

EFFETS DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DU POLYACÉTYLÈNE DOPÉ

MARC J. M. ABADIE,¹ ABDELBKI DJEBAILI,¹ MICHEL CADENE²
et MICHEL ROLLAND²

¹Laboratoire d'Etude des Matériaux Polymères, LEMP/MAO, Service 102 et ²Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier, France

(Reçu le 31 mars 1987)

Résumé—Dans le but d'optimiser la conductivité électrique du polyacétylène dopé (I_2 gazeux) nous avons étudié l'influence de différents paramètres relatifs à la synthèse du polymère, en particulier température et temps de vieillissement de la solution catalytique, concentration de cette dernière, pression du monomère.

INTRODUCTION

Depuis une quinzaine d'années le polyacétylène n'a cessé de susciter l'intérêt des scientifiques [1]. C'est Natta [2] qui le premier réalisa sa synthèse sous forme de poudre noire grâce à l'utilisation de catalyseur Ziegler-Natta en phase homogène. En 1971, Ikeda *et al.* [3] obtiennent le polyacétylène sous forme de film solide, d'aspect métallique, en utilisant la même catalyse en phase homogène $\text{AlEt}_3/\text{Ti(OBu)}_4$ mais à concentration plus élevée que celle utilisée par Natta. Par la suite, Mac Diarmid *et al.* [4, 5] montrent que la formation de complexes polyacétylène/dopants par des espèces chimiques électrodonneurs (P) ou électro-accepteurs (N) accroît de plusieurs ordres de grandeur les propriétés de conduction électronique du matériau; la conductivité du polyacétylène passe de l'état isolant à celui de semi conducteur avant d'atteindre un état très voisin de l'état métallique (10^{-9} à $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

De nombreuses mesures physiques, en particulier les propriétés électriques [6] et optiques [7] du polyacétylène (PA) dopé ont été réalisées.

Toutefois, les échantillons étudiés étaient dans la quasi totalité des cas obtenus dans les conditions standards définis par les études de Ikeda, Shirakawa et Ito [3, 8].

Une étude cinétique [9] et morphologique [10] préalable, effectuée au Laboratoire, sur la synthèse de films de PA nous a conduit à étudier la complexation et par suite la conductivité électrique des différentes morphologies obtenues.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

(1) Techniques expérimentales

(a) *Synthèse*—La synthèse de films de PA a été réalisée suivant la technique de Ikeda Shirakawa et Ito [3, 8] en utilisant le système amorceur $\text{Ti(OBu)}_4/\text{AlEt}_3$ en solution dans le toluène. Sauf indication contraire, la concentration en $\text{Ti(OBu)}_4 = 0.1 \text{ mole/dm}^3$ et la pression d'acétylène $P_{\text{AC}} = 610 \text{ mm Hg}$. Dans le but d'optimiser la conductivité

électrique du matériau nous avons étudié l'influence des paramètres suivants:

- temps de vieillissement du système catalytique: $t_v = 1$ à 960 min;
- température de vieillissement: $T_v^\circ = -78$ à 75°C ;
- température de polymérisation: $T_p^\circ = -78$ à 50°C ;
- concentration en catalyseur: $\text{Ti(OBu)}_4 = 3 \times 10^{-3}$ à 1 mol/dm³;
- rapport molaire cocatalyseur/catalyseur: $\text{Al/Ti} = 2$ et 4;
- pression du monomère: $P_{\text{AC}} = 610$ et 120 mm Hg.

L'essentiel des films de PA ont été synthétisés sur la surface horizontale de la solution catalytique. Seuls ceux destinés à l'étude de l'influence de l'épaisseur du film sur les propriétés conductrices ont été réalisés sur paroi verticale préalablement mouillée par la solution catalytique.

(b) *Dopage*—Tous les dopages ont été effectués en phase vapeur avec l'iode à la température ambiante et jusqu'à saturation du polymère (~20% par unité de carbone CH $I_{0.2}$). Le taux de dopage a été déterminé par augmentation de poids de l'échantillon.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

(a) *Effet du temps de vieillissement et de la pression*

Les résultats sont rassemblés Fig. 1 pour deux pressions en monomère: $P_{\text{AC}} = 610$ et 120 mmHg. Dans les deux cas la conductivité passe par un maximum sensiblement voisin de $600 (\Omega \text{cm})^{-1}$. Ce maximum est atteint pour des temps de vieillissement de l'ordre de 100 min. Notons toutefois que ce maximum est atteint pour un temps légèrement inférieur lorsque l'on opère à forte pression.

On remarque que ces temps sont supérieurs à ceux qui correspondent à la vitesse maximale de polymérisation dans les conditions analogues— $t_v = 45 \text{ min}$ [9]—l'augmentation de la conductivité peut être attribuée à l'évolution correspondante de la densité Tableau 1. Le matériau produit après de long temps de vieillissement— $t_v > 300 \text{ min}$ —voit sa conductivité électrique décroître: ceci peut être attribué à la diminution de la densité en centre actif [11] conduisant à la synthèse d'un PA peu critallin et faiblement structuré.

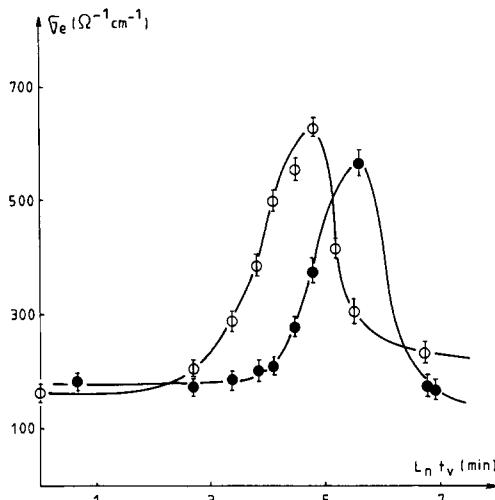


Fig. 1. Variation de la conductivité électrique en fonction du temps de vieillissement de la solution catalytique:
 ○ $P_{AC} = 610 \text{ mmHg}$; ● $P_{AC} = 120 \text{ mmHg}$.

(b) Température de vieillissement

On observe sur la Fig. 2 que pour des températures de vieillissement inférieures ou égales à 0°C , le film obtenu est un médiocre conducteur alors que pour $T_v^\circ > 10^\circ\text{C}$, les conductivités obtenus atteignent un maximum de $400 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ indépendant de T_v° . Aux basses températures, la réaction entre catalyseur et cocatalyseur est fortement inhibée, générant une faible densité de centres actifs. Cette réaction exothermique est maximale dès que la température est voisine de 20°C .

(c) Température de polymérisation

L'effet sur la conductivité est donnée par la Fig. 3. Sur le Tableau 2, nous avons reporté l'évolution correspondante de la masse volumique ainsi que la composition isomérique du PA.

La forte décroissance de la conductivité électrique lorsque la température de synthèse augmente semble contraire à l'évolution de la masse volumique du matériau. En fait l'effet largement dominant sur les phénomènes de conduction proviennent essentiellement de la composition isomérique du matériau [12]. Il est bien connu que l'isomérisation *cis/trans* peut être obtenue soit par dopage, soit thermiquement, mais que ce dernier processus engendre la création de nombreux défauts au sein du polymère. Ainsi pour $T_p^\circ = 50^\circ\text{C}$ le matériau obtenu et constitué de courtes séquences de configuration *cis* (26% *cis*) et *trans* (74% *trans*) séparées par des défauts qui limitent la conductivité après dopage.

Tableau 2. Variation de la masse volumique et de la composition isomérique du PA en fonction de la température de polymérisation

$T_p^\circ (\text{ }^\circ\text{C})$	-78	-40	0	20	50
$\rho (\text{g/cm}^3)$	0,36	0,44		0,91	1,04
% CIS	88	68	58	44	26

Conditions expérimentales: $t_c = 45 \text{ min}$; $T_v = 20^\circ\text{C}$; $\text{Ti(OBu)}_4 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $\text{Al/Ti} = 4$; $P_{AC} = 610 \text{ mmHg}$.

(d) Concentration en catalyseur

Les résultats sont donnés Fig. 4. On observe une augmentation de la conductivité ($800 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$) jusqu'à une concentration de $0,4 \text{ mol/dm}^3$, puis une saturation. Le Tableau 3 donne l'évolution corre-

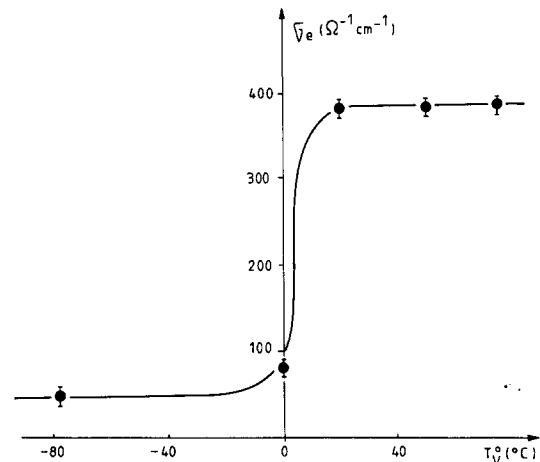


Fig. 2. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de vieillissement de la solution catalytique.

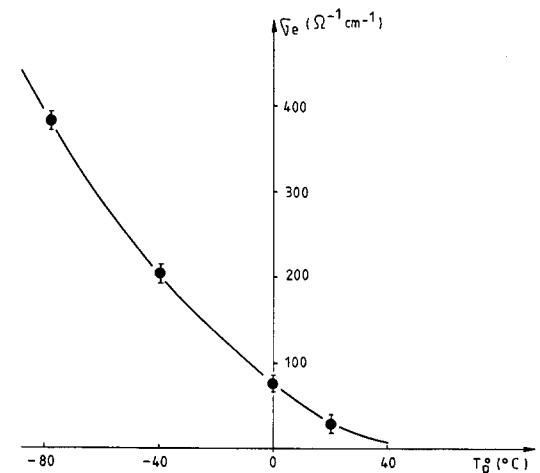


Fig. 3. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de polymérisation de l'acétylène.

Tableau 1. Variation de la masse volumique du PA en fonction du temps de vieillissement

$t_c \text{ (min)}$	1	30	45	60	90	120	180	240	860
$\rho (\text{g/cm}^3)$	0,20	0,32	0,36	0,34	0,37	0,41	0,43	0,41	0,45

Conditions expérimentales: $\text{Ti(OBu)}_4 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $T_v = 20^\circ\text{C}$; $T_p^\circ = -78^\circ\text{C}$; $\text{Al/Ti} = 4$; $P_{AC} = 610 \text{ mmHg}$.

Tableau 3. Variation de la masse volumique du PA en fonction de la concentration en catalyseur (amorceur)

Ti(OBu) ₄ (mol/dm ³)	6,10 ⁻³	2,10 ⁻²	10 ⁻¹	0,3	0,4	1
ρ (g/cm ³)	0,05	0,25	0,36	0,57	0,53	0,68

Conditions expérimentales: $t_c = 45$ min; $T_c^\circ = 20^\circ\text{C}$; $T_p^\circ = -78^\circ\text{C}$; Al/Ti = 4; $P_{\text{AC}} = 610$ mmHg.

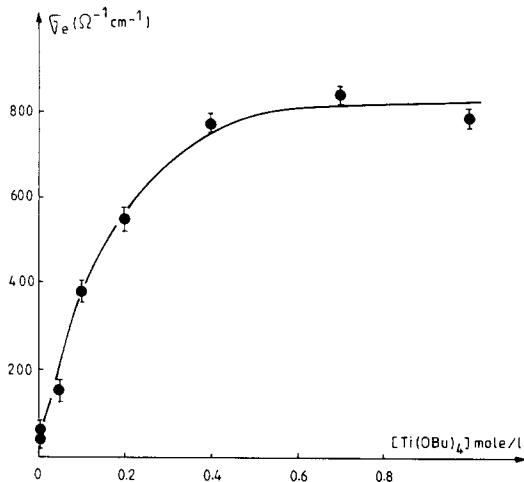


Fig. 4. Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration du catalyseur.

Tableau 4. Variation de la masse volumique et de la conductivité en fonction du rapport molaire Al/Ti

Al/Ti	2	4
ρ (g/cm ³)	0,21	0,36
σ (Ωcm^{-1})	119 ± 15	384 ± 51

Conditions expérimentales: $t_c = 45$ min; $T_c^\circ = 20^\circ\text{C}$; $T_p^\circ = -78^\circ\text{C}$; Ti(OBu)₄ = 0,1 mol/dm³; $P_{\text{AC}} = 610$ mmHg.

spondante de la masse volumique du matériau. L'augmentation de la conductivité est liée à celle de la masse volumique.

(e) Rapport molaire

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4. L'optimum de conductivité est obtenu pour Al/Ti = 4. Notons que pour les rapports 7 et 10, le PA obtenu se présente sous la forme de film cassant et de poudre.

(f) Effet de l'épaisseur du film

Afin de faciliter la synthèse du film de faible épaisseur (inférieure à 10 μm), nous avons réalisé la polymérisation sur paroi verticale du réacteur préalablement mouillée par la solution catalytique. Les résultats sont reportés dans le Tableau 5. On note deux domaines de conductivité suivant que l'épaisseur est supérieure ou inférieure à 2 μm . Cette différence peut être attribuée à la taille des fibrilles et en particulier à leur longueur, les films de faible

Tableau 5. Variation de la conductivité électrique en fonction de l'épaisseur du PA

Echantillon N°	e μm	σ (Ωcm^{-1})
374	1	98
378	3,2	529
377	6,5	637
376	15,7	545
381	20,8	577
379	60,0	521
380	66,0	547

Conditions expérimentales: PA synthétisé sur paroi verticale de verre; $t_c = 45$ min; $T_c^\circ = 20^\circ\text{C}$; $T_p^\circ = -78^\circ\text{C}$; Ti(OBu)₄ = 0,1 mol/dm³; Al/Ti = 4; $P_{\text{AC}} = 610$ mmHg.

épaisseur étant constitués de fines fibrilles dont la croissance a été interrompue.

On remarque par ailleurs que les conductivités obtenues ($559 \pm 58 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sont 40% supérieures à celles mesurées pour des films synthétisés en surface. Cet effet est dû à la densité supérieure des films réalisés sur paroi.

CONCLUSION

Cette étude permet de proposer les conditions de synthèse de films de PA donnant, après dopage, une conductivité maximale:

$t_c = 120$ min; $T_c^\circ > 20^\circ\text{C}$; $T_p^\circ = -78^\circ\text{C}$
Ti(OBu)₄ = 0,4 mol/dm³ et Al/Ti = 4.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. W. Chien. *Polyacetylene Chemistry, Physics and Material Science*. Academic Press, New York (1984).
2. G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini. *Atti-Accad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Mat. Nat.* **25**, 2 (1958).
3. H. Shirakawa et S. Ikeda. *Polym. J.* **2**, 231 (1971).
4. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau et A. G. Mac Diarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578 (1977).
6. Ref. 1, p. 335.
7. Ref. 1, p. 205.
8. T. Ito, H. Shirakawa et S. Ikeda. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn* **12**, 11 (1974).
9. M. J. M. Abadie et S. M. Boukli-Hacene. *Eur. Polym. J.* Submitted (1987).
10. M. J. M. Abadie, S. M. Boukli-Hacene, M. Cadene et M. Rolland. *Polymer* **27**, 2003 (1986).
11. Ref. 1, pp. 60, 71.
12. Ref. 1, pp. 151, 160.

Abstract—In order to optimize the electrical conductivity of iodine doped polyacetylene, we studied the effects of various parameters such as temperature and ageing time of catalyst solution, catalyst concentration and acetylene pressure.