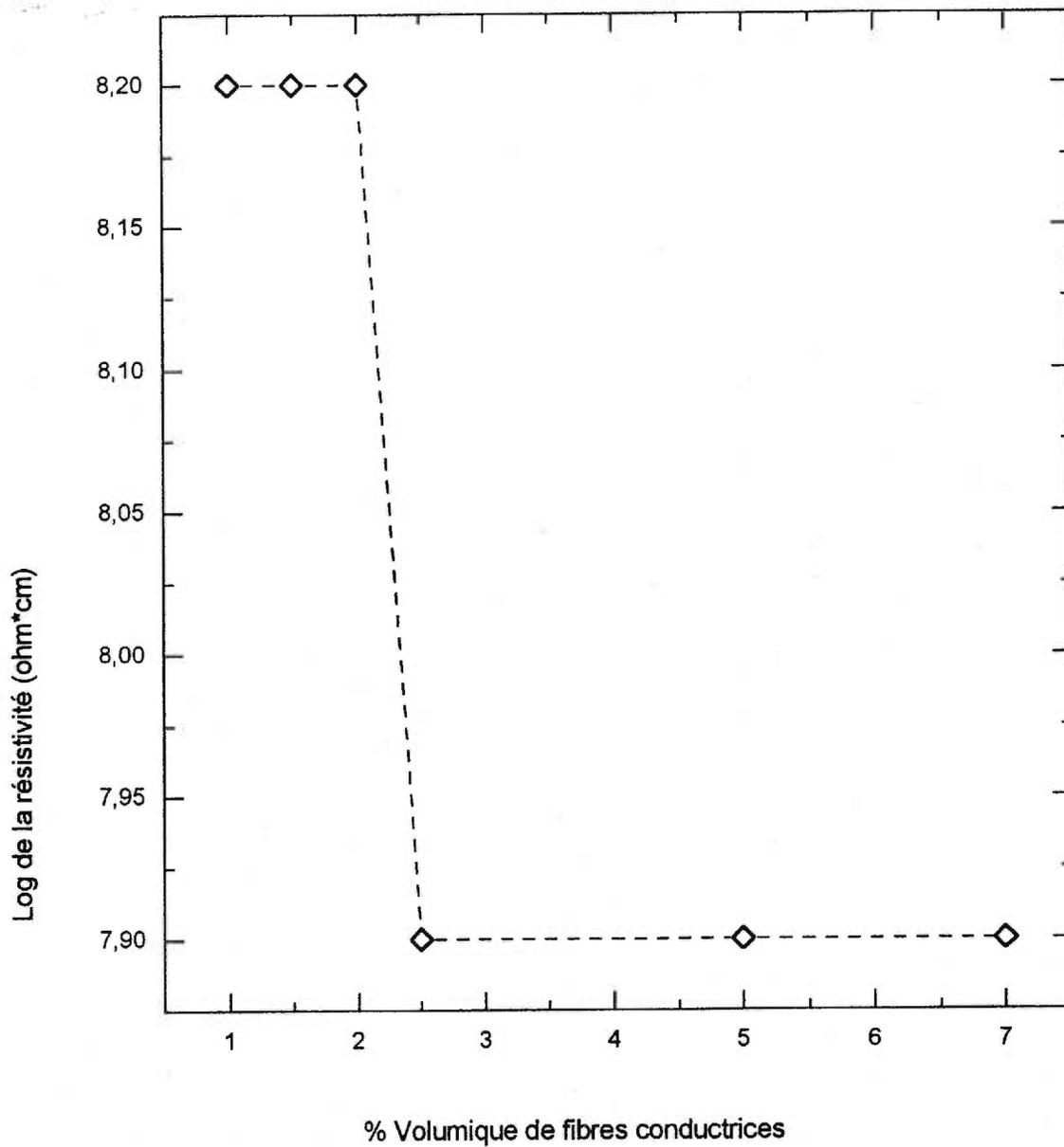


Figure 3.4 - Courbe de percolation du système : fibres de poly(caprolactame) avec recouvrement de PEDT dispersées dans le PE.

D'autre part, afin d'obtenir une lecture pour les échantillons comportant moins de 2.5% en fibres, l'épaisseur des échantillons aurait pu être diminuée. D'autre part, vu les restrictions sur l'épaisseur mentionnées ci-haut, les valeurs obtenues nous auraient laissé perplexes sur leur validité. On ne peut donc pas affirmer que les mélanges comportant un taux inférieur à 2,5% de fibres ne soient pas du tout conducteurs mais on peut toutefois démontrer que le point de percolation devrait se situer entre 2 et 2.5% en volume de fibres. En effet au delà de 2.5%, la résistivité atteint ensuite un plateau minimum montrant qu'un réseau conducteur de conductivité stable s'est bel et bien formé au sein de la matrice isolante. Ce résultat est en accord avec la théorie de Milewski⁹⁰ par laquelle on peut déterminer la fraction volumique maximale théorique requise pour rendre un système conducteur, pour un facteur de structure donné (l/d). En utilisant un rapport l/d de 150 la théorie prédit que la fraction volumique maximale requise serait de $1/29$, soit 3.42% en volume de fibres dans la matrice isolante, indépendamment du système étudié. La théorie a toutefois été développée à partir de mesures expérimentales (et non à partir de modèles théoriques) où la dispersion des particules au sein de la matrice n'est peut être pas parfaite, amenant une légère surestimation de la fraction maximale. Toutefois, cette surestimation est légère pour la valeur de l/d utilisée⁹⁰ ici et la valeur calculée est une bonne estimation de ce à quoi l'on devait s'attendre.

Enfin, bien que la conductivité du système ne soit pas très élevée, la conductivité obtenue pour les matrices contenant au delà de 2.5% de fibres est suffisante pour certaines applications. En effet, des conductivités de l'ordre de celles obtenues sont suffisantes dans des systèmes antistatiques (10^{-4} à 10^{-8} S/cm) ou d'interférence électromagnétique (*EMI shielding*).

La quantité minimale de PEDT nécessaire à la formation du réseau conducteur (2.5% de fibres) au sein de la matrice isolante a été déterminée en

utilisant les données de la micrographie de la figure 3.3 ainsi que la fiche technique de la suspension développée par *Bayer*. La quantité de PEDT nécessaire pour former le réseau conducteur a été estimée à 153 μg de PEDT par gramme de la matrice isolante de PE (voir les calculs à l'annexe 3b). En d'autres mots, seul 0.015% (P/P) de PEDT est nécessaire pour rendre une matrice de PE conductrice.

Les fibres qui sont légèrement teintés bleues sont toujours apparentes dans la matrice. De plus, le PE et le poly(caprolactame) ayant des indices de réfraction assez différents, les fibres sont toujours dans ce cas-ci apparentes dans la masse de PE.

CONCLUSION

La synthèse de monomères telle que présentée dans la partie expérimentale nous a permis de préparer les sels de sodium du 3-alkoxythiophène sulfonate. L'introduction d'une chaîne alcool fonctionnalisée, à partir des dérivés du 3-méthoxythiophène, nous permet d'obtenir des monomères pouvant comporter diverses fonctionnalités. Dans ce cas-ci, l'utilisation du bromoéthanol a été privilégiée afin de poursuivre la synthèse par une série de substitutions nous permettant d'obtenir des 3-alkoxythiophènes sulfonates. Bien que les monomères obtenus ne soient pas solubles dans le chloroforme, la polymérisation chimique au FeCl_3 en milieu hétérogène s'est avérée viable. Les masses molaires moyennes de ces polymères sont faibles mais comparables à celles obtenues en milieu aqueux. Toutefois, les études en UV visible semblent démontrer que la polymérisation par suspension dans le chloroforme donne des polymères comportant peu de couplages irréguliers comparativement aux poly(alkylthiophènes) sulfonates obtenus par polymérisation en milieu aqueux. De plus, l'utilisation d'un groupement alkoxy s'est avérée efficace dans le contrôle des couplages au sein des polymères étudiés et plus particulièrement pour le P3ETNa. En effet, le grand pouvoir directeur du groupement alkoxy en position 3 du thiophène, rend la formation des couplages α - β peu probable et permet au P3ETNa d'atteindre un λ_{max} semblable au P4M3ETNa.

La possibilité d'obtenir des poly(alkoxythiophènes) sulfonates conducteurs par auto-dopage acide s'est avérée possible par l'échange du contre ion (Na^+) sur une résine à échange d'ion (H^+). Bien que le mécanisme de dopage ne soit pas encore tout à fait élucidé, la création de l'état conducteur par échange ionique nous est indiquée par l'obtention de spectres UV visible caractéristiques de polymères conducteurs électroniques. Le dopage résulterait

d'une photooxydation catalysée par des acides forts tel que l'acide sulfonique, qui est dans ce cas-ci attaché de manière covalente à la chaîne latérale du polymère. La formation de l'état conducteur (bipolaronique) est observable par le déplacement du λ_{\max} associé à la forme sulfonate, se situant autour de 580 nm, vers un λ_{\max} associé aux formes acides (conductrices) se situant aux alentours de 800 nm. Un changement marqué de coloration s'en suit, laissant place à des solutions aqueuses ou des films de polymères conducteurs qui absorbent peu dans le domaine du visible. Ce changement de couleur entre l'état neutre et l'état conducteur peut être exploité afin d'obtenir un nouveau type de transition chromique. En effet, le titrage d'une solution de P4M3ETH nous permet d'observer l'acido-chromisme, résultant du dédopage progressif du polymère par l'introduction d'ions sodium dans la solution, formant de manière **réversible** la forme sulfonate du polymère.

L'émergence de propriétés électrochimiques supérieures associées au P3ETH et au P4M3ETH a été possible grâce à l'introduction d'un groupement alkoyle fortement électro-donneur. Une diminution d'environ 0.3 V a été enregistrée pour le P4M3ETNa et le P3ETNa comparativement aux poly(alkylsulfonates) cités dans la littérature. De plus, la grande régularité des couplages le long de la chaîne, donnant lieu à des longueurs de conjugaison importante, permet à ces polymères d'atteindre des conductivités encore jamais vues pour des poly(thiophènes) sulfonates auto-dopés. La stabilité électrochimique conférée par la présence du groupement alkoyle permet de plus à ces polymères de conserver une conductivité stable dans le temps à température ambiante.

Les études de stabilité thermique en solution ont permis de démontrer que seul le P4M3ETNa est thermochrome. En effet, la présence d'un groupement méthyle volumineux vient perturber l'arrangement de la chaîne

principale sous l'effet de la température. La chaîne qui est plane à la température ambiante, adopte une conformation non plane lors du chauffage donnant lieu à un spectre d'absorption où les λ_{\max} associés aux formes planes et non planes sont présentes et reliées par un point isobestique. D'autre part, aucun signe de dégradation n'a été observé par UV visible pour les formes conductrices de ces polymères (P3ETH et P4M3ETH) à l'état solide. Cette propriété devrait leur permettre de conserver leur bonnes propriétés électriques même après chauffage.

L'utilisation des polymères conducteurs auto-dopés développés dans ce mémoire sont potentiellement envisageables dans la réalisation de recouvrements antistatiques. En effet, les études réalisées à partir de PEDT ont démontré premièrement que des fibres de poly(caprolactame) peuvent devenir conductrices après dépôt et séchage d'une solution de polymère conducteur. La réalisation d'une fibre ayant un diamètre assez faible, nous permet d'obtenir un facteur de structure (rapport l/d) suffisamment élevé nous permettant de restreindre la fraction volumique nécessaire à la création d'un réseau conducteur. La courbe de percolation obtenue montre bien qu'un réseau conducteur s'est formé au sein de la matrice isolante pour des concentrations en fibres supérieures à 2.5%. Les calculs ont démontré que la quantité de polymère conducteur nécessaire à la réalisation d'un tel système est minime (0.015% p/p) et souhaitable vu le coup de production des polymères conducteurs électroniques. D'autre part, bien que la conductivité du système soit de l'ordre de 10^{-8} S/cm, cette conductivité est suffisante pour des applications antistatiques. Enfin, l'utilisation d'une solution conductrice de PEDT fortement colorée ne nous permet pas pour l'instant d'obtenir des matrices totalement translucides.

Ces travaux préliminaires se sont toutefois avérés concluants dans le but de prouver un tout nouveau concept de matrices antistatiques. Des études ultérieures pourront être entreprises dans le but d'utiliser le P3ETH, et le P4M3ETH ou le P3ETNa et le P4M3ETNa pour le même type de système. Ces derniers polymères, par l'utilisation de l'acide poly(styrènesulfonique) comme polymère support et stabilisateur de l'état conducteur, devrait permettre d'obtenir des solutions conductrices absorbant peu dans le visible. De plus, le choix de matériaux (fibre et matrice) ayant des indices de réfraction similaires, permettrait de rendre les fibres indistinctes de la masse .

**ANNEXE 1 SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS ALKOXYLES SULFONATES ET
SULFONIQUES DU THIOPHÈNE**

a) 3-méthoxy-4-méthylthiophène. 22.3 g de 3-bromo-4-méthylthiophène sont ajoutés à un mélange de 80 mL de méthoxyde de sodium (25% dans le méthanol), 30mL de NMP et 11g de CuBr. La solution est laissée à reflux 3 jours et après refroidissement, est filtrée et lavée à l'eau. Le produit est lavé plusieurs fois à l'éther, séché sur du sulfate de magnésium puis évaporé. Une huile brunâtre est récupérée puis chromatographiée sur gel de silice (éluant : 100% hexane). (Rendement : 90%)

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 6.75 (1H, d) ; 6.08 (1H, d) ; 3.72 (3H, s) ; 2.04 (3H, s)

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 156.74 ; 128.53 ; 119.81 ; 95.35 ; 56.79 ; 12.33

b) 3-(2-bromo)éthoxy-4-méthylthiophène. 4.2 g de 3-méthoxy-4-méthylthiophène sont ajoutés à un mélange de 40 mL de toluène, 8.2 g de 2-bromo-1-éthanol (*Aldrich*) et 500 mg de NaHSO_4 . Le mélange est chauffé jusqu'à distillation du méthanol produit par la réaction. La température du mélange est ensuite élevée jusqu'à 110°C et une partie du toluène est alors éliminée aussi par distillation. Le mélange réactionnel est refroidi puis lavé avec de l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium puis évaporée sous pression réduite. L'huile brunâtre obtenue est chromatographiée avec l'hexane sur gel de silice. (Rendement : 65%).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) : 6.83 (1H, d) ; 6.18 (1H, d) ; 4.25 (2H, t) ; 3.63 (2H, t) ;
2.11(3H, s).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 155.66 ; 129.18 ; 120.33 ; 97.23 ; 69.65 ; 29.20 ;
12.71.

c) 3-(2-bromo)éthoxythiophène. 5,00 g de 3-méthoxythiophène (*Aldrich*) sont solubilisés dans 11,00 g de 2-bromo-1-éthanol et 20 mL de toluène contenant 2,00 g de NaHSO₄. Le mélange est chauffé jusqu'à distillation du méthanol produit par la réaction. Le mélange réactionnel est refroidi puis lavé avec de l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium puis évaporée sous pression réduite. L'huile brunâtre obtenue est chromatographiée sur gel de silice avec un mélange (9:1) CCl₄ et CHCl₃. L'huile jaunâtre ainsi isolée est ensuite purifiée par recristallisation dans le méthanol. Les cristaux blancs obtenus ont un point de fusion de 46°C. (Rendement : 67%).

¹H NMR (CDCl₃, ppm) : 7.18 (1H, m) ; 6.78 (1H, m) ; 6.28 (1H, m) ; 4.27 (2H, t) ; 3.63 (2H, t).

¹³C NMR (CDCl₃, ppm) : 156.54 ; 124.79 ; 119.16 ; 98.12 ; 69.65 ; 28.62.

d) 2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate de sodium. 2.5 g de 3-(2-bromo)éthoxy-4-méthylthiophène solubilisés dans 20 mL d'acétone ajoutés à un mélange de 1,5 g de Na₂SO₃ dans 20 mL d'eau. La solution est chauffée à reflux pendant 3 jours. La solution est refroidie puis lavée à l'éther. La phase aqueuse est ensuite évaporée sous pression réduite et un produit blanc cristallin est récupéré. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans un mélange eau/éthanol (1:1) 24 heures à -10°C. (Rendement 60%). Le produit décompose au delà de 290°C avant d'atteindre son point de fusion.

¹H NMR (D₂O, ppm) : 7.01 (1H, d) ; 6.51 (1H, d) ; 4.38 (2H, t) ; 3.39 (2H, t) ; 2.8 (3H, s).

¹³C NMR (D₂O, ppm) : 155.52 ; 130.13 ; 121.41 ; 98.92 ; 68.57 ; 50.91 ; 28.85 ; 11.83.

e) 2-(3-thiényloxy)éthanesulfonate de sodium. 0.53 g de 3-(2-bromo)éthoxythiophène solubilisé dans 10 mL d'acétone sont ajoutés à un mélange de 0.48 g de Na_2SO_3 dans 5 mL d'eau. La solution est chauffée à reflux pendant 3 jours. La solution est refroidie puis lavée à l'éther. La phase aqueuse est ensuite évaporée sous pression réduite et un produit blanc cristallin est récupéré. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans un mélange eau/éthanol (1 :1) 24 heures à -10°C . (Rendement 37%). Le produit décompose au delà de 290°C avant d'atteindre son point de fusion.

^1H NMR (D_2O , ppm) : 7.46 (1H, m) ; 6.96 (1H, m) ; 6.70 (1H, m) ; 4.50 (2H, t) ; 3.47 (2H, t)

^{13}C NMR (D_2O , ppm) : 156.96 ; 126.50 ; 120.11 ; 100.25 ; 66.25 ; 50.92.

f) Polymères. 3.0 g de FeCl_3 sont ajoutés à une suspension de 1.2 g de l'un ou l'autre des monomères dans 30 mL de chloroforme. La solution est agitée 24 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est versé dans 500 mL de méthanol dans lequel sont ajoutées quelques gouttes d'hydrazine et le tout est agité 1 heure. Le produit est filtré, puis agité une heure encore dans une solution de 500 mL de NaOH 1M dans le méthanol. Le précipité est filtré et la forme sulfonate du polymère est isolé (50 à 60% de rendement). Les polymères des sels de sodium possèdent des couleurs caractéristiques soit fuchsia dans le cas du poly(2-(4-méthyl-3-thiényloxy)éthanesulfonate) et violet dans le cas du poly(2-(thiényloxy)éthanesulfonate). Les polymères sont ensuite solubilisés dans un minimum d'eau et chaque solution est ensuite traitée individuellement avec la résine à échange d'ion (H^+) Dowex HCR-W2 afin d'obtenir l'acide sulfonique correspondant. Les formes acides des polymères solubilisées dans l'eau sont isolés par lyophilisation afin d'obtenir l'acide poly(2-(4-méthyl-3-thiényloxy) éthanesulfonique) et l'acide poly(2-(thiényloxy)éthanesulfonate) à l'état solide (gris verdâtre).

ANNEXE 2 PRÉPARATION DES MATÉRIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS

a) Réalisation des fibres. La fibre de poly(caprolactame) (Ultramid B4 ; *BASF*) est réalisée à l'aide d'une extrudeuse à vis unique de 19 mm ($l/d=26$), possédant un taux de compression 3 :1. Un courant d'azote est maintenu à la trémie. Le polymère est fondu à 220°C dans la zone de fusion pour atteindre graduellement sa température maximale (260 °C) à la filière. La rotation de la vis est ajustée à 10 RPM et le toron est directement étiré à 2500 RPM. Le moteur à vitesse variable Fisher Dyna-Mix (modèle 143) *Fisher Scientific Co.* muni d'un rouleau pneumatique Sandboss (modèle 4000) *H.T. Mould Inc.* est utilisé pour étirer et enrouler le toron.

b) Recouvrement des fibres La solution de recouvrement est un mélange 2:1 de la solution de poly(éthylène dioxythiophène) (*Bayer AI 4071*) et d'une solution de 0.5% de polyvinylpyrrolidone de haute masse molaire (PVP K-120 ; *ISP Technologies Inc.*) solubilisée dans un mélange 80 :20 d'eau et d'isopropanol. La fibre continue enroulée sur un premier rouleau pneumatique et montée sur un roulement à aiguilles est entraînée à 20 cm/sec dans la solution conductrice à l'aide du moteur à vitesse variable se trouvant au haut du montage. La fibre enduite de la solution est séchée dans la chambre chauffante *Instrun* (model 3111) maintenue entre 100-110°C.

c) Matrice isolante. La matrice isolante est obtenue à partir du mélange de polyéthylène co-octène (Engage 8400) de *Dupont Dow Elastomers* et d'huile minérale légère 80-90 SUS (SC-13637) *Sargent-Welch*. Les quantités respectives d'Engage 8400 et d'huile sont de 60 et 40% volumique. Le mélange composite a été réalisé sur l'extrudeuse *Leistritz LSM 34 GL/GS* munie d'une vis double de 34mm dont la révolution est ajustée à 150 RPM. L'huile est introduite dans l'extrudeuse après la zone de fusion à l'aide d'une pompe

Masterflex (modèle 7550-60) *Cole Parmer*. Le débit d'huile est ajusté à 1,2 kg/h tandis que l'alimentation de la vis en Engage 8400 est de 1.8 kg/h sous un gradient décroissant de température passant de 150°C dans la zone de fusion à 70°C à la filière.

d) Préparation des mélanges. Les mélanges de fibres conductrices et de la matrice isolante sont faits dans un mélangeur interne de laboratoire de 60 cm³ (*Brabander*) muni de rotors de type *Roller*. Les proportions relatives des deux composants du mélange sont calculées sur une base volumique sachant que $\rho_{\text{matrice}} = 0.85 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{fibres}} \cong 1.1 \text{ g/cm}^3$. La matrice isolante est fondue à 135°C et agitée à 60 RPM puis les fibres conductrices sont ensuite introduites et l'agitation se poursuit encore 10 minutes. Le mélange final est récupéré sur un papier d'aluminium et refroidi à l'air libre. Pour les mélanges faibles en fibres (1, 1.5, 2%), la dispersion de celles-ci lors du mélange est plus difficile et le matériau récupéré doit être refondu et mélangé dans les mêmes conditions encore 10 minutes.

* Déterminé par immersion dans l'isopropanol (principe d'Archimède)

** densité du polycaprolactame (densité du recouvrement négligeable)

e) Moulage des mélanges. Les mélanges sont moulés par compression sur une presse chauffante *Dake* (modèle 44226) sous forme de blocs (1.5 x 3.3 x 0.9 cm³). La matrice est introduite dans le moule froid, le tout est inséré entre deux feuilles de teflon et placé entre 2 plaques métalliques. L'ensemble est introduit sur la presse et la température est ajustée entre 100-105°C. Lorsque la presse a atteint la chaleur désirée, la matrice est pressée 3 fois pour 2 minutes à 1.5 tonnes métriques permettant ainsi de chasser les bulles d'air dans le bloc. Tout en conservant la pression constante, la presse est refroidie à la température de la pièce pour ensuite démouler la pièce.

f) Préparation des échantillons. Trois échantillons de (0.7cm x 0.7cm x 0.9cm) sont prélevés sur la pièce déjà moulée afin de préparer les surfaces où seront posés les contacts métalliques pour les mesures de la résistance. L'échantillon est placé dans un microtome Supercut (modèle 2050) *Reichert-Jung* muni d'un système de refroidissement (LN20 ; *Leica*). Les surfaces des échantillons (0.7cm x 0.7cm) sont dénudées progressivement de 20 à 1 μ m à -140°C avec un couteau de tungstène ajusté à 4°. L'échantillon est ensuite retiré du microtome et laissé à l'air ambiant afin qu'il revienne à la température de la pièce. La deuxième surface est dénudée de la même manière afin d'avoir un échantillon dont l'épaisseur finale est de 0.8 cm.

ANNEXE 3 CALCULS

a) Détermination du poids de PEDT sur une fibre de 7,5 mm.

<u>Caractéristiques de la fibre nue</u>	<u>Caractéristiques de la fibre recouverte</u>
diamètre (d_1) : 50×10^{-6} m	diamètre (d_2) : 50.50×10^{-6} m
rayon (r_1) : 25×10^{-6} m	rayon (r_2) : 25.25×10^{-6} m
longueur (l) : 7.5×10^{-3} m	longueur (l) : 7.5×10^{-3} m

Détermination du volume du recouvrement conducteur

$$V_r = V_2 - V_1$$

$$V_2 = \pi * (r_2)^2 * l$$

$$V_1 = \pi * (r_1)^2 * l$$

V_1 = volume de la fibre nue

V_2 = volume de la fibre recouverte

V_r = volume du recouvrement sec

$$V_r = 3.0 \times 10^{-13} \text{ m}^3 = 3.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Le recouvrement étant composé d'un mélange 2 : 1 ; solution *Bayer* / PVP, on détermine que 2/3 du volume (V_r) calculé correspond au volume de la solution sèche de *Bayer* (V_B) contenant le PEDT :

$$V_B = 2/3 * V_r$$

$$V_B = 2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$$

La solution *Bayer* est elle-même composée de 0.8% en poids d'acide poly(styrène sulfonique) (PSS) et de 0.5% en poids de PEDT en suspension dans l'eau. On peut donc déterminer que 100% du poids de la matière sèche contient 38% de PEDT et 62% de PSS. Les densités du PSS, du PEDT et du recouvrement sec ont été fixés à 1 et de cette manière le poids de PEDT présent sur une fibre est déterminé de manière approximative selon :

$$V_{\text{PEDT}} = 0.38 * V_B$$

$$V_{\text{PEDT}} = M_{\text{PEDT}} \text{ (masse du PEDT)}$$

$$M_{\text{PEDT}} = 76 \times 10^{-9} \text{ g}$$

b) Détermination du poids de PEDT par gramme de matrice isolante

Le mélange conducteur contenant 2.5% en volume de fibres conductrices est constitué de 34.81g (M_{MI}) de matrice isolante représentant un volume de 40.95 cm³ (V_{MI}) et de 1.15 g de fibres recouvertes (M_{FR}) représentant un volume de 1.05 cm³ (V_{FR}). Le rapport suivant entre le volume de la fibre et le poids de PEDT :

$$V_1 (1.50 \times 10^{-5} \text{ cm}^3) \rightarrow 76 \times 10^{-9} \text{ g PEDT}$$

nous permet de déterminer à partir d'un volume de fibres connu combien de PEDT a été utilisé pour rendre le mélange conducteur :

$$V_{\text{FR}} (1.05 \text{ cm}^3) \rightarrow M_{\text{M}} \text{ (masse dans le mélange) g de PEDT}$$

$$M_{\text{M}} = 5.32 \text{ mg de PEDT}$$

Connaissant la quantité M_{MI} utilisée pour réaliser le mélange, on peut donc déterminer le rapport massique (R_M) en grammes de PEDT par gramme de matrice isolante selon :

$$R_M = M_M / M_{MI}$$

$$R_M = 153 \mu\text{g de PEDT} / \text{g de matrice isolante}$$

ANNEXE 4**FICHE TECHNIQUES DU PODUIT D'ESSAI****AI 4071 DE BAYER**

Inorganics Business Group
Marketing Inorganic Specialities / Technical Service

**Product Information**

09/95

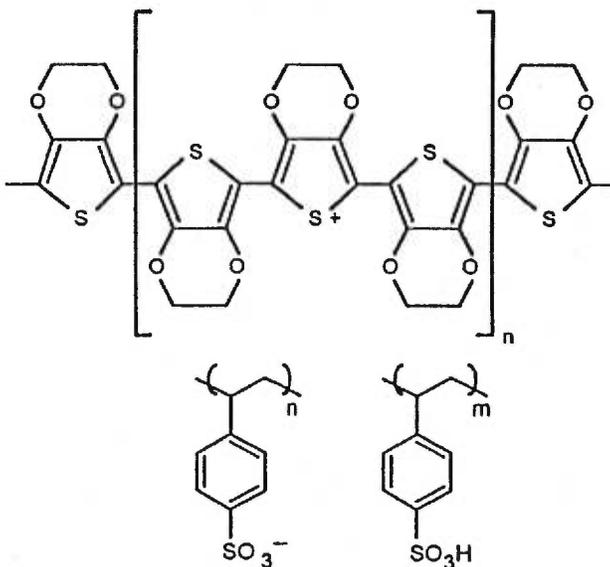
Replaces edition of: 04/95

Provisional Product Information Sheet**Trial Product AI 4071**

PEDT/PSS is an electrically conductive organic polymer which can be used from an aqueous solution to coat glass and plastics. The coatings have a slight blue tone and are transparent.

Chemical designation

Polyethylene dioxythiophene polystyrene sulphonate (PEDT/PSS)

Formula**1 Characteristic features and physical data**

Form	liquid
Colour	dark blue
Smell	odourless
Boiling temperature	approx. 100 °C
Density	approx. 1 g/cm ³ at 20 °C
Vapour pressure	23 mbar at 20 °C
pH value	1 - 2 at 20 °C
PEDT content	approx. 0.5 % by weight
PSS content	approx. 0.8 % by weight

Inorganics Business Group
Marketing Inorganic Specialities / Technical Service



Product Information

09/95

Trial Product AI 4071

- 2 -

2 Notes concerning the use of TP AI 4071

The primary field of application for the PEDT/PSS solution is the anti static coating of plastic and glass surfaces.

In order to achieve tenacious coatings on plastics, organic binders can be added to the PEDT/PSS solutions. Aqueous polyvinylidene chloride lattices, polymethyl methacrylate lattices, polyurethane emulsions, polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol, for example, are suitable in this context. The compatibility of the respective binder with PEDT/PSS must be checked in each individual case.

PEDT/PSS coating on plastics

see enclosure

PEDT/PSS coatings on glass

Strongly adhesive PEDT/PSS coatings on glass are achieved by adding 3-glycide oxypropyltrimethoxysilane (e. g. Dynasytan Glyma[®]) to the PEDT/PSS solution. Added quantities of 50 to 100 % by weight, referred to the PEDT/PSS solids, have proven suitable.

Guide formulation:

67.2 % PEDT/PSS AI 4071 ¹⁾
31.35 % Isopropanol
0.73 % Dynasytan Glyma ²⁾

The surface resistance of this coating is $10^3 - 10^5 \text{ Ohm}/\square$.

Higher conductivities (surface resistivity $< 10^3 \text{ } \Omega/\square$) can be achieved by the following process:

To 20 g PEDT/PSS solution are added with stirring 0,6 g glycerine or 0,6 g sorbit, 1,0 g N-methylpyrrolidone, 20 g isopropanole and 0.3 g epoxisilane. This mixture is coated on glassplates and dried at 20 °C to 50 °C. After the solvents are evaporated the glassplates are heated to 200 °C for 1 to 5 min.

2.1 Properties of PEDT/PSS

- Compatibility with organic solvents

Aqueous PEDT/PSS solutions are only miscible to a limited extent with water-miscible solvents, such as acetone, methanol, ethanol, isopropanol, N,N-dimethylacetamide, DMSO, N-methylpyrrolidone

PEDT displays markedly better properties in comparison with other organic conductors, such as polypyrrole or polyaniline [1].

- Greater transmission in visible light with comparable conductivity = transparent, colourless to blue-toned coatings (see Fig. 1)
- Minimum surface resistances of approx. 100 Ohm/ \square can be achieved, depending on the manufacturing conditions.
- Better hydrolytic stability (see Fig. 2)
- Good light and temperature stability, even in air (see Fig. 3)
- Virtually 100 % absorption in the 900 - 2000 nm range (see Fig. 4)
- No absorption maximum in visible light up to 800 nm

Product Information

09/95

Trial Product AI 4071

- 3 -

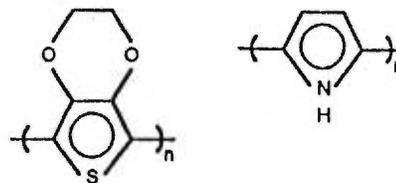
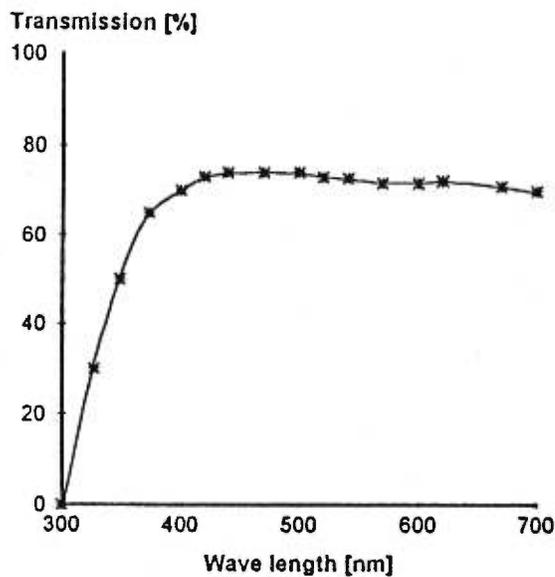


Fig. 1: Transmission spectrum of a polycarbonate film coated with PEDT/PSS-in visible light

Polycarbonate film, coated with PEDT/PSS (left) polypyrrol (right)

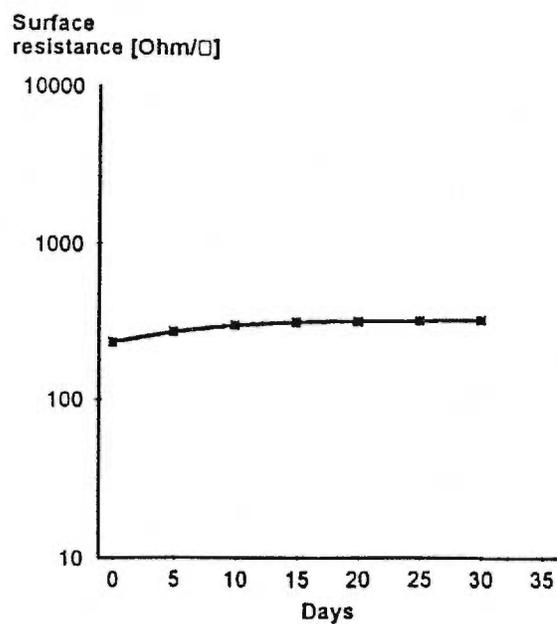


Fig. 2: Change in the surface resistance of a polycarbonate film coated with AI 4071 during ageing (50 °C/80 % relative humidity)

Product Information

09/95

Trial Product AI 4071

- 4 -

Surface
resistance [kOhm/□]

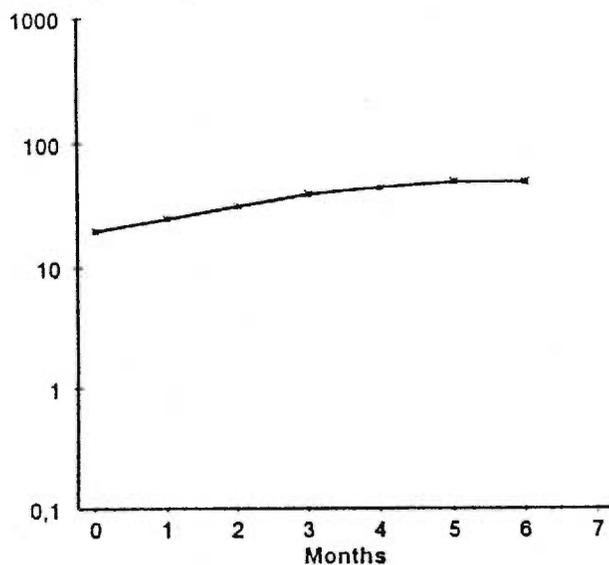


Fig. 3: Change in the surface resistance of a polycarbonate film coated with AI 4071 during ageing in daylight behind glass

2.2 Fields of application for PEDT/PSS

2.2.1 Anti static coatings for glass and plastics [2]

PEDT/PSS can be used to produce anti static coatings for plastics, particularly on films (e. g. packaging films, view foils), glass (e. g. cathode ray tubes) and Makrolon components, such as windscreens or headlight lenses.

The PEDT/PSS solution can be applied using conventional coating technologies, such as brushing, spin-coating, printing processes such as rotogravure, spraying and roller-application methods.

2.2.2 PEDT/PSS as an IR absorber

As a coating, PEDT/PSS has no absorption maximum in the visible light range up to 800 nm, but displays pronounced absorption in the 900 to 200 nm range (see Fig. 4), thus allowing the manufacture of IR-absorbing coatings, such as heat insulating panels, building glass and greenhouse films.

Product Information

09/95

Trial Product AI 4071

- 5 -

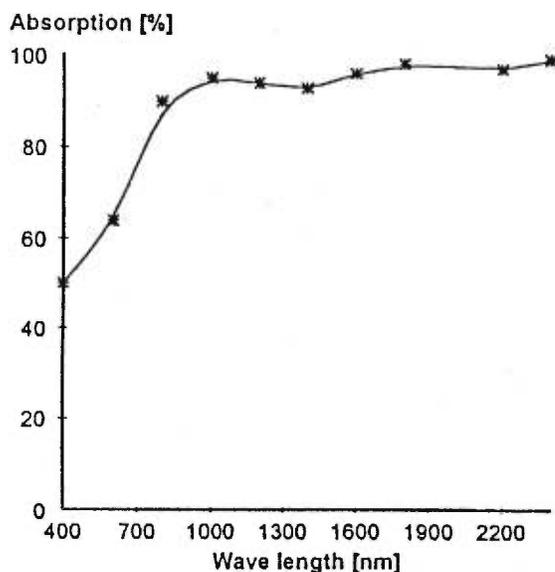


Fig. 4: Absorption spectrum of a polycarbonate film coated with PEDT/PSS in the near IR range

2.2.3 Electrochemistry

In conductive condition, PEDT/PSS coatings are transparent with a light blue tone. These films turn dark blue as a result of electrochemical reduction[3].

3 Literature citations concerning PEDT

Chemtech August 1994, 61

"The authors of this work say that this (PEDT) is the most electrically stable polymer they have ever seen, with no change in film conductivity at 110 °C in air."

EP 615 257, Philips

"The temperature stability of PEDT is many times better than that of other known conductive polymers."

J. of Electroanal. Chem. **369** (1994) 91

"A band gap of 1.6 eV (for PEDT) was calculated. This is one of the narrowest band gaps ever measured in a thiophene system."

Polymer **35** (1994) 1347

"The stability of doped PEDT outperforms all earlier results on polymer stability in our laboratory, and demonstrates that conductive polymers stable in air are now available."

RÉFÉRENCES

- (1) Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., and Heeger A.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 578.
- (2) Stafström S., Brédas J.L., J. Mol. Struct., 188 (1989) 393.
- (3) Diaz A.F., Nguyen M.T., Leclerc M., Electronically Conducting Soluble Polymers, Methods and Applications, Rubinstein I., Ed., Marcel Dekker, New York (1995) 555.
- (4) Schopf G., Kößmehl G., Advances in Polymer Science, Polythiophene-Electrically Conductive Polymers, Springer, 129 (1994) 113.
- (5) Nowak M.J., Rughooputh S.D.D.V., Hotta S., Heeger A.J., Macromolecules, 20 (1987) 965.
- (6) Reynolds J.R., Ruiz J.P., Wang F., Jolly C.A., J. Electroanal. Chem., 218 (1987)107.
- (7) Sato M., Tanaka S., Kaeriyama K., Synth. Met., 18 (1987) 229.
- (8) Roux C., Leclerc M., Macromolecules, 25 (1992) 2141.
- (9) Sato M., Tanaka S., kaeriyama K., J. Chem Soc., Chem. Commun., (1986) 873.
- (10) Jen K.Y., Miller G.G., Elsenbaumer R.L., J. Chem Soc., Chem. Commun., (1986) 1346.
- (11) Yoshino K., Nakajima S., Onada M., Sugimoto R., Synth. Met., 28 (1989) 349.
- (12) Inganäs O., Salaneck W.R., Osterholm J., Laakso J., Synth. Met., 22 (1988) 395.
- (13) Leclerc M., Diaz F.M., Wegner G., Makromol. Chem., 190 (1989) 3105.
- (14) Tourillon G., Garnier F., J. Phys. Chem., 87 (1983) 2289.
- (15) Hotta S., Rughooputh S.D.D.V., Heeger A.J., Wudl F., Macromolecules, 20 (1987) 212.

- (16) Thémans B., Salaneck W.R., Brédas J.L., Synth. Met., 28 (1989) C377.
- (17) Leclerc M., Fréchette M., Bergeron J.Y., Ranger M., Levesques I., Faïd K., Macromol. Chem. Phys., 197 (1996) 2077.
- (18) Roux C., Leclerc M., Macromolecules, 25 (1992) 2141.
- (19) Robitaille L., Leclerc M., Macromolecules, 27 (1994) 1847.
- (20) Faïd K., Fréchette M., Ranger M., Maserolle L., Levesques I., Leclerc M., Chen T.A., Rieke R.D., Chem. Mater., 7 (1995) 1390.
- (21) Chang A.C., Blankespoor R.L., Miller L.L., J. Electroanal. Chem., 236 (1987) 239.
- (22) Feldhues M., Kampf G., Litterer H., Mecklenburg T., Synth. Met., 28 (1989) C487.
- (23) Daoust G., Leclerc M., Macromolecules, 24 (1991) 455.
- (24) Leclerc M., Daoust G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 273.
- (25) Cloutier R., Leclerc M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991) 1194.
- (26) Heywang G., Jonas F., Adv. Mater., 4 (1992) 116.
- (27) Feldhues M., Mecklenburg T., Wegener P., Kampf G., Synth. Met., 28 (1989) C487.
- (28) Faïd K., Cloutier R., Leclerc M., Macromolecules, 23 (1993) 2501.
- (29) Jonas F., Heywang G., Schmidtberg W., Heinze J., Dietrich M., U.S. Patent, No. 4,987,042, (1991).
- (30) Inganäs O., Trends in Polym. Sci., 2 (1994) 189.
- (31) Hanna R., Leclerc M., Chem. Mater., 8 (1996) 1512.
- (32) Patil A.O., Ikenoue Y., Basescu N., Colaneri N., Chen J., Wudl F., Heeger A.J., Synth. Met., 20 (1987) 151.
- (33) Han C.C., Eisenbaumer R.L., Synth. Met., 30 (1989) 123.
- (34) Sugimoto R., Takeda S., Gu H.B., Yoshino K., Chem. Express, 1 (1986) 635.
- (35) Hernandez R., Diaz A.F., Waltman R.J., Bargon J., J. Phys. Chem., 88 (1984) 3333.

- (36) Cunningham D.D., Laguren-Davidson L., Mark H.B. Jr., Pham C.V., Zimmer H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 1021.
- (37) Berlin A., Pagani G.A., Sannicolo F., J. Chem. Comm., Chem. Commun., (1986)1663.
- (38) Kagan J., Arora S.K., Heterocycles, 20 (1983) 1937.
- (39) Roncali J., Chem. Rev., 92 (1992) 711.
- (40) Tourillon G., Garnier F, J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 173.
- (41) Downward A.J., Pletcher D., J. Electroanal. Chem., 206 (1986) 147.
- (42) Delabouglise D., Garreau R., Lemaire M., Roncali J., New J. Chem., 12 (1988) 155.
- (43) Marque P., Roncali G., Garnier F., J. Electroanal. Chem., 218 (1987)107.
- (44) Sun Z.W., Frank A.J., J. Chem Phys., 6, 94 (1991) 4600.
- (45) Nguyen M.T., Leclerc M., Diaz A.F., Trends in Polym. Sci., 3 (1995) 186.
- (46) Barbarella G., Zambianchi M., Tetrahedron, 50, 38 (1994) 11249.
- (47) Ikenoue Y., Chiang J., Patil A.O., Wudl F. et Heeger A.J., J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2983.
- (48) Ikenoue Y., Uotani N., Patil A.O., Wudl F., Heeger A.J., Synth. Met., 30 (1989) 305.
- (49) Chen S.A., Hua M.Y., Macromolecules., 26 (1993) 7108.
- (50) Havinga E.E., Van Horssen L.W., Hoeve W., Meijer E.W., Polym. Bull., 18 (1987) 277.
- (51) Patil A.O., Ikenoue Y., Wudl F., Heeger A.J., J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1858.
- (52) Katsure T, Kamal M.R., Utracki L.A., Advance in Polymer Technology, 5, 3, (1984) 193.
- (53) Katsura T., Kamal M.R., Utracki L.A., Polymer Composites, 6, 4 (1985) 282.

- (54) Yoshino K., Yin X.H., Kawai T., Hamaguchi A., Araki H., Sugimoto R., Uchikawa N., Asanuma T., Kawahigashi M. and Kato H., IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 3, 3 (1996) 331.
- (55) Dutta A.L., Singh R.P., J. of Vinyl Tech., 14, 1 (1992) 33.
- (56) Dutta A.L., Singh R.P., J. of Vinyl Tech., 14, 2 (1992) 93.
- (57) Kortschot M.T., Woodhams R.T., Polymer Composites, 6, 4 (1985) 296.
- (58) Brattacharya S.K., Metal filled polymers - Properties and applications, Marcel Dekker inc., NY (1986) 165.
- (59) Scottheim Handbook of conducting polymers, Marcel Dekker inc., N.Y., 1 (1986) 205,504.
- (60) Vasselle J.B., Plastiques Modernes et Elastomères, septembre (1996) 37.
- (61) Dietrich M., Heinze J., Heywang G., Jonas F., J. Electroanal. Chem., 369 (1994) 87.
- (62) Jonas F., Schrader L., Synth. Met., 41-43 (1991) 831.
- (63) Buckley L.J., Eashoo M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 413 (1996) 553.
- (64) Yigit S., Hacaloglu J., Ural A., Toppare L., Synth. Met., 79 (1996) 11.
- (65) Gregory R.V., Kimbrell W.C., Kuhn H.H., Synth. Met., 28 (1989) C823.
- (66) Attias A.J., Faverolle F., Ancelle J., Bloch B. ; Compte rendus des 8^e Journées Nationales sur les Composites, Palaiseau, France (1992) 185.
- (67) Yin H., Kobayashi K.K., Yoshino K., Yamamoto H., Watanuki T., Isa I., Synth. Met., 69 (1995) 367.
- (68) Byun S.W, Im S.S., Synth. Metals, 69 (1995) 219.
- (69) Roncali J., Garnier F., J. Chem Soc., Chem. Commun., (1986) 783.
- (70) Chen S.A., Hua M.Y., Macromolecules., 29 (1996) 4919.
- (71) Faïd K., Leclerc M. ; J.Chem. Soc., Chem. Commun. (1996) 2761.
- (72) Zotti G., Gallazzi M.C., Zerbi G., Meille S.V., Synth. Met., 73 (1995) 217.
- (73) Ikenoue Y., Saida Y., Kira M., Tomozawa H., Yashima H., Kobayashi M., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 1694.

- (74) Souto Maior M.R., Hinkelmann K., Eckert H. et Wuld F., Macromolecules, 23 (1990) 1268.
- (75) Blythe A.R., Polym. Test., 4 (1984) 195.
- (76) Test ASTM D257.
- (77) Arroyo-Villan M.I., Diaz-Quijada A.G., Abdou M.S.A., Holdcroft S., Macromolecules, 28 (1995) 975.
- (78) Diaz-Quijada G.A., Pinto B.M., Holdcroft S., Macromolecules, 29, 16 (1996) 5416.
- (79) Yamamoto T., Sanechika K., Yamamoto A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 1503.
- (80) Barbarella G., Zambianchi M., Di Toro R., Colonna M. Jr., Iarossi D., Goldini F., Bongini A., J. Org. Chem., 61 (1996) 8285.
- (81) Zinger B., Mann K.R., Hill M.G., Miller L.L., Chem. Mater., 4 (1992) 1113.
- (82) Dietrich M. et Heinze J., Synth. Met., 41-43 (1991) 503.
- (83) Souto-Maior R., Wudl F., Synth. Met., 28 (1989) C281.
- (84) Tanaka S., Masa-Aki S., Kyoji K., Synth. Met., 25 (1988) 277.
- (85) Jen K.Y., Eckhardt H., Jow T.R., Shacklette L.W., Eisenbaumer R.L., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 215.
- (86) Roux C., Bergeron J.Y., Leclerc M., Makromol. Chem., 194 (1993) 869.
- (87) Lévesque I., Leclerc M., Chem. Mater., 8 (1996) 2843.
- (88) McCullough R.D., Ewbank P.C., Loewe R.S., J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 633.
- (89) Ping X., Ping G., Beaudoin J.J., J. of Materials Science, 31 (1996) 4093.
- (90) Milewski J.V., Plastic Compounding, 1, 1 (1978).