

N° d'ordre : 2154

50376
1997
469

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie organique et macromoléculaire

par

Didier LABOUCHE

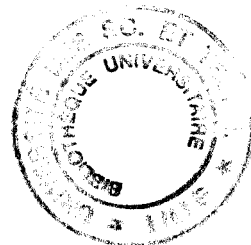
**ETUDE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR A
BASE DE POLYPYRROLE POUR UN ALLIAGE DE POLYMERES**

APPLICATION A L'ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE

Soutenu le 8 Décembre 1997 devant la commission d'examen

MM. J.M. LEROY
J.P. BRICOUT
T. MORIARITY
J.M. LEFEBVRE
X. COQUERET
M. TRAISNEL

Président
Rapporteur
Rapporteur
Membre
Membre
Membre



A ma fille, Sylvine

*Il faut avoir un sens aigü de sa propre fragilité
pour conserver la faculté de s'émerveiller*

Pierre Lentz

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre 1</u> COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALLIAGE [PPO/PA] NORYL GTX934	4
I. ANALYSES XPS DE L'ALLIAGE	6
1. Discussion sur l'allure des spectres	6
2. Détermination de la composition en surface et à coeur de l'alliage	10
II. ANALYSES INFRAROUGE	11
III. ENERGIE DE SURFACE γ_s	15
<u>Chapitre 2</u> SYNTHÈSE PAR VOIE CHIMIQUE DU POLYPYRROLE CONDUCTEUR	17
I. GENERALITES	17
II. ANALYSE INFRAROUGE DU PYRROLE	18
1. Instrument utilisé	18
2. Résultats relatifs au spectre infrarouge	18
III. LES POLYMERES DU PYRROLE - LE POLYPYRROLE CONDUCTEUR	19
<u>Chapitre 3</u> APPROCHES THEORIQUES DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DU POLYPYRROLE	23
I. CONDUCTION LIEE A LA FORMATION DE POLARONS ET BIPOLARONS	24
II. MISE EN CAUSE DE L'EXISTENCE DES BIPOLARONS	28
III. MECANISME DE TRANSPORT DES CHARGES	30

<u>Chapitre 4</u>	ETUDE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE A BASE DE POLYPYRROLE POUR UN ALLIAGE PPO/PA	32
I.	FORMATION DE POLYPYRROLE A LA SURFACE DE L'ALLIAGE PPO/PA - APPROCHE DE LA FAISABILITE	32
1.	Procédés de traitement de surface utilisés	32
2.	Les matières utilisées	34
3.	La méthode de mesure de la conductivité de surface σ_s	35
4.	Approche de la faisabilité d'un traitement de surface conducteur	36
II.	INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA CONDUCTIVITE	42
1.	Influence de la nature du solvant de la solution de Pyrrole	42
2.	Influence de la composition du mélange solvants de la solution oxydante	52
3.	Influence des concentrations en Pyrrole et $FeCl_3$ et des temps d'immersion	54
<u>Chapitre 5</u>	CARACTERISATION DU POLYPYRROLE FORME INTERPRETATION DES DIFFERENCES DE CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Fe^{3+}	69
I.	ANALYSE DE SURFACE PAR ATR	69
II.	ANALYSES DES PROFILS DE DIFFUSION DU FER ET DU CHLORE	78
III.	ANALYSE PAR RMN DU ^{13}C DES ECHANTILLONS PPY1 ET PPY2	88
IV.	ANALYSE DES TRAITEMENTS CONDUCTEURS PAR RPE	89
V.	CARACTERISATION DU POLYPYRROLE FORME-CONCLUSION	94
<u>Chapitre 6</u>	PERENNITE DES SOLUTIONS DE TRAITEMENT DE SURFACE	96
I.	EXPERIENCES DE DURABILITE DES SOLUTIONS DE TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR	96
II.	RECHERCHE D'AMELIORATION DE LA PERENNITE DU TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR	107

**Chapitre 7 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE
CONDUCTEUR**

I. INTRODUCTION A L'ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE	113
II. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE EN FONCTION DU pH	115
III. COURBES INTENSITE-POTENTIEL	117
1. Courbes en milieu NaCl3% de pH 6 et en milieu NaCl3% de pH 10	118
2. Bain de peinture cataphorétique	118
IV. ANALYSES PAR IMPEDANCEMETRIE	120
1. Diagramme d'impédance pour $V_i=0$ Volt - $t_i=24$ H	121
2. Diagrammes d'impédance pour V_i variable - $t_i=0$ h	122
3. Diagrammes d'impédance pour $V_i=-2$ V - t_i variable	124
CONCLUSION	126
BIBLIOGRAPHIE	130

INTRODUCTION

L'utilisation des alliages de polymères dans de nombreux secteurs de l'industrie a connu une forte croissance depuis une vingtaine d'années. C'est par exemple le cas de l'industrie automobile. Parmi les raisons initiales qui ont conduit à favoriser l'utilisation de ce type de matériaux, telles que la légèreté et la facilité de mise en forme, le caractère « isolant électrique » était une propriété généralement retenue. La possibilité de rendre les alliages de polymères conducteurs de l'électricité est à présent de plus en plus recherchée pour différentes raisons. A titre d'exemples, il faut citer :

- * La mise en peinture par voie électrostatique des pièces en matière plastique
- * La possibilité de déposer des métaux par voie électrolytique
- * La protection anti-électromagnétique
- * L'écoulement des charges électriques (Sécurité)

Des procédés existent depuis de nombreuses années qui permettent d'obtenir des alliages de polymères ayant une conductivité électrique satisfaisante. Ils peuvent consister par exemple à "charger" l'alliage avec du carbone ou certains métaux (sous forme de tissus ou de poudre). On peut également revêtir ces matériaux d'une peinture conductrice, par exemple à base de résines polyester mélamine ou époxy polyamide. Ces peintures contiennent généralement des charges telles que le carbone, les micas traités ou le dioxyde de titane traité à l'oxyde d'antimoine.

Ces procédés induisent cependant de sérieux inconvénients parmi lesquels :

- * Des problèmes d'aspect
- * Des propriétés mécaniques altérées
- * Des problèmes d'émission de solvants organiques (cas des peintures conductrices)
- * Une augmentation de la masse volumique du matériau

Plus récemment, de nouveaux polymères -les Polymères Conducteurs Intrinsèques- (PCI) ont vu le jour. Ils peuvent avoir des propriétés électriques remarquables.

C'est notamment le cas du POLYPYRROLE (Ppy) qui peut être synthétisé par voie électrochimique ou par voie chimique. Certains chercheurs ont d'ores et déjà tenté de déposer par voie chimique un film de Ppy à la surface de divers substrats {1}. A notre connaissance, aucun travail n'a encore été réalisé sur la mise au point d'un traitement de surface à base de PCI destiné à rendre conducteurs les alliages de polymères utilisés pour la production en grande série de pièces de carrosserie automobile.

Nous avons donc choisi d'étudier un traitement de surface à deux étapes pour un alliage Polyoxyphénylène-Polyamide (PPO/PA), qui consiste à imprégner en un premier temps le substrat d'une solution de Pyrrole celui-ci étant ensuite polymérisé par une solution aqueuse de chlorure ferrique pour former au voisinage de la surface du Ppy conducteur.

Après avoir déterminé les principales propriétés de surface de l'alliage, une présentation est faite des principaux concepts ayant trait au processus de polymérisation oxydante du Pyrrole et à l'apparition de charges localisées conférant les propriétés de conduction électrique au Polypyrrole.

Une fois vérifiée la faisabilité du traitement de surface, l'étude de l'influence de différents facteurs sur la conductivité de surface des échantillons d'alliage traités est menée. En particulier, la nature des solvants du Pyrrole et de la solution oxydante, la concentration en espèces actives et les temps de contact entre le substrat et les deux solutions du traitement sont considérés. L'étude permet de définir les conditions pour l'obtention d'une conductivité de surface maximale.

L'évolution du Ppy formé à la surface des échantillons d'alliage en fonction de la conductivité obtenue est ensuite étudiée. Les analyses infrarouge de la surface effectuées par ATR (réflectance totale atténuée) permettent d'observer l'apparition de bandes de vibration spécifiques au Ppy conducteur et la disparition concomitante des bandes propres à l'alliage PPO/PA.

La détermination des concentrations de spins faite à l'aide de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet ensuite d'identifier la nature des porteurs de charges présents sur les chaînes de Ppy.

La pérennité du traitement de surface suppose que les solutions de Pyrrole et de chlorure ferrique restent stables au fur et à mesure de l'immersion des échantillons à traiter.

Nous mettons en évidence le fait que les conditions de séchage, après l'imprégnation de Pyrrole, et d'agitation des solutions peuvent affecter l'efficacité du traitement.

En particulier, la solution oxydante peut être altérée par la solubilisation probable d'oligomères du Pyrrole. Ceci nous conduit à proposer une solution permettant de pérenniser le traitement de surface conducteur.

Nous initions enfin quelques premiers travaux visant à caractériser le comportement électrochimique de l'interface [PPO/PA conducteur-Solution aqueuse]. A cette fin, un échantillon d'alliage traité est assimilé à une électrode métallique.

L'aboutissement de cette étude conduit à démontrer que le traitement de surface permet l'électrodéposition d'une peinture cationique à la surface d'un alliage de polymères.

Chapitre 1

COMPOSITION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALLIAGE [PPO/PA] NORYL GTX934

L'évolution des exigences de l'industrie automobile pour les pièces de carrosserie a provoqué l'apparition de nouveaux alliages de polymères {2} permettant de répondre à certains critères techniques tels que :

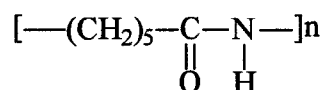
- * la résistance chimique
- * la tenue thermique
- * la tenue au choc
- * l'aspect de la surface

La gamme "Noryl GTX" est un exemple de matériaux développés et industrialisés par la société General Electric pour répondre à ces exigences.

Ces matières plastiques sont des alliages obtenus par la dispersion de Polyoxyphénylène (PPO) dans une matrice Polyamide (PA6) ou (PA66).

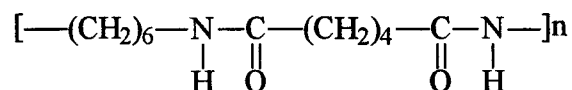
L'utilisation du Polyamide a pour principal objectif de renforcer la résistance chimique de l'alliage, en particulier la tenue aux solvants tels que le xylène et l'acétate de butyle qui entrent fréquemment dans la composition des peintures pour carrosseries.

Le Polyamide PA6



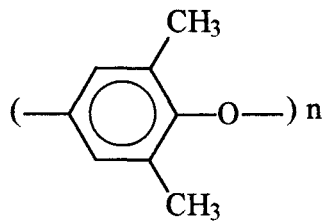
est un polymère semi-cristallin ayant une transition vitreuse $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Le Polyamide PA66



est un polymère semi-cristallin de $T_g \approx 55^\circ\text{C}$

Le Polyoxyphénylène (PPO)



confère à l'alliage ses propriétés de tenue thermique et d'aspect. Ce polymère amorphe de $T_g \approx 225^\circ\text{C}$, est obtenu par oxydation et polymérisation de l'Hydroxy 1, Diméthyl 2,6 Benzène.

Nous avons choisi pour l'étude un alliage correspondant à la dispersion de 50% de Polyamide PA66 dans une matrice Polyoxyphénylène. Le tableau 1 rassemble les principales propriétés de l'alliage Noryl GTX 934.

Propriétés	Valeur usuelle	Unité	Méthode de test	Norme
Physiques				
Masse Volumique	1.10	g/cm^3	Détermination de la masse volumique et de la densité relative des plastiques non alvéolaires	ISO1183
Absorption d'eau (23°C - saturation)	3.5	%	Essais des matériaux plastiques - Détermination de l'absorption d'eau	DIN 53495
Absorption d'humidité (23°C-50%H.R.)	1.00	%		
Mécaniques				
Contrainte d'allongement (à la rupture- 50mm/mn)	60	MPa	Détermination des propriétés en traction	ISO 527
Module de Young	2500	MPa	Détermination des propriétés en flexion	ISO 178
Module de flexion	2300	MPa		
Thermiques				
Vicat A/50	250	$^\circ\text{C}$	Matières thermoplastiques - Température de ramolissement Vicat	ISO 306
Vicat B/50	205	$^\circ\text{C}$		
Vicat B/120	210	$^\circ\text{C}$		

Tableau 1 : Principales propriétés de l'alliage Noryl GTX 934 selon documents fournisseur

L'étude d'un traitement de surface implique au préalable de mettre en oeuvre les techniques d'analyses permettant de connaître les propriétés de la surface. En particulier, les interactions entre le substrat et les solutions de traitement ainsi que les conditions d'une bonne mouillabilité dépendent en partie de ses propriétés physico-chimiques. Différentes analyses sont mises en oeuvre afin de préciser la composition et l'énergie de surface de l'alliage PPO/PA. Ces analyses sont réalisées à partir d'échantillons de 3mm d'épaisseur, injectés par la Société General-Electric. La connaissance préalable de la composition en surface et à coeur de l'alliage privilégie l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

I. ANALYSES XPS DE L'ALLIAGE :

Ces investigations sont conduites sur un spectromètre Leybold Heraeus LH10 (Al $K\alpha_{12}$ 1486.6eV).

Les analyses XPS de l'alliage sont réalisées à la fois à la surface de l'échantillon de PPO/PA et à coeur, après avoir effectué une découpe parallèle à la surface.

1. Discussion sur l'allure des spectres

Les spectres photoélectroniques C1s, N1s et O1s sont reportés de manière comparative (entre surface et coeur) sur les figures 1, 2 et 3. Le photopic C1s situé à 285eV en énergie de liaison correspond au carbone des motifs aliphatique et aromatiques du Polyoxyphénylène et du Polyamide.

L'épaule observé, mieux défini et plus intense dans le cas de l'analyse à coeur, correspond aux formes oxydées du carbone (fonctions amide et éther du PA66 et du PPO).

Le photopic O1s présente un profil asymétrique. Deux composantes peuvent être déterminées. La première située à 531.4eV est attribuable à l'oxygène de la fonction amide, la seconde à 533.2eV correspondant à l'oxygène de la fonction éther.

Le photopic N1s à 399.6eV ne montre aucune différence de profil et position entre l'analyse de surface et l'analyse à coeur.

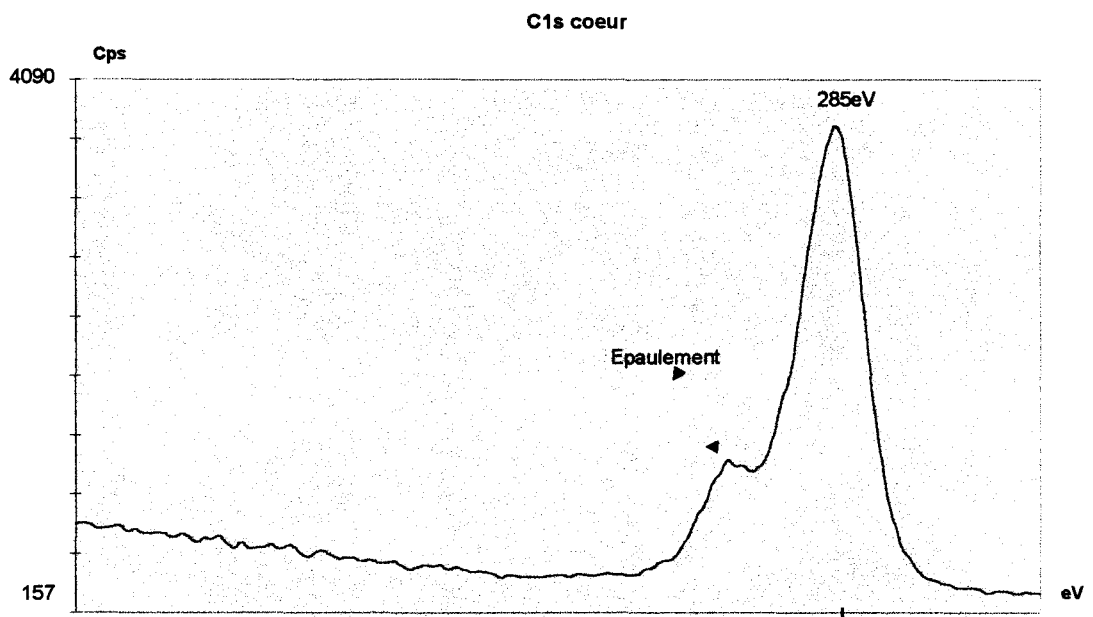
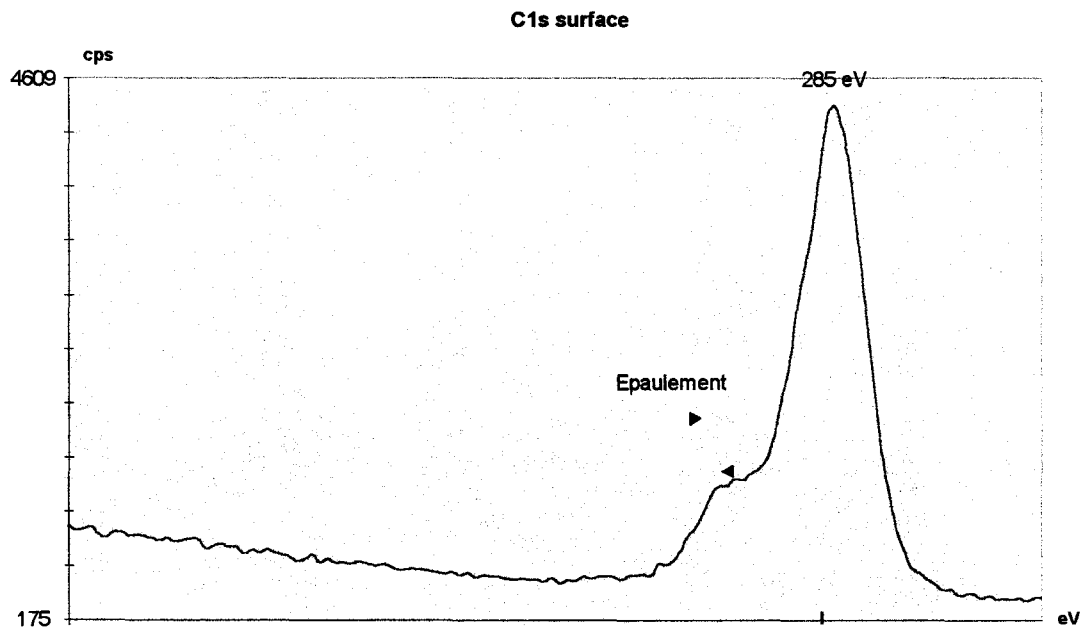


Figure 1 : Photopics XPS du C1s en surface et à coeur de l'alliage PPO/PA

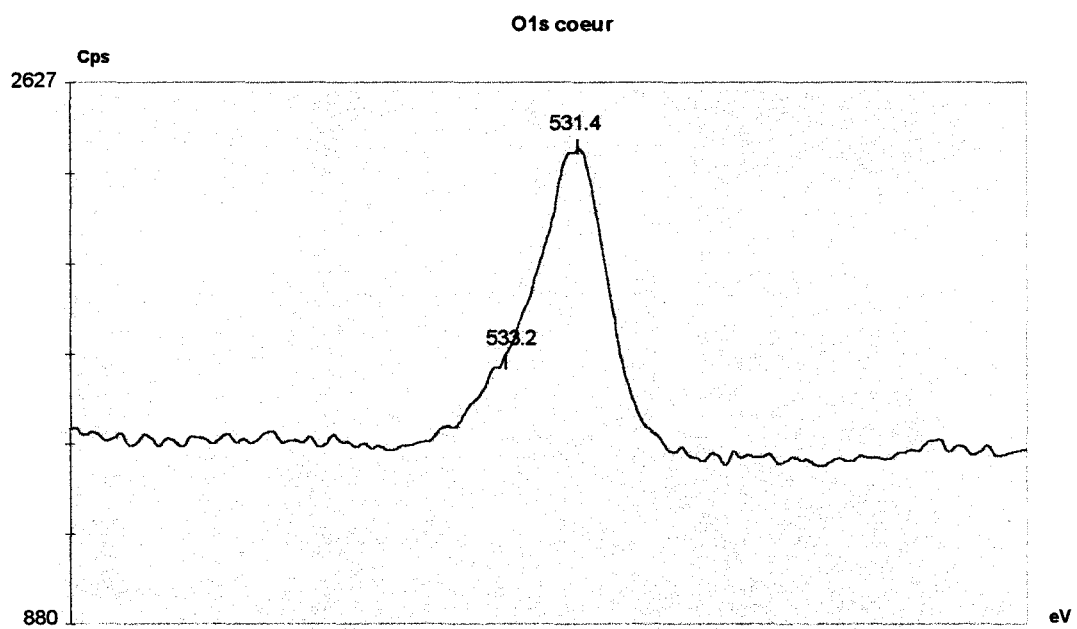
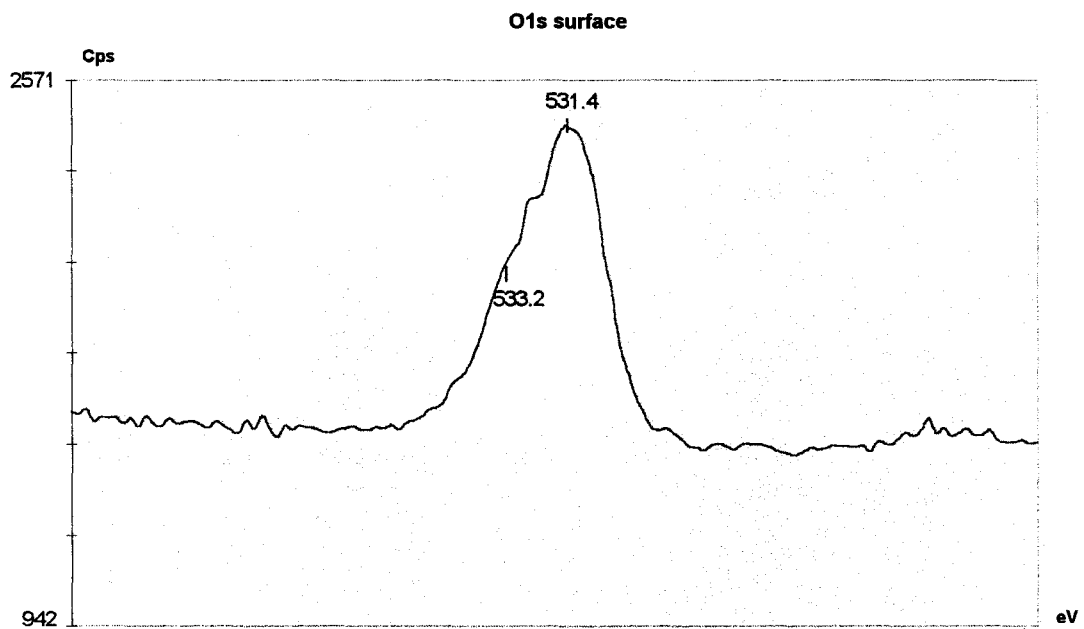


Figure 2 : Photopics XPS du O1s en surface et à coeur de l'alliage PPO/PA

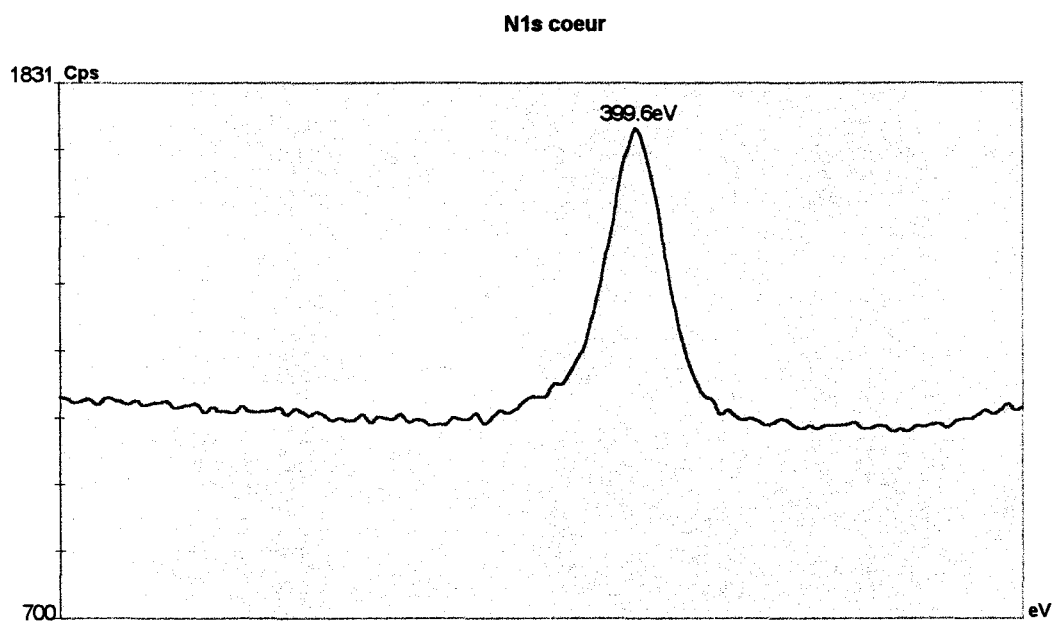
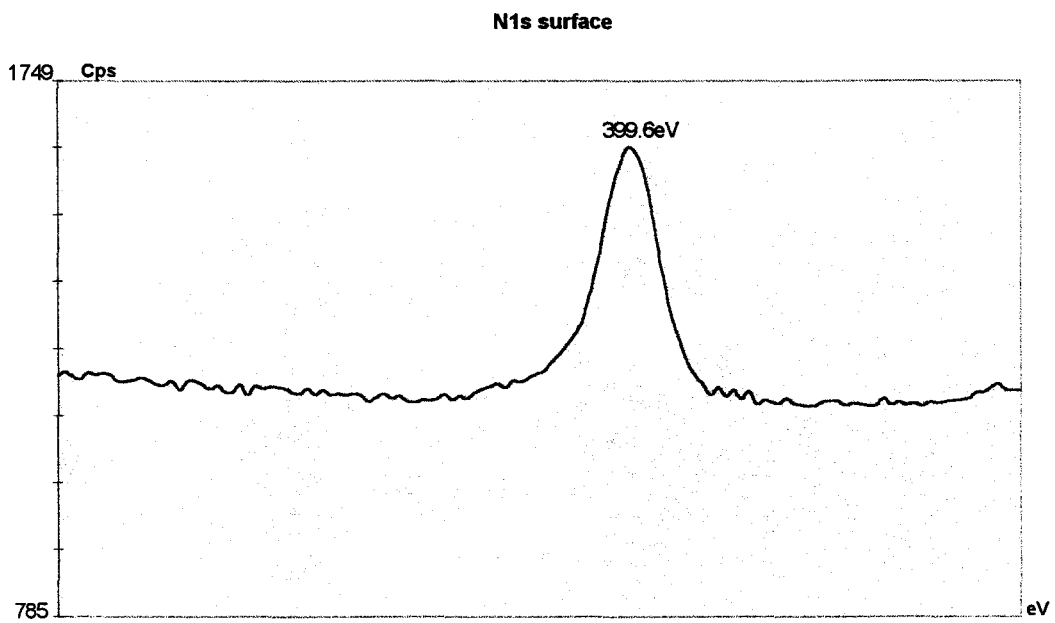
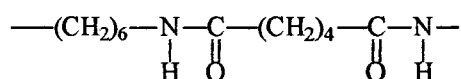


Figure 3 : Photopics XPS du N1s en surface et à coeur de l'alliage PPO/PA

2. Détermination de la composition de l'alliage en surface et à coeur

La fraction molaire x du Polyamide dans l'alliage peut être évaluée à partir du rapport stoechiométrique (N/C) déterminé de manière expérimentale à partir de l'aire des photopics N1s et C1s.

Dans le Polyamide, le rapport (N/C) est dans la proportion (2/12)



Le rapport N/C s'écrit en fonction de la fraction molaire x :
$$\text{N/C} = \frac{2x}{12x + 8(1-x)}$$

Les résultats sont reportés dans le tableau 2 :

	(N/C) expérimental	$x(\text{PA66})$
Surface	0.1	0.5
Coeur	0.13	0.7

Tableau 2 : Evaluation de la fraction molaire x en PA66 à partir du rapport expérimental N/C

Ces résultats sont corroborés par l'évaluation de la fraction molaire x qui peut être faite à partir des intensités relatives des oxygènes de type « amide » et de type « éther » en surface et à coeur. En surface il y a deux oxygènes de type amide pour un oxygène de type éther, soit 1 mole de PA66 pour 1 mole de PPO. Dans ce cas, $x=0.5$.

En volume il y a quatre oxygènes de type « amide » pour un oxygène de type « éther » soit 2 moles de PA66 pour 1 mole de PPO. Ici, $x=0.67$.

La résistance chimique de l'alliage PPO/PA, essentiellement attribuable au Polyamide, sera plus importante à coeur qu'en surface.

II. ANALYSES INFRAROUGE :

L'analyse infrarouge par ATR est privilégiée dans cette étude pour déterminer la composition et suivre l'évolution du traitement de la surface de l'alliage. Il importe au préalable d'appliquer cette technique à la surface non traitée. Afin de faciliter l'analyse du spectre infrarouge de l'alliage PPO/PA, le spectre ATR (Réflexion Totale Atténuée) d'une plaque de PPO/PA de 3mm d'épaisseur est comparé au spectre de transmission d'une poudre de Polyoxyphénylène. Les spectres sont enregistrés sur spectromètre NICOLET MAGMA 550 à transformée de Fourier dans la gamme [4000-400]cm⁻¹ pour les analyses par transmission et la gamme [4000-650]cm⁻¹ pour les spectres ATR. Dans le cas de cette dernière technique, le cristal utilisé est un parallélépipède de ZnS, d'indice de réfraction 2.4. L'angle d'incidence de 45° permet 12 réflexions successives. On estime en général que la profondeur maximale de polymère analysée dans ces conditions est de l'ordre de 2 microns.

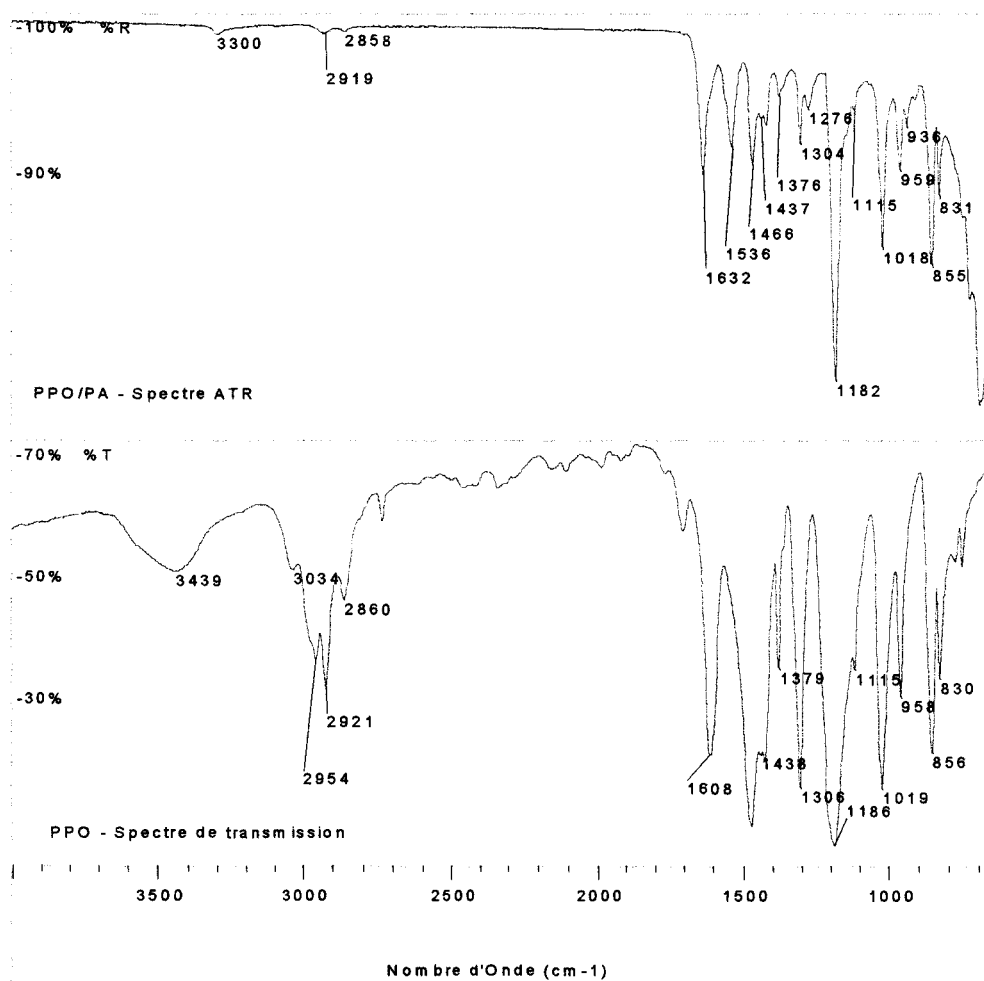


Figure 4 : Spectre de transmission IR de la poudre de Polyoxyphénylène
Spectre IR-ATR de la surface d'un échantillon de PPO/PA

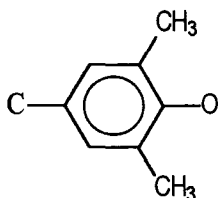
La comparaison des deux spectres permet de localiser les vibrations propres au Polyoxyphénylène et au Polyamide PA66 dans le substrat PPO/PA

Polyoxyphénylène poudre (cm ⁻¹)	Bandes propres au Polyoxyphenylène dans le substrat PPO/PA (cm ⁻¹)	Bandes propres au Polyamide dans le substrat PPO/PA (cm ⁻¹)
		3300 (f)
3034 (m)		
2954 (i)		
2921 (i)	2919 (f)	2919 (f)
2860 (m)	2858 (f)	2858 (f)
1608 (ti)		1632 (i)
		1536 (i)
1471 (ti)	1466 (i)	
1438 (ti)	1437(m)	
1379 (i)	1376 (f)	
1306 (ti)	1304 (i)	
1186 (ti)	1182 (ti)	
1115 (i)	1115(f)	
1019 (ti)	1018(i)	
958 (i)	959(m)	
856 (ti)	855(i)	
830 (i)	831(m)	

Tableau 3 : Analyse du spectre ATR de l'alliage PPO/PA
Bandes dues au Polyoxyphénylène et au Polyamide PA66
(f=faible, m=moyen, i=intense, t=très)

Les données de la bibliographie {3,4} permettent d'attribuer les modes de vibration relevés.

- * La bande à 3300cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation des liaisons N-H des fonctions amide secondaire du Polyamide PA66
- * Les absorptions localisées à 3034 et 2954cm^{-1} sont associées à l'élongation des liaisons C-H des noyaux aromatiques du Polyoxyphénylène
- * Les bandes à 2919 et 2858cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation des liaisons C-H de la Polyamide et des groupements $-\text{CH}_3$ des unités monomériques 2,6 Xylénol
- * La bande à 1632cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de liaisons C=O du Polyamide.
- * La très forte absorption située à 1608cm^{-1} , les absorptions intenses et moyennes respectivement localisées à 1466 et 1437cm^{-1} sont relatives aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des noyaux aromatiques
- * Celle localisée à 1536cm^{-1} , propre au Polyamide, correspond à la vibration d'élongation de liaisons C-N couplée à la vibration de déformation angulaire des liaisons N-H
- * La bande intense à 1376cm^{-1} est attribuable à la vibration de déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_3$ du Polyoxyphénylène
- * Les absorptions très intenses observées à 1304cm^{-1} et à 1018cm^{-1} correspondent à un mode de vibration d'élongation de liaisons C-O-C du Polyoxyphénylène
- * L'absorption très intense à 1182cm^{-1} et la bande située à 1115cm^{-1} sont associables à un mode de vibration de balancement des atomes H des noyaux aromatiques
- * Les bandes situées à 959 , 855 et 831cm^{-1} sont caractéristiques de noyaux aromatiques tétrasubstitués en 1,2,3,5 tels que le Polyoxyphénylène :



Le tableau 4 rassemble les conclusions de l'analyse.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	PPO ou PA66
3300 (f)	Elongation de liaisons N-H	PA66
2919 (f)	Elongation de liaisons C-H du Polyamide et des substitués $-\text{CH}_3$ des unités Xylénol	PA66
2858 (f)		PPO
1632 (i)	Elongation de liaisons C=O.	PA66
1536 (i)	Elongation de liaisons C-N couplée à la vibration de déformation angulaire de liaisons N-H	PA66
1466 (i)	Elongation de liaisons C=C des noyaux aromatiques	PPO
1437(m)		
1376 (f)	Déformation angulaire des groupements $-\text{CH}_3$	PPO
1304 (i)	Elongation de liaisons C-O-C	PPO
1018(i)		
1182 (ti)	Balancement des atomes H des noyaux	PPO
1115 (f)		
959 (m)	Noyaux aromatiques tétrasubstitués en 1,2,3,5	PPO
855 (i)		
831 (m)		

Tableau 4 : Récapitulatif des attributions des bandes infrarouge observées pour l'alliage PPO/PA (t=très, m=moyen, f=faible, i=intense, l=large)

III. ENERGIE DE SURFACE γ_s :

L'énergie libre de surface d'un solide est une caractéristique intéressante car elle peut déterminer le niveau potentiel des interactions physicochimiques que le solide est en mesure d'échanger avec un liquide.

La connaissance de ce paramètre peut en effet être précieuse pour la compréhension et la prévision de phénomènes d'interface tels que la mouillabilité.

La détermination de l'énergie de surface γ_s de l'alliage PPO/PA est réalisée par la méthode à deux phases liquides eau et diiodométhane. La mesure des angles de contact associés ($74.6^\circ \pm 1.4^\circ$) pour l'eau distillée, ($37.3^\circ \pm 1.0^\circ$ pour le diiodométhane) est faite sur goniomètre RAME-HART, le dépôt des gouttes de chaque liquide étant assuré à l'aide de microseringues de 2 μ l.

La résolution des équations d'Owens-Wendt {5} donne :

$$\sqrt{\gamma_s^d} = \frac{\gamma_i(\cos\theta_i+1) - \gamma_w(\cos\theta_w+1)\sqrt{(\gamma_i^p/\gamma_w^p)}}{2(\sqrt{\gamma_i^d} - \sqrt{(\gamma_i^d \cdot \gamma_w^d/\gamma_w^p)})} \quad \text{et} \quad \sqrt{\gamma_s^p} = \frac{\gamma_w(\cos\theta_w+1) - 2\sqrt{(\gamma_s^d \cdot \gamma_w^d)}}{2\sqrt{\gamma_w^p}}$$

* γ_s^d, γ_s^p : Composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface du solide

* γ_w, γ_i : Tensions superficielles de l'eau et de l'iodure de méthylène (72.8 et 50.8 mNm⁻¹)

* γ_w^d, γ_i^d : Composantes dispersives de l'eau et de l'iodure de méthylène (21.8 et 49.5 mNm⁻¹)

* γ_w^p, γ_i^p : Composantes polaires de l'eau et de l'iodure de méthylène (51.0 et 1.3 mNm⁻¹)

* θ_w, θ_i : Moyennes des angles de contact avec l'eau et l'iodure de méthylène

Elles conduisent aux paramètres d'énergie de surface suivants pour l'alliage PPO/PA

* $\gamma_s = (43.2 \pm 2) \text{ mNm}^{-1}$

* $\gamma_s^d = 37 \text{ mNm}^{-1}$

* $\gamma_s^p = 6.2 \text{ mNm}^{-1}$

L'énergie de surface de l'alliage est du même ordre de grandeur que celle d'alliages de type ABS, Acrylique-Butadiène-Styrène ($44-45\text{mNm}^{-1}$) et nettement plus élevée que celle des copolymères PP-PE, Polypropylène-Polyéthylène (γ_s de l'ordre de 33mN.m^{-1}) fréquemment utilisés pour certaines pièces de carrosserie automobile. Contrairement aux alliages PP-PE qui nécessitent un traitement d'activation de surface spécifique, les alliages ABS ne présentent pas de problème de recouvrement lors des opérations de traitement de surface tels que la mise en peinture par exemple.

L'alliage PPO/PA ne devrait pas présenter de problème de mouillabilité lors de l'opération de traitement de surface.

Chapitre 2

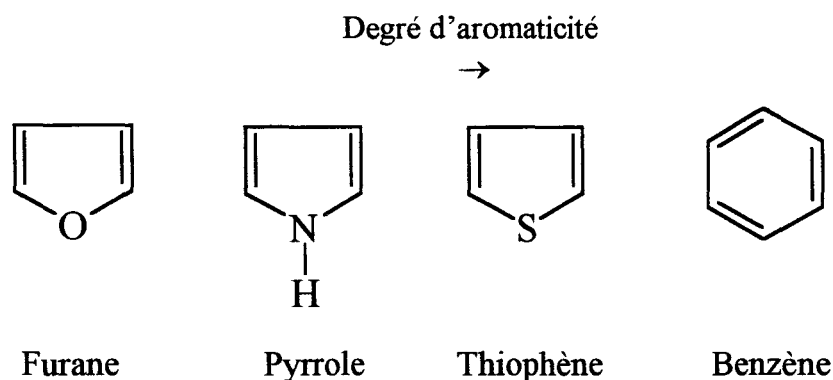
SYNTHÈSE PAR VOIE CHIMIQUE DU POLYPYRROLE CONDUCTEUR

I. GENERALITES :

C'est en 1824 que le (1-Aza-2,4-Cyclopentadiène) encore appelé Pyrrole (Py) fut isolé pour la première fois à partir de l'huile animale par Unverdaben. Ce n'est cependant qu'en 1870 que Baeyer, à la suite de ses travaux sur la structure de l'indole et en s'inspirant du modèle benzénique de Kekulé, détermina que la molécule de Pyrrole était constituée par un anneau de cinq atomes dont quatre de carbone et un d'azote.

La molécule de Pyrrole est plane, faiblement basique ($pK_B = 13.6$) et présente un certain degré d'aromaticité dû à la conjugaison des quatre électrons Π des deux doubles liaisons et de la paire d'électrons non appariés de l'atome d'Azote {6,7}(4n + 2 électrons Π selon la règle de Hückel).

Au même titre que le Furane et le Thiophène, le Pyrrole fait partie des composés hétérocycliques insaturés :



Ces composés cyclopentadiéniques partagent en partie les propriétés particulières qui font distinguer le benzène des composés aliphatiques insaturés. Le caractère aromatique est cependant plus faible pour le Pyrrole et le Furane et on note pour ces deux molécules une tendance à l'oxydation et à l'ouverture du cycle. Quelques propriétés physico-chimiques du Pyrrole sont présentées dans le tableau 5.

Formule brute	Masse molaire (g)	Masse Volumique (Kg/m ³ à 21°C)	T _{Eb} (°C) à 760 mm Hg	Solubilité
C ₄ H ₅ N	67.09	9669	131	Eau : Très faible Ethers : Soluble Alcools : Soluble

Tableau 5 : Principales propriétés physico-chimiques du Pyrrole

II. ANALYSE INFRAROUGE :

1. Instrument utilisé :

Le spectre de transmission infrarouge est enregistré sur spectromètre NICOLET MAGMA 550 à transformée de Fourier dans la gamme [4000-400cm⁻¹], le Pyrrole étant introduit dans une cellule à fenêtre de Kbr.

Le Pyrrole est fourni par ACROS Organics, a une pureté de 99% et est conservé à une température de 6°C à l'abri de l'air et de la lumière.

2. Résultats relatifs au spectre infrarouge :

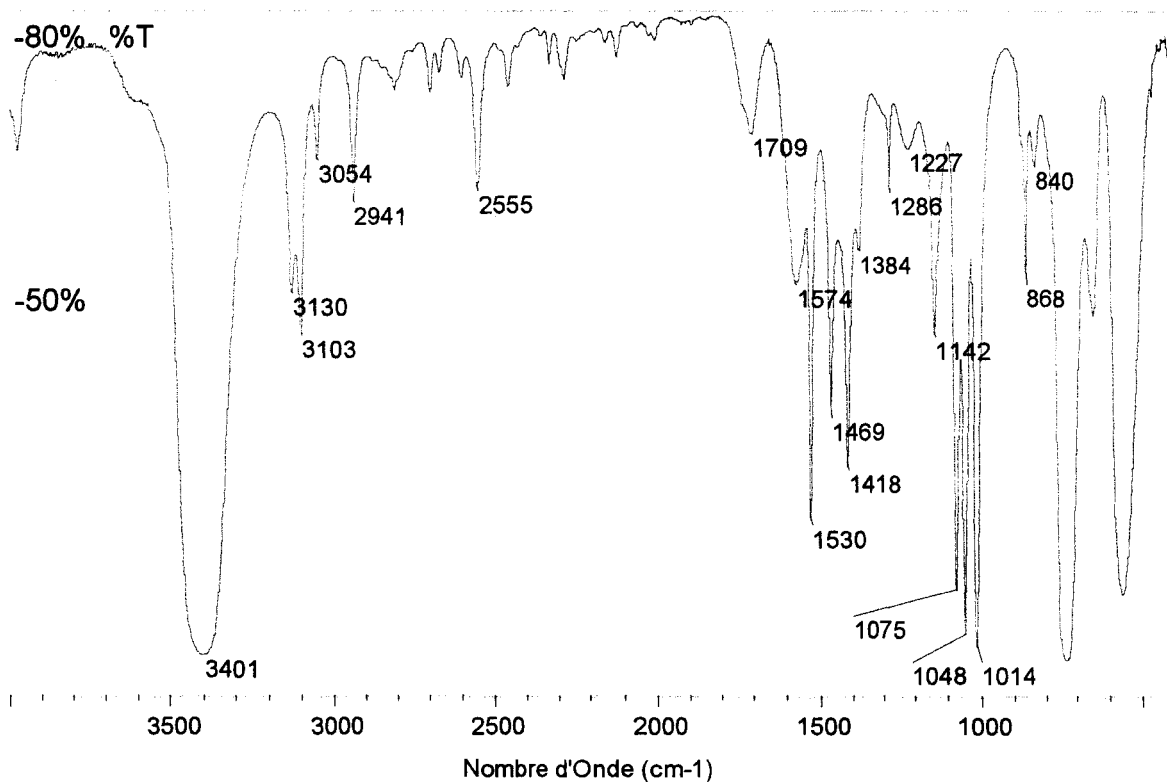


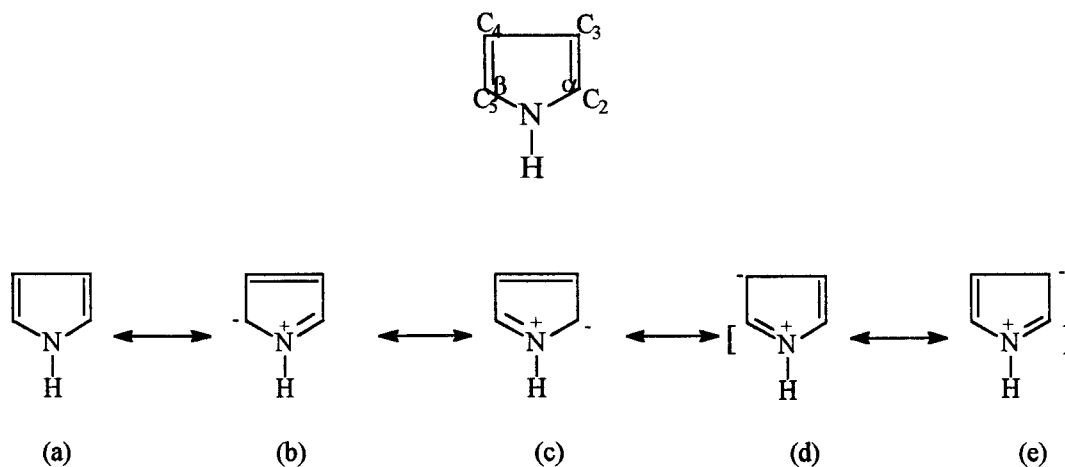
Figure 5 : Spectre de transmission IR du monomère Pyrrole

Les données de la bibliographie relatives aux spectres des hétérocycles aromatiques permettent d'attribuer les bandes suivantes {3,4,8}

- * La bande intense située à 3401cm^{-1} est caractéristique d'un mode de vibration d'élongation de la liaison N-H d'une amine secondaire.
- * Les absorptions moyennes à 3130 et 3103 cm^{-1} sont attribuables au mode de vibration d'élongation des liaisons C-H pour un noyau à structure aromatique.
- * Les quatre bandes situées respectivement à 1574 , 1530 , 1469 et 1418 cm^{-1} correspondent aux liaisons C=C et C-N
- * Les bandes à 1075 , 1048 et 1014 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation des liaisons C-H pour un composé aromatique.

III. LES POLYMERES DU PYRROLE - LE POLYPYRROLE CONDUCTEUR

La résonance du Pyrrole suppose une séparation formelle des charges, la stabilisation d'un tel système n'étant pas aussi importante que celle obtenue pour les deux structures équivalentes non ionisées du Benzène.



Bien que quatre espèces ioniques peuvent exister, seules deux d'entre elles (b) et (c) prédominent. Dans ces deux structures, les charges ioniques sont sur des atomes adjacents, aux extrémités du système conjugué. La trop grande distance entre les centres de charges rendent les structures (d) et (e) moins stables.

Les formes de résonance (b) et (c) du Pyrrole présentent une densité électronique plus importante au voisinage des positions α et β des carbones C₂ et C₅ et constituent de ce fait des sites privilégiés de substitution électrophile et d'oxydation.

En 1916, Angeli et Alessandri montrèrent que l'oxydation chimique du Pyrrole pouvait conduire à la formation d'espèces polymériques "Les noirs de Pyrrole" {7}. Par la suite d'autres chercheurs approfondirent les conditions de polymérisation oxydante du Pyrrole par les sels de certains métaux de transition dont le chlorure ferrique {8,9}. Il n'est pas possible de décrire un mécanisme complet conduisant à la formation de Ppy oxydé car les intermédiaires intervenant dans le processus de polymérisation ne sont pas encore bien connus. Des propositions de mécanismes réactionnels ont cependant été faites. La figure 6 représente la polymérisation oxydante en solution du Pyrrole, initiée par l'action d'un sel ferrique.

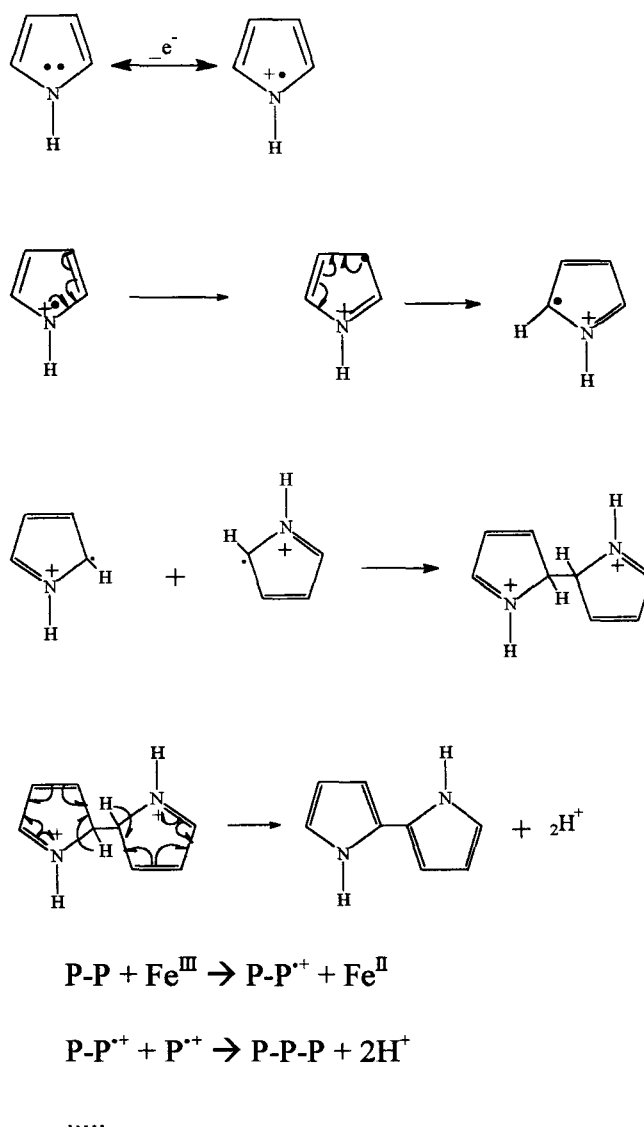


Figure 6 : Mécanisme réactionnel conduisant à la formation de Polypyrrole

L'oxydation initiale des molécules de Pyrrole conduit à la formation de cations-radicaux instables qui dimérisent avec expulsion de deux protons. La réaction initiale de transfert d'électron menant à la formation de bipyrrrole constitue l'étape limitante du processus de polymérisation.

Plusieurs autres étapes plus rapides suivent ensuite la formation des radicaux-cations, notamment l'oxydation des oligomères formés qui conduit à la croissance de la chaîne polymérique.

Les chaînes polymériques continuent théoriquement de croître jusqu'à l'élimination de l'un ou l'autre des réactifs Pyrrole ou Fe^{III} . L'extraction concomitante d'électrons Π est à l'origine du caractère conducteur du polymère. Cette dernière étape sera détaillée plus loin dans le Chapitre consacré à la compréhension des mécanismes de conduction du Polypyrrole.

Le pH du milieu diminue au cours de la polymérisation du fait de la libération d'un proton par unité monomérique.

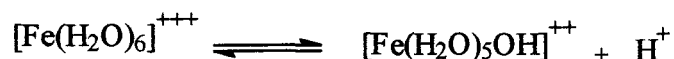
Etant donné le caractère faiblement basique du Pyrrole et le caractère acide de Lewis de Fe^{III} , il est probable qu'un intermédiaire réactionnel $[\text{FeCl}_3\text{-Py}]$ intervient dans le processus de polymérisation.

La formation d'un tel intermédiaire implique une forte dépendance vis à vis du solvant utilisé.

Le rendement de la polymérisation dépend en fait de l'interaction $[\text{Solvant-FeCl}_3\text{-Py}]$ {9,10}.

Myers a étudié la relation existant entre le pic exotherme consécutif à la dissolution de Fe^{III} et la quantité de Polypyrrole formée {9}. Il a montré que les solvants fortement donneurs, comme la diméthylsulfoxyde ou la pyridine, donnent lieu à des pics exothermes intenses et forment des complexes stables ou fortement solvatés avec FeCl_3 . De tels complexes ne peuvent interagir avec le Pyrrole et conduisent à l'inhibition de la réaction de polymérisation.

De la même manière, en phase aqueuse, le pH joue un rôle déterminant. Dans ce milieu, il est en effet connu que Fe^{III} est solvaté par six molécules d'eau {10,11} et est rapidement hydrolysé:



Il est admis que l'étape de transfert d'électron $\text{Pyrrole} \rightarrow [\text{Fe}, 6\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ intervient directement à l'extérieur de la sphère du complexe activé {12}.

Il est évident que le Pyrrole, faiblement basique, pourra plus facilement approcher la périphérie du complexe $[\text{Fe}, 6\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ que celle du complexe contenant un ou deux OH^- .

Plus le pH est élevé, plus la concentration en OH^- est importante, plus l'étape initiale conduisant à la dimérisation du Pyrrole est contrariée.

Chao et March {8}, en étudiant l'influence des formes ionisées des métaux de transition, démontrèrent que la vitesse de la réaction de polymérisation du Pyrrole est tributaire de la valeur du pK_H de leurs formes hydratées. La vitesse de polymérisation est d'autant plus élevée que pK_H est faible, ce qui est le cas de Fe^{III} .

D'autres études rejoignent cette analyse. Il a en effet été démontré que la réaction de polymérisation du Pyrrole par voie chimique est la plus rapide si on utilise un sel ferrique en tant qu'oxydant {8,9,13}.

L'ensemble de ces données montrent qu'il est préférable d'utiliser un sel ferrique comme oxydant et de choisir un solvant qui n'est pas susceptible d'inhiber le processus de polymérisation.

Nos travaux se sont appuyés sur ces résultats et **nous avons choisi d'utiliser le chlorure ferrique en phase aqueuse.**

La plupart des études publiées font référence à la synthèse directe du Polypyrrole.

Nos propres travaux concernent l'étude d'un traitement de surface conducteur pour un alliage PPO/PA. Outre les espèces actives Pyrrole et Oxydant décrites précédemment, le substrat et les solvants des solutions de ces deux composants entrent en jeu.

Lors de l'étude, nous serons donc en présence d'un système complexe :

[Substrat PPO/PA - Solvant du Pyrrole - Pyrrole - Solvant de Fe^{III} - Fe^{III}]

Chapitre 3

APPROCHES THEORIQUES DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DU POLYPYRROLE

La formation de "trous" par extraction d'électrons Π a conduit, il y a une vingtaine d'années, à vouloir assimiler les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) à des semi-conducteurs. Une terminologie, propre à ce type de composés, a été empruntée et son utilisation perdue. C'est ainsi que l'on parle volontiers de dopage de type p ou n pour exprimer le fait que l'on "extraie" ou que l'on "injecte" des électrons au polymère considéré. De ce point de vue, le Polypyrrole serait assimilable à un semi-conducteur de type p. Là s'arrête la comparaison.

Parallèlement à la croissance de la chaîne polymérique, des segments de polymère sont oxydés par extraction d'électrons Π . L'oxydation du polymère lui confère alors ses propriétés de conduction électrique.

La théorie des bandes ne permet pas de prévoir l'apparition de transitions optiques, particulières aux PCI, dans la bande interdite (BI). Chaque charge, induite dans le polymère par l'extraction d'un électron, n'est pas délocalisée sur toute la longueur de la chaîne comme on pourrait le prévoir, mais reste localisée à quelques unités monomériques par le biais de couplages [électrons - phonons] pour donner naissance à la formation de polarons (cations-radicaux) ou de bipolarons (di-cations) :

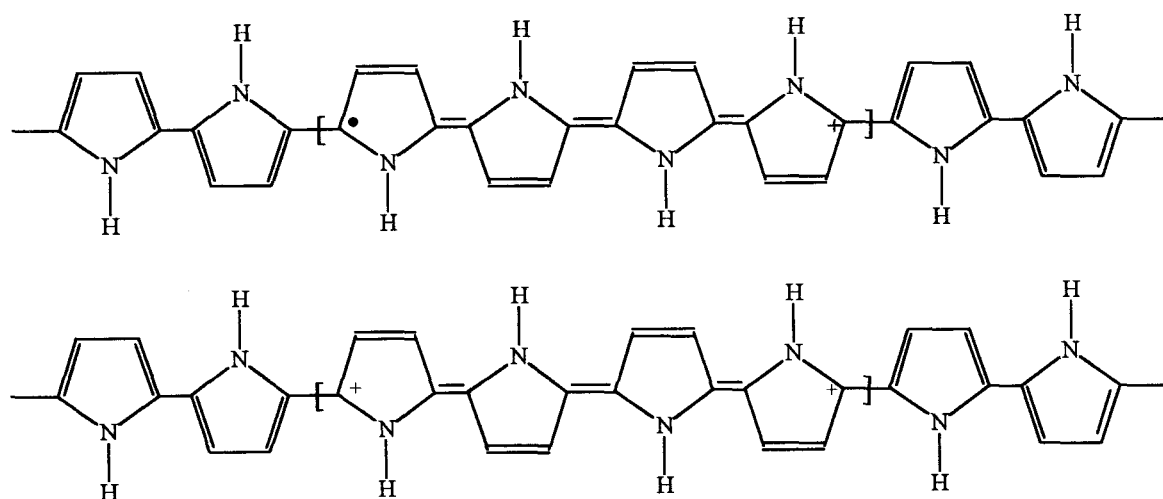


Figure 7 : Représentations moléculaires d'un Polaron (cation-radical) ou Bipolaron (di-cation)

La neutralité du polymère est globalement assurée par l'insertion de contre-ions (par exemple FeCl_4^- dans le cas de l'oxydation par FeCl_3 en milieu diéther) {9}.

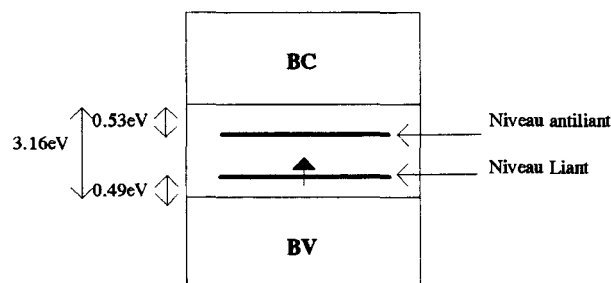
La compréhension des mécanismes de conduction de ce nouveau type de polymères et la proposition de nouveaux modèles font actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche fondamentale {1}. Nous présentons une synthèse des concepts les plus actuels.

I. CONDUCTION LIEE A LA FORMATION DE POLARONS ET BIPOLARONS

L'idée du polaron est familière en physique du solide. Elle consiste en une charge localisée dans une région déformée du réseau. L'interaction de Coulomb entre électrons et ions est à l'origine de la distorsion localisée du réseau. La rupture de symétrie a pour résultat l'apparition d'une fonction d'onde localisée occupée par la charge. Celle-ci est alors dite "auto piégée". La situation est similaire dans les polymères conjugués à l'état fondamental non dégénéré tels que le Ppy. Un polaron est formé lorsque l'augmentation de l'énergie des niveaux ($\Pi+\sigma$), due à la déformation du réseau, est plus que compensée par une diminution de l'énergie d'ionisation du système, la différence d'énergie correspondant à l'énergie de liaison du polaron.

La création d'une charge positive sur la chaîne suivie d'une déformation élastique localisée du réseau (émission d'un phonon) conduit à la formation d'un polaron qui s'étend sur environ quatre unités monomériques, avec une énergie de liaison voisine de 0.12eV. La présence d'un polaron introduit deux niveaux électroniques localisés dans la bande interdite {14} :

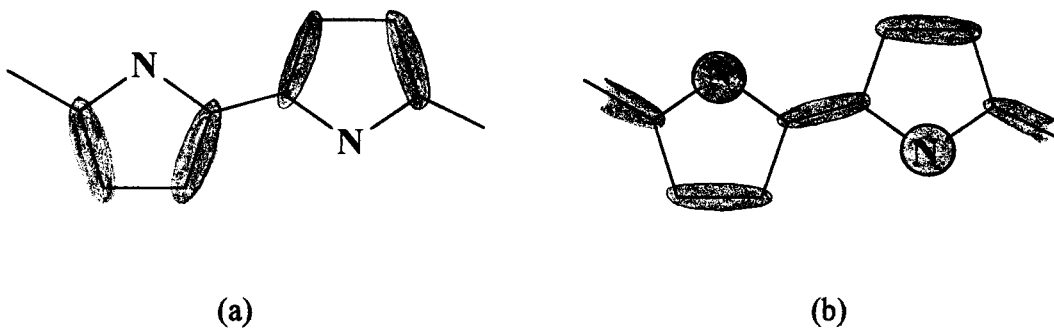
- * un état polaronique liant occupé de manière singulière (spin 1/2), situé à 0.49eV au dessus du bord de la bande de valence (BV)
- * un état polaronique antiliant inoccupé, situé à 0.53eV en dessous du bord de la bande de conduction (BC).



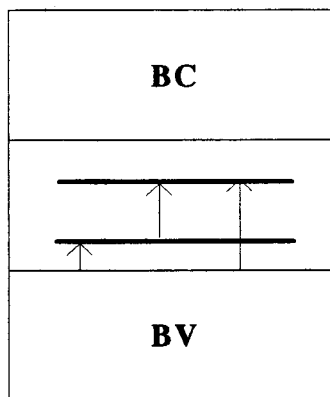
L'asymétrie observée par rapport au centre de la BI peut être expliquée par le fait que les contributions des orbitales moléculaires de l'hétéroatome d'azote à la bande de valence et à la bande de conduction sont différentes pour le Ppy non dopé et le Ppy dopé {15}.

Pour des raisons de symétrie, le niveau des orbitales moléculaires occupées de plus haut niveau (a) ne reçoit aucune contribution des orbitales π des atomes d'azote.

Le niveau des orbitales moléculaires inoccupées de plus bas niveau (b) reçoit une contribution importante des atomes de carbone et des orbitales π des atomes d'azote.



Pour des polymères faiblement oxydés (dopés), les états polaroniques sont responsables de trois transitions optiques dans la BI :



Le premier pic d'absorption est lié à une transition : [BV \leftrightarrow Niveau polaronique liant]

Le second pic est associable à une transition : [Niveau liant \leftrightarrow Niveau antiliant]

Le dernier pic correspond à une transition : [BV \leftrightarrow Niveau polaronique antiliant]

A des niveaux d'oxydation plus importants, les états polaroniques interagissent.

Deux polarons deviennent instables lorsqu'ils s'approchent l'un de l'autre du fait de la parité de leurs spins, ce qui conduit à la création d'un bipolaron dépourvu de spin {14}.

Plusieurs chercheurs ont justifié l'existence de bipolarons et la prédominance de ce type de défaut à fort taux d'oxydation, (par rapport à la présence de polarons de spin 1/2) à l'aide d'investigations conduites par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) {16,17,18}.

Comme pour le polaron, le bipolaron est un défaut qui affecte environ quatre unités monomériques. Les longueurs des liaisons sont maximales, excepté aux extrémités. Bredas et Scott ont montré que le gain total d'énergie pour former un bipolaron est de 0.69eV {14}.

Donc, la formation d'un bipolaron est plus favorable que celle de deux polarons :

$$(0.69 - 2 \times 0.12) = 0.45 \text{eV}$$

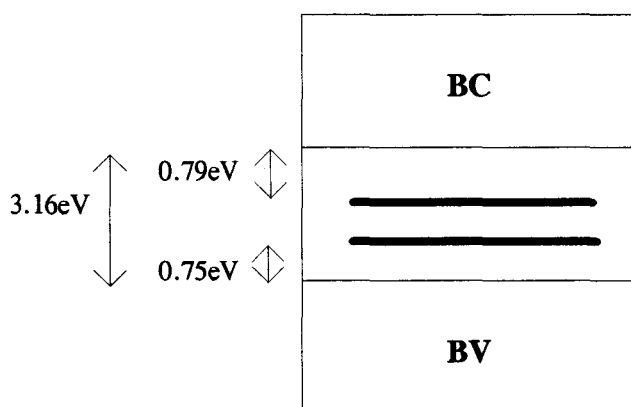
↓

Energie de formation d'un bipolaron

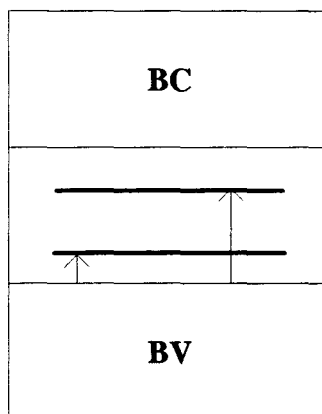
↓

Energie de formation d'un polaron

La création d'un bipolaron introduit deux états dans la BI : à 0.75eV au dessus du bord de la BV et à 0.79eV en dessous du bord de la BC {14}.



Contrairement à l'état polaronique, l'état bipolaronique est vide, ce qui explique la présence d'uniquement deux transitions optiques dans la BI et la perte du pic d'absorption qui correspondait à la transition [Niveau polaronique liant \leftrightarrow Niveau polaronique antiliant] lors du passage d'un polymère faiblement oxydé à plus fortement oxydé.



Si l'oxydation du polymère se poursuit ($\approx 33\%$), des bandes bipolaroniques apparaissent dans la bande interdite.

En 1985 Devreux contesta la justification énergétique de la formation des bipolarons {19}, sans pour autant remettre en cause leur existence. Il mit en avant le fait que la concentration de spins passe par un maximum lorsque qu'un polymère est amené de l'état neutre à l'état fortement oxydé. Ses calculs montrèrent l'absence de gain d'énergie lié à la formation d'un bipolaron à la place de deux polarons. Il proposa la relation suivante liant la concentration de spins "s" et la concentration de charges "q" :

$$s^2 = \exp[E_b - 2E_p]/kT(q-s)(2-(2p-b)s-bq)^{2p-b}(2-(2p-b-1)s-(b-1)q)^{1-2p+b}$$

avec

E_p : Energie d'un polaron

T : Température

E_b : Energie d'un bipolaron

p : Longueur d'un polaron en unités monomériques

k : Cste de Boltzmann

b : Longueur d'un bipolaron en unités monomériques

On note une transition franche pour $b=2p$ (longueurs exprimées en unités monomériques) entre un état totalement polaronique et un état totalement bipolaronique. D'autre part, le paramètre d'énergie $\exp[E_b-2E_p]/kT$ change la valeur du maximum de spins observé pour $b<2p$.

Devreux avança l'hypothèse suivante :

A pleine charge (oxydation maximale), la concentration de spins est davantage gouvernée par la différence des longueurs des défauts polarons et bipolarons que par la différence de leurs énergies de formation. En d'autres termes, il est toujours possible de fournir l'énergie suffisante pour charger le polymère avec un bipolaron si la longueur de celui-ci, exprimée en unités monomériques, est inférieure à celle de deux polarons. Ainsi, l'absence de spin à fort taux de dopage n'est pas la preuve que la formation de bipolarons est énergétiquement favorable.

II. MISE EN CAUSE DE L'EXISTENCE DES BIPOLARONS

Bätz, Schmeisser et Göpel ont déterminé par (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) UPS et (High- Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy) HREELS la structure électronique de films de Ppy {20}.

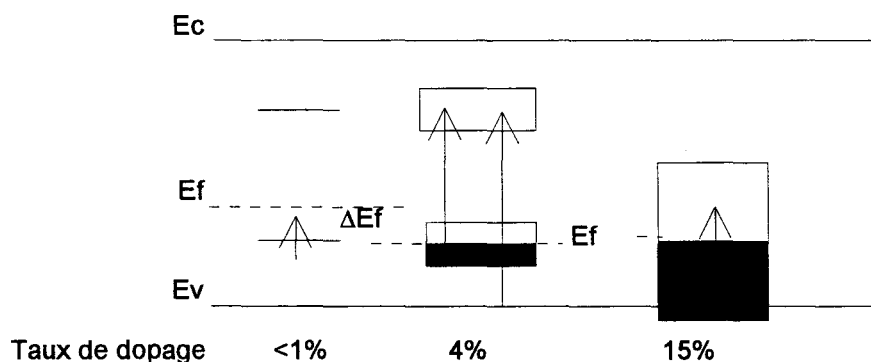


Figure 8 : Diagramme d'énergie schématisé du Ppy en fonction du « taux de dopage » selon Bätz, Schmeisser et Göpel {20}

(E_f : énergie du niveau de Fermi - E_v : énergie du bord de la BV)

(E_c : énergie du bord de la BC)

Selon ces auteurs, la présence de bipolarons à taux de dopage élevé aurait donné place uniquement à des niveaux vides et aurait déplacé le bord de la BV au voisinage du niveau de Fermi. Le diagramme d'énergie de la figure 8 montre au contraire une faible variation du niveau de Fermi sur un domaine important de taux de dopage.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux proposés précédemment. En particulier, les investigations menées par RPE ont montré une diminution de la susceptibilité de spin par défaut à partir d'un niveau d'oxydation de l'ordre de 15%, alors que la conductivité continuait d'augmenter. Comme aucune contribution de Pauli à la susceptibilité de spin n'avait été observée par RPE, ce comportement avait été attribué à la formation de bipolarons.

Selon Bätz et col, la présence de polarons à taux de dopage élevé peut être expliquée par une diminution de la concentration de spins par charge injectée, en accord avec une transition de type :

Spins localisés (Curie) à faible dopage



Spins délocalisés (Pauli) dans les bandes polaroniques à fort dopage

Les auteurs contestèrent également un argument stérique faisant prévaloir la formation de bipolarons à fort taux d'oxydation.

Sur une chaîne polymérique de longueur donnée, les bipolarons sont en mesure d'accumuler plus de charges que les polarons pour des longueurs de défauts voisines (environ 4 unités monomériques) {19,22}.

Il semble évident qu'à taux de dopage élevé, de fortes interactions apparaissent entre les défauts et que les effets stériques deviennent importants. Dans des composés inorganiques, des interactions similaires conduisent à une déstabilisation des bipolarons {23}. Cet effet est encore plus prononcé dans un polymère unidimensionnel tel que le Ppy à cause du fort couplage [Electron-Phonon].

Des travaux effectués en 1989 par M. Löglund montrèrent, qu'à taux de dopage élevé, des films de polythiophène présentaient une densité d'états au dessus du niveau de Fermi, attribuable à la présence d'un réseau de polarons {21}.

De même, pour des polymères à niveau fondamental non dégénéré, Stafström et Brédas calculèrent en 1988 qu'un réseau de polarons était, à taux d'oxydation élevé, énergétiquement plus favorable que celui de bipolarons {24}.

III. MECANISME DE TRANSPORT DES CHARGES

Le mécanisme de transport des charges, polarons et bipolarons, sous l'action d'un champ électrique est encore mal compris. Nous citerons néanmoins les propositions suivantes :

- * les polarons ou bipolarons se meuvent le long de la chaîne polymérique par un processus de mouvement diffus, en tant que porteurs de charges à part entière. Ce mécanisme a été discuté par Chance {25} qui a mis en évidence une dépendance de la conductivité avec la concentration en porteurs de charges et démontré qu'elle devient maximale lorsque tous les sites sont remplis.
- * Les états bipolaroniques procurent uniquement les sites nécessaires à l'accueil des électrons. Lorsque ceux-ci se déplacent, il y a conversion des états qu'ils quittent de polarons à bipolarons, alors que les sites d'accueil sont convertis de bipolarons à polarons {26}. Cette proposition implique une concentration non négligeable en polarons Elle est contraire aux résultats montrant une prédominance de bipolarons à fort taux d'oxydation ainsi qu'à ceux privilégiant la formation d'un réseau purement polaronique.
- * Plusieurs chercheurs {26,27} ont démontré que la conductivité d'un film de polypyrrole était liée à la température suivant la relation $\text{Log}\sigma = -\alpha T^{-1/4} + \beta$ avec σ : conductivité, α et β constantes.

Un tel comportement suggère un mécanisme de conduction par sauts d'électrons dans un système tridimensionnel. Dans le cas d'un polymère conducteur tel que le Polypyrrole, la figure 9 représente les possibilités de sauts d'électrons interchaînes .

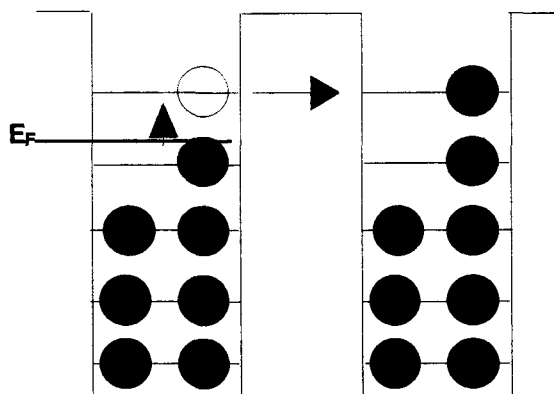


Figure 9 : Mécanisme de conduction par sauts d'électrons inter-chaînes selon Watanabe {27}

A chaque fois qu'un électron se meut entre les chaînes polymériques, un électron situé juste en dessous du niveau de Fermi E_F parvient à un état situé juste au dessus de celui-ci et peut alors être transféré sur la chaîne dont la fonction d'onde recouvre la première.

Chapitre 4

ETUDE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE A BASE DE POLYPYRROLE D'UN ALLIAGE [POLYOXYPHENYLENE / POLYAMIDE]

Depuis une dizaine d'années, des chercheurs tentent de déposer par voie chimique un film de polypyrrole à la surface de divers substrats {1,13,28}. Ce fut notamment le cas de R. BJORKLUND et I. LUNDSTROM qui étudièrent l'imprégnation de papier cellulosique par la polymérisation in situ du Pyrrole. Plus récemment, le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) en collaboration avec le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) étudia un traitement de surface conducteur de tissus synthétiques destinés à la fabrication de panneaux chauffants.

A notre connaissance, aucun travail de recherche n'avait encore été engagé sur la possibilité de rendre conductrice la surface d'alliages de polymères destinées à la carrosserie automobile. De plus, la mise en évidence des facteurs influençant la conductivité de surface et la compréhension de leurs rôles respectifs n'avaient pas été approfondis. Nos travaux ont donc consisté à explorer ce nouveau champ d'application et à apporter notre contribution quant à la compréhension des mécanismes intervenant.

I. FORMATION DE POLYPYRROLE A LA SURFACE DE L'ALLIAGE PPO/PA **APPROCHE DE LA FAISABILITE**

1. Procédés de traitement de surface utilisés :

L'obtention de la conductivité de la surface d'un alliage de polymères à partir de polypyrrole peut être obtenue par voie chimique par un procédé à une étape ou à deux étapes {13,28,29}. Dans le procédé à une étape, le substrat, dont on veut rendre la surface conductrice, est immergé dans une solution contenant le monomère Pyrrole à laquelle on ajoute l'oxydant. Dans ce type de procédé, du Polypyrrole se forme au sein de la solution et à la surface du substrat. Cette opération induit une perte de matière qui peut être importante (formation de Ppy au sein de la solution). De plus, elle ne permet le traitement que d'une charge de substrat.

Le procédé à deux étapes peut être décrit de la manière suivante :

ETAPE 1 * Immersion du substrat dans la solution de Pyrrole \Rightarrow IMPREGNATION

* Séchage

ETAPE 2 * Immersion du substrat dans la solution oxydante \Rightarrow POLYMERISATION

* Rinçage

* Séchage

Ce type de procédé à deux étapes que nous avons retenu pour notre étude, présente les avantages d'être théoriquement utilisable en continu jusqu'à consommation des réactifs Pyrrole et oxydant et de n'affecter que la surface du substrat.

Nous avons mis au point deux modes opératoires [Modop1] et [Modop2] qui ont été utilisés en fonction des besoins de l'expérimentation.

Le premier mode opératoire [Modop1] consiste à immerger en un premier temps, à température ambiante, une plaque d'alliage PPO/PA de 3mm d'épaisseur, de dimensions (6cm x 4cm), durant un temps t_{Py} dans 100cm³ d'une solution de Pyrrole. Après une opération de séchage, qui peut se faire selon les expériences à l'air libre ou en présence de diazote (N₂), la plaque est immergée dans 100cm³ de la solution oxydante durant un temps t_{Fe} . Un rinçage à l'eau déminéralisée de résistivité 1M Ω précède un séchage de 5mn en armoire chauffante.

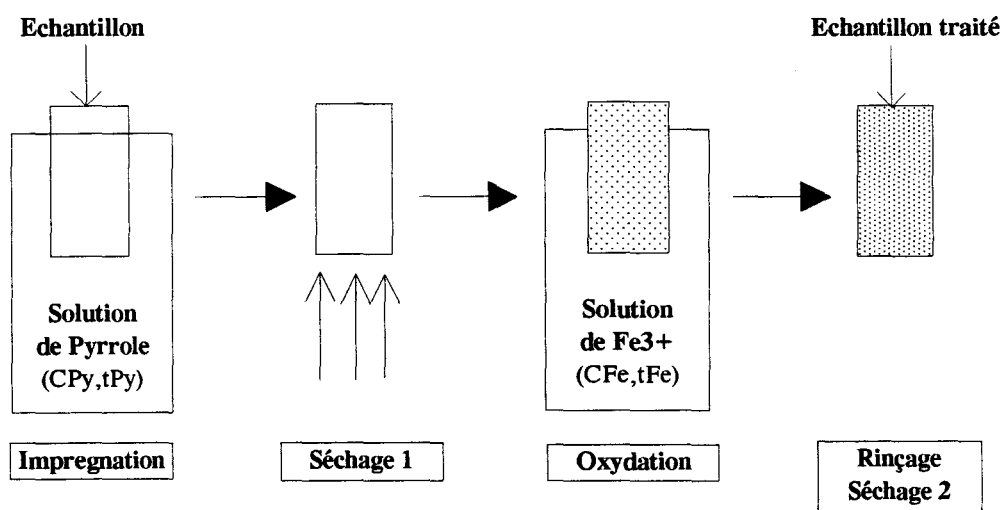


Figure 10 : Descriptif du mode opératoire Modop1

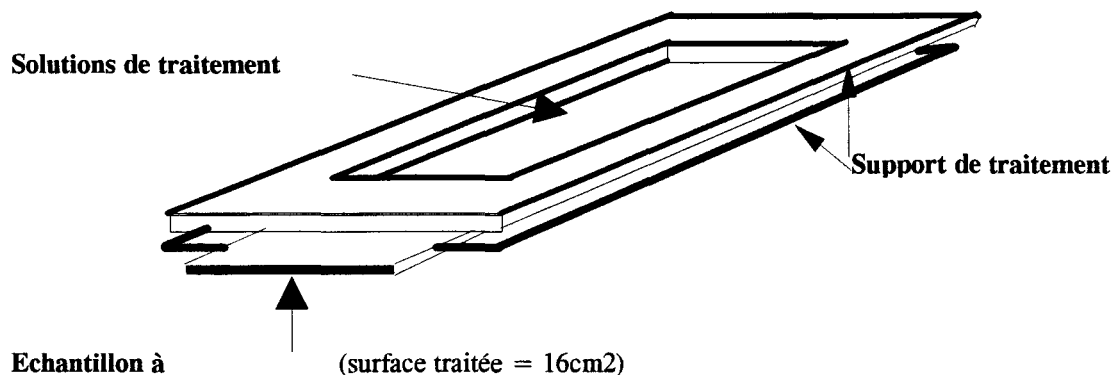


Figure 11 : Descriptif du mode opératoire Modop2

Dans le mode opératoire Modop2, une plaque de 3mm d'épaisseur et de dimensions (18cm x 3cm) est insérée dans un cadre étanche. La surface effectivement traitée est de 16cm². La première étape consiste à verser la solution de Pyrrole sur la plaque et de maintenir un temps de contact t_{py} . Après un séchage équivalent à celui de Modop1 on verse la solution oxydante. Après un temps de contact t_{Fe} , la plaque est rincée à l'eau déminéralisée puis est séchée.

2. Les matières utilisées :

- * Substrat : Alliage PPO/PA Noryl GTX 934 injecté par la Société General Electric sous forme de plaques de 3mm d'épaisseur. Les plaques sont nettoyées par un procédé classique de dégraissage manuel à l'isopropanol.
- * Pyrrole de chez Acros Organics de 99% de pureté. Il est conservé, à l'abri de la lumière, à une température de 6°C et est utilisé tel que sans distillation préalable.
- * Solution à 3.8moles/l de FeCl₃ de qualité 99% de pureté de chez CARLO ERA.
- * L'eau de qualité déminéralisée a une résistivité de 1MΩ.

3. La méthode de mesure de la conductivité de surface σ_s :

Nous avons voulu utiliser une méthode simple, adaptée à la taille des échantillons :

* Ohmètre LDM-7S 11-MA505984

* 2 électrodes positionnées perpendiculairement au substrat, écartées d'une distance de 1cm

* 10 mesures le long de l'axe central de l'échantillon

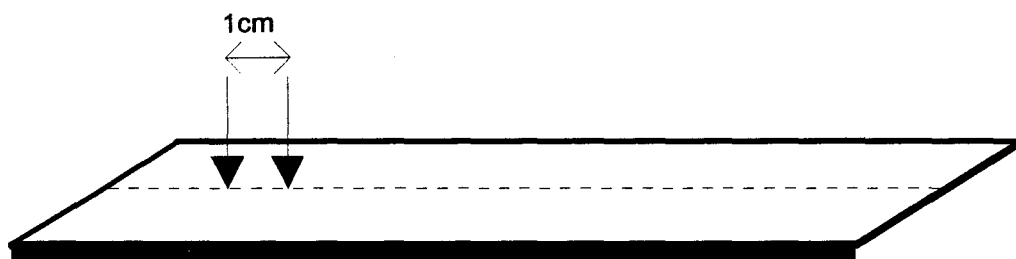


Figure 12 : Détermination de la conductivité de la surface

Cette méthode de mesure a été comparée, sur plusieurs échantillons, à la méthode quatre points de Van Der Pavn plus fréquemment utilisée mais peu adaptée à nos tailles d'échantillons. Le tableau 6 montre que les mesures effectuées sont du même ordre de grandeur.

Méthode Ohmètre ($\times 10^{-3}S$)	Méthode 4 points ($\times 10^{-3}S$)
2.6	3.8
1.6	1.6
1	1.6
2.1	2.3
2.3	1.9
3.2	5.1

Tableau 6 : Comparaison des méthodes de mesure de σ_s

4. Approche de la faisabilité d'un traitement de surface conducteur :

La première démarche consiste naturellement à vérifier qu'il est possible de polymériser du Polypyrrole à la surface de l'alliage PPO/PA afin de la rendre conductrice. La mesure de la conductivité de la surface de l'échantillon avant traitement n'est guère possible car elle est trop faible ($< 10^{-8}S$).

Le mode opératoire [Modop1] est utilisé pour cette première expérience en l'absence d'agitation.

L'éthanol, bon solvant du Pyrrole, est arbitrairement choisi.

Les paramètres suivants sont fixés:

Pyrrrole en solution dans l'éthanol, de concentration $C_{Py} = 1 \text{ mole/l}$
Temps d'immersion $t_{Py} = 15\text{mn}$ à température ambiante
Séchage étuve 5mn à $80^{\circ}C$
Solution aqueuse de $FeCl_3$ de concentration $C_{Fe} = 2.5 \text{ moles/l}$
Temps d'immersion $t_{Fe} = 15\text{mn}$ à température ambiante
Rinçage eau déminéralisée
Séchage étuve 5mn à $80^{\circ}C$

Le rapport molaire $(C_{Fe}/C_{Py})=2.5$ choisi pour cette première expérience fait suite à des résultats obtenus par plusieurs chercheurs, qui ont montré que la conductivité obtenue lors de la synthèse chimique du Polypyrrole par le couple [Pyrrole- $FeCl_3$] {8,9,30} était optimale dans ces conditions.

Après immersion de l'échantillon dans la solution oxydante, il y a formation d'un revêtement noir adhérent et insoluble.

Après séchage, la conductivité σ_s de la surface traitée est mesurée égale à $(650 \pm 120)10^{-6}S$.

La surface traitée du substrat est ensuite grattée avec soin afin de récupérer le polymère formé, en évitant au mieux la présence du substrat.

Une pastille du revêtement récupéré, enrobé dans KBr, est ensuite fabriquée et l'analyse infrarouge est réalisée sur spectromètre NICOLET MAGMA 550 à transformée de Fourier dans le domaine [4000-400cm⁻¹].

Parallèlement, il est procédé au mélange sous agitation des deux solutions de traitement afin de synthétiser du Polypyrrole hors substrat. Nous observons la formation rapide d'une masse noire. Celle-ci est filtrée et lavée abondamment avec successivement de l'éthanol et de l'eau. Le polymère obtenu est ensuite séché en armoire chauffante durant 3 heures à 110°C.

L'analyse infrarouge est conduite dans les mêmes conditions que précédemment.

Les spectres du polymère récupéré à la surface du substrat, du Polypyrrole synthétisé par mélange et de l'alliage PPO/PA sont représentés sur la figure 13 dans le domaine [1800-650cm⁻¹].

Les bandes situées au voisinage de 1500cm⁻¹, 1300cm⁻¹, 1170cm⁻¹ et 900cm⁻¹ sont caractéristiques du polypyrrole {8,27,31}. On retrouve effectivement des bandes à 1542cm⁻¹, 1307cm⁻¹, 1180cm⁻¹ et 916 cm⁻¹ sur le spectre correspondant à la synthèse du Polypyrrole hors substrat et des bandes localisées à 1545cm⁻¹, 1306cm⁻¹, 1183cm⁻¹ et 912cm⁻¹ sur le spectre du revêtement récupéré en surface

Ceci confirme bien que le mode opératoire Modop1 conduit à la formation de Polypyrrole à la surface de l'alliage.

Watanabe et col ont fait les attributions suivantes {27} :

- * La bande localisée aux environs de 1500cm⁻¹ correspond à l'élongation squelettale du noyau pyrrolique
- * Les bandes situées à 1300cm⁻¹ et 1180cm⁻¹ sont attribuées à la déformation dans le plan de la liaison =C-H
- * La vibration à 900cm⁻¹ correspond à la déformation de l'hétérocycle

La large bande d'absorption observée dans le domaine spectral $[3000-1600]\text{cm}^{-1}$ (figure 14) est généralement attribuée aux transitions électroniques liées à la présence des porteurs de charges sur les chaînes polymériques (polarons, bipolarons) {8,32,33}.

La figure 14 montre la persistance d'une bande à 3434cm^{-1} , attribuable à la vibration d'élongation N-H.

Ceci signifie que l'oxydation de la chaîne polymérique n'est pas optimale pour les conditions opératoires retenues pour cette première expérience. Pour des polymères de conductivité élevée, il est en effet connu que cette bande est masquée par les transitions électroniques dues aux porteurs de charges. Les analyses infrarouge du Chapitre 5 confirmeront ce fait.

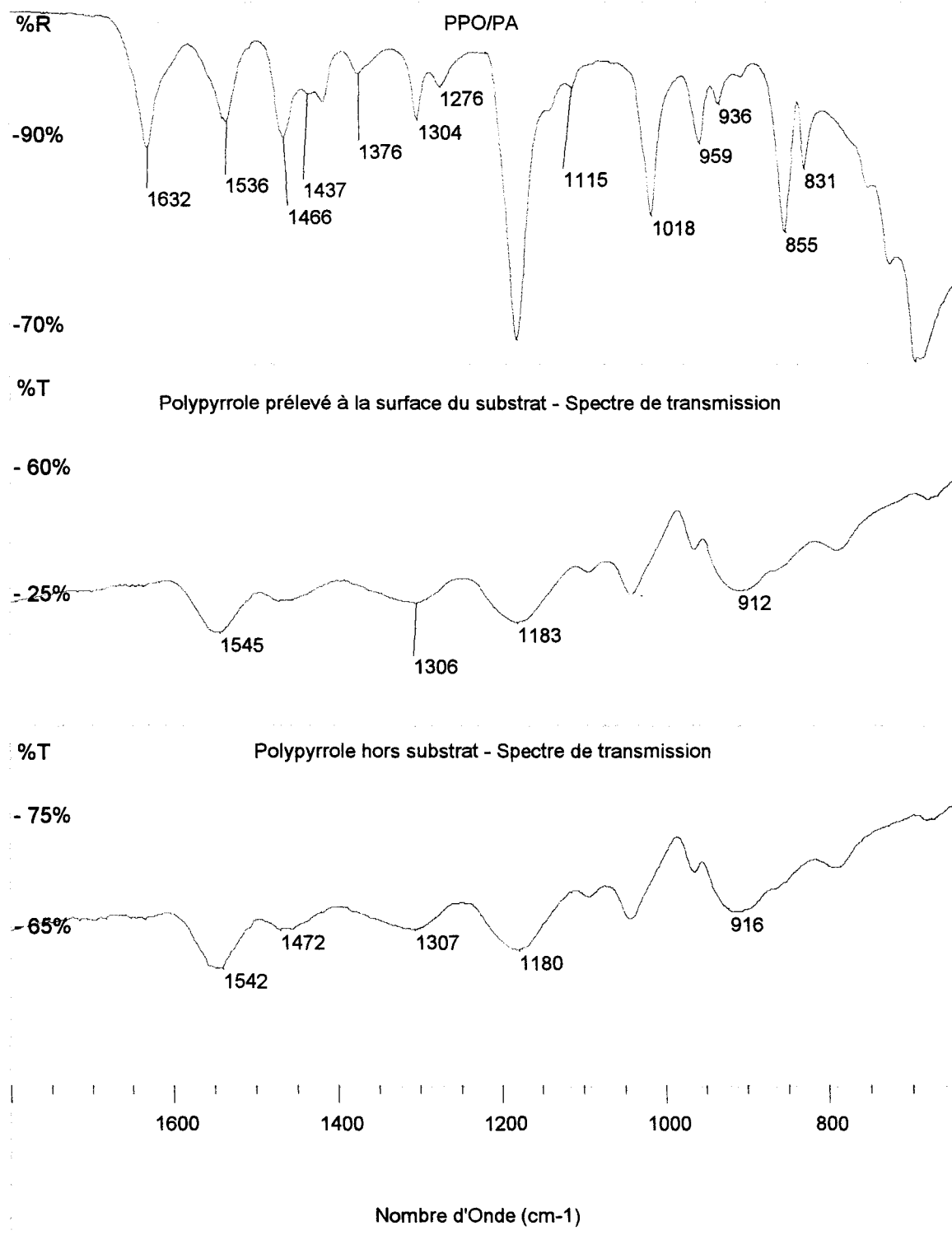


Figure 13 : Spectre IR dans le domaine $[1800-650]\text{cm}^{-1}$:
 * de l'alliage PPO/PA (spectre ATR)
 * du polymère récupéré en surface (transmission)
 * du Polypyrrole synthétisé hors substrat (transmission)

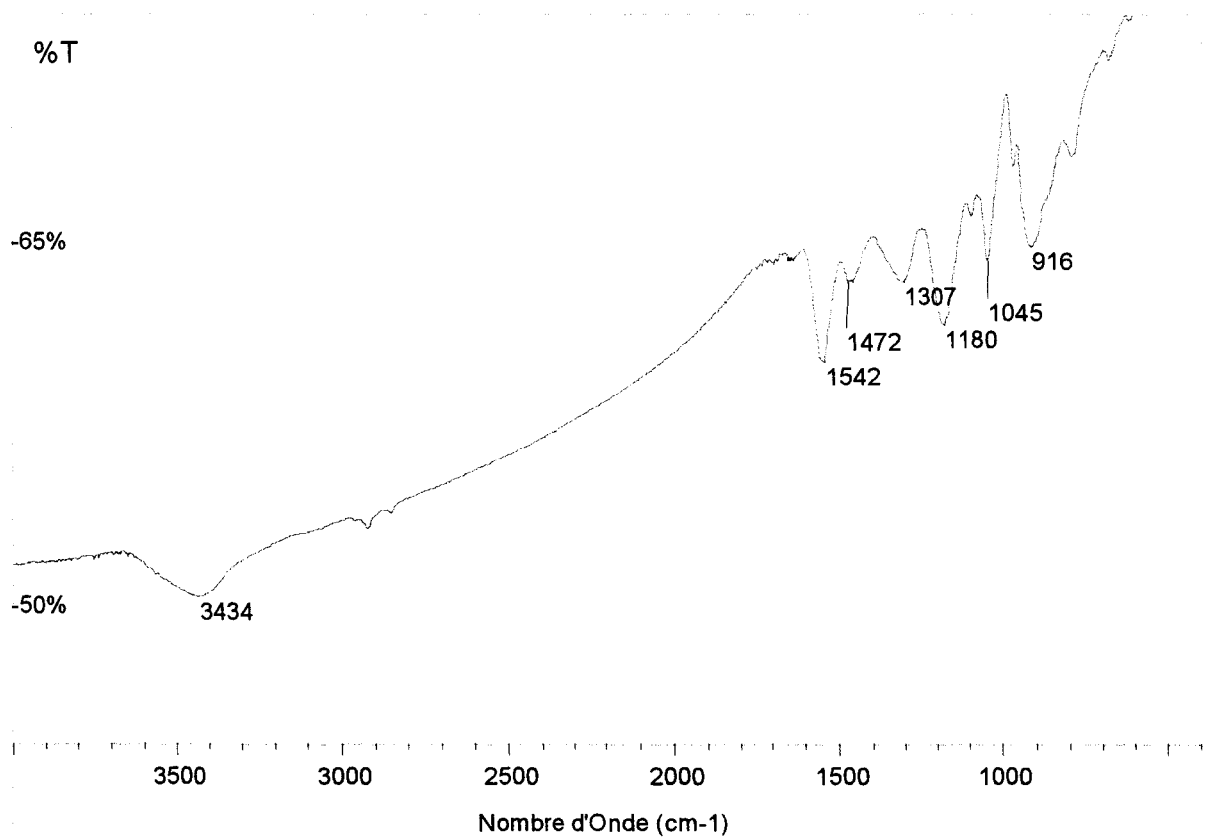
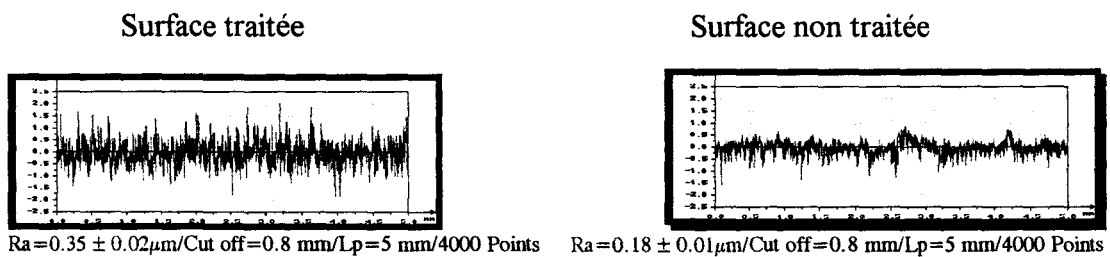
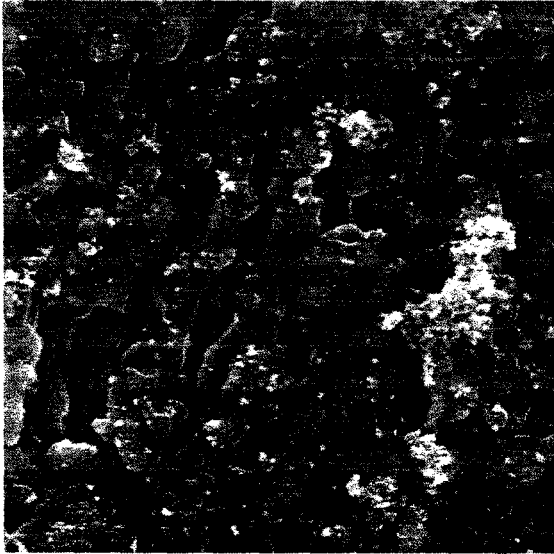


Figure 14 : Spectre de transmission IR dans le domaine $[4000-400]cm^{-1}$ du polypyrrole synthétisé hors substrat

La figure 15 représente des photographies au Microscope Electronique à Balayage de la morphologie de la surface traitée. On observe la présence d'une structure d'apparence globalement fibreuse correspondant au Polypyrrole. Les fibres ont un diamètre voisin du micron et semblent orientées dans une même direction. La comparaison des valeurs de Ra (moyenne arithmétique des déviations du profil par rapport à la ligne moyenne) montre un profil plus accidenté dans le cas de la surface traitée. (Ra=0.35 microns pour la surface traitée pour Ra=0.18 microns avant traitement)

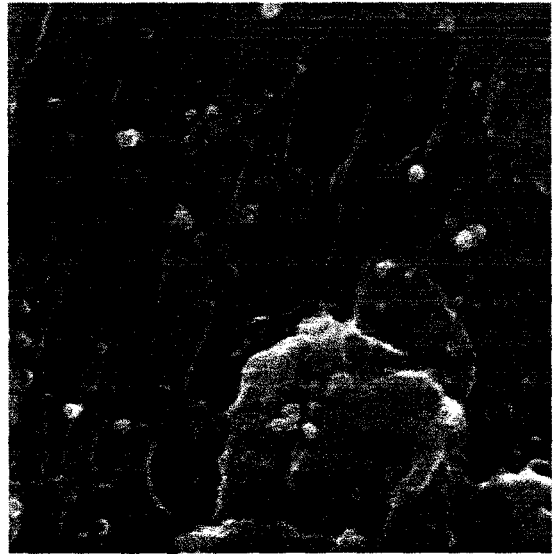


Surface traitée (x2300)



(50 microns)

Surface traitée (x10000)



(10 microns)

Surface non traitée (x2300)



Surface non traitée (x10000)

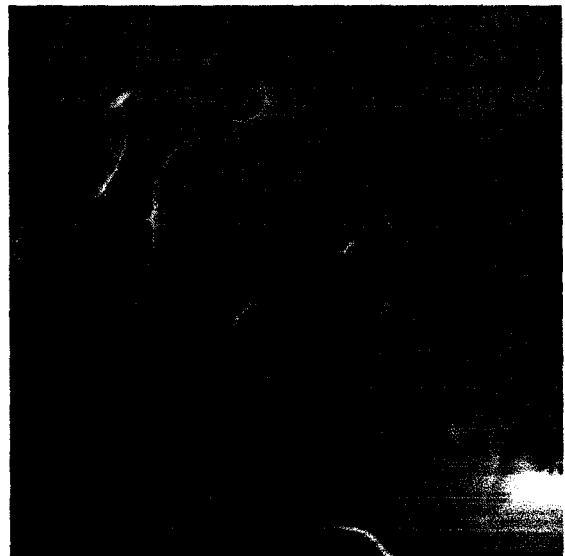


Figure 15 : Images au MEB de la surface d'un échantillon traité

Il est évident que nombre de facteurs peuvent influencer la formation du Polypyrrole à la surface de l'alliage et le niveau de conductivité obtenu. La polymérisation du Polypyrrole à la surface de l'alliage suppose un contact préalable du substrat PPO/PA ayant des caractéristiques de surface données ($\gamma_s=43\text{mNm}^{-1}$) avec une solution de Pyrrole. La composition de celle-ci influence vraisemblablement la mouillabilité de la surface et son imprégnation.

Pour des raisons équivalentes, il est probable que la composition de la solution oxydante joue un rôle important. Enfin, les concentrations des deux solutions et les temps de contact [Substrat-Solution] doivent influencer la conductivité.

Nous avons choisi de mener une expérimentation qui permette d'appréhender l'influence des facteurs qui suivent sur la conductivité de surface σ_s :

- * La nature du solvant de la solution de Pyrrole
- * La nature du solvant de la solution de FeCl_3
- * Les concentrations des solutions de Pyrrole et de FeCl_3
- * Les temps de contact du substrat avec ces deux solutions

II. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA CONDUCTIVITE σ_s

1. Influence de la nature du solvant de la solution de Pyrrole :

Cinq solvants répondant aux critères suivants sont sélectionnés :

- * Ils doivent être de bons solvants du monomère Pyrrole.
- * Les solvants doivent être faiblement donneurs d'électrons afin d'éviter, comme précédemment évoqué, l'inhibition de la réaction de polymérisation par formation d'un complexe stable ou fortement solvato avec FeCl_3 {9,10}.
- * Ils doivent être suffisamment différents pour favoriser l'observation de différences de conductivité.

Le procédé de traitement de surface [Modop2] est utilisé

Solutions de Pyrrole de concentration $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps de contact $t_{Py} = 5$ mn à température ambiante

Séchage sous flux d'azote à température ambiante (3mn)

Solution aqueuse de $FeCl_3$ de concentration $C_{Fe} = 3.8$ moles/l

Temps de contact $t_{Fe} = 5$ mn à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée

Séchage étuve 5mn à 80°C

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

La conductivité de la surface décroît de la manière suivante en fonction des solvants utilisés :

Dichlorométhane > Xylène > Ethanol > Isopropanol >> Propanol 1

Il ne se forme pas de revêtement dans le cas de l'éthane diol. Ceci peut être partiellement dû au temps d'évaporation très long nécessaire pour ce solvant, incompatible avec le processus de traitement [Modop2] retenu. Après le flux d'azote, la surface n'est pas sèche et le liquide restant est entraîné par la solution oxydante.

Si un revêtement noir apparaît dans le cas de l'acétone, aucune conductivité n'est pour autant mesurable. Nous avons pu observer une forte altération de la surface de l'échantillon.

Si l'on ajoute, hors substrat, la solution de Pyrrole (dans l'acétone) à la solution oxydante ou inversement, une forte réaction exothermique se produit et il apparaît un liquide noir visqueux non conducteur. L'ajout séparé de l'acétone à la solution oxydante ou au Pyrrole ne se traduit par aucun exotherme. L'élévation de la température est à l'origine du bouleversement de la morphologie de la surface de l'alliage.

	Conductivité σ_s (x 10^{-6} Siemens)	Observation lors de la phase d'oxydation
Dichlorométhane	362 ± 12	Formation rapide du film (≈10s) Revêtement uniforme
Xylène	173 ± 16	Formation du film en quelques mn Revêtement moins uniforme
Ethanol	100 ± 40	Formation du film en quelques mn Revêtement moins uniforme
Isopropanol	70 ± 40	Formation du film en quelques mn Revêtement peu uniforme
Propanol 1	env. $5 \cdot 10^{-5}$	Revêtement très hétérogène
Ethane diol	Pas de revêtement	Séchage très lent (environ 30mn) Pas de film
Acétone	Pas de conductivité mesurable	Altération de la surface

Tableau 7 : Influence de la nature du solvant de la solution de Pyrrole sur σ_s

La tension superficielle T_1 des solutions de Pyrrole, ayant conduit à la formation d'un revêtement conducteur, est déterminée parallèlement au traitement de surface des échantillons d'alliage.

Ces opérations sont effectuées sur tensiomètre PROLABO TENSIMAT N3, des mesures de tension étant relevées toutes les 30s durant 3mn. Le tableau 8 rassemble les valeurs obtenues.

Temps	T_1^{30s}	T_1^{60s}	T_1^{90s}	T_1^{120s}	T_1^{150s}	T_1^{180s}	σ_s (10^{-6} S)
Solvants							
Dichlorométhane	33.6 33.4	33.8 33.7	34.2 34.3	34.3 34.2	34.4 34.4	34.3 34.2	362
Xylène	30.9 31	30.9 31	30.9 31	31 31	31 31.1	31 31.1	173
Ethanol	27.4 27.4	27.4 27.5	27.4 27.5	27.4 27.4	27.5 27.5	27.5 27.5	100
Isopropanol	25.7 25.6	25.7 25.6	25.7 25.6	25.7 25.6	25.7 25.6	25.7 25.6	70

Tableau 8 : Détermination de la Tension Superficielle (mNm^{-1}) des solutions de Pyrrole

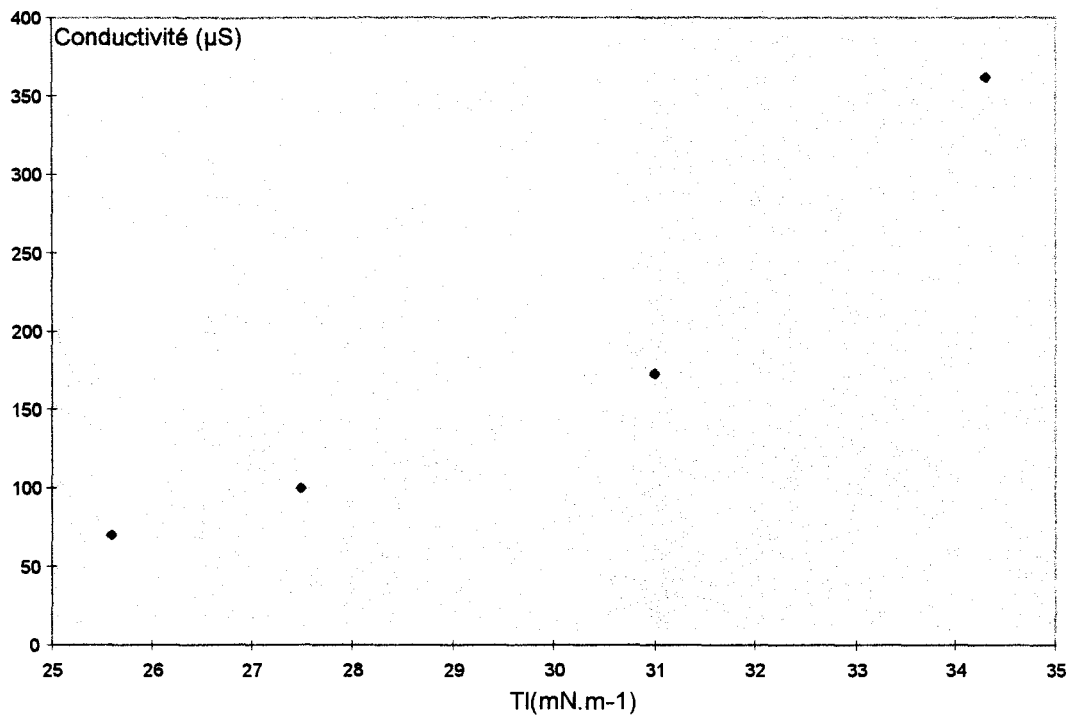


Figure 16 : Conductivité de surface σ_s - tension superficielle T_l

Il est connu que, pour un interface [Solide-Liquide] donné, le mouillage du solide est d'autant meilleur que la tension superficielle du liquide est basse. L'isopropanol ($T_l=25.7\text{mN.m}^{-1}$) est souvent utilisé pour cette raison en tant qu'agent de nettoyage des alliages de polymères de faible énergie de surface tels que le Polypropylène (33mN.m^{-1}).

Le tableau 8 et la figure 16 montrent cependant que la conductivité de surface σ_s et la tension superficielle T_l évoluent dans le même sens. En effet, plus la tension superficielle est élevée, meilleure est la conductivité.

Si un bon mouillage de la surface est une condition préalable, d'autres facteurs influent qui favorisent l'imprégnation du substrat par la solution de Pyrrole. Des travaux réalisés sur des substrats tels que le Polyéthylène avec des solvants polaires et non polaires montrent que l'interface [Substrat-Solvant] ne peut être décrit par le seul phénomène de mouillage {34,35}.

Des phénomènes de modification de la phase solide tels que le gonflement ou encore la dissolution sont à considérer. La surface du substrat ne doit pas être considérée comme idéale, géométriquement définie.

L'attaque superficielle observée indique une modification de la surface de l'alliage.

Ce phénomène est important dans le cas du dichlorométhane puisque la surface, initialement brillante, devient mate après quelques minutes de contact avec ce solvant.

On peut penser que l'homogénéité de l'attaque superficielle est d'autant plus grande que le solvant a un caractère agressif voisin vis à vis des deux composants de l'alliage.

Des tests de résistance chimique sont effectués avec les différents solvants sur une plaque de Polyamide PA66 et une plaque de Polyoxyphénylène. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9

	Ethanol	Acétone	Xylène	Dichlorométhane
Polyamide PA66	Pas d'attaque superficielle visible	Pas d'attaque superficielle visible	Pas d'attaque superficielle visible	Attaque superficielle
Polyoxyphénylène	Pas d'attaque superficielle visible	Pas d'attaque superficielle visible	Attaque superficielle	Attaque superficielle

Tableau 9 : Résistance chimique d'échantillons de PPO et de PA66 à différents solvants

Le dichlorométhane répond au critère d'attaque superficielle homogène que nous avons évoqué. Il contribue à l'apparition d'un film uniforme de Polypyrrole.

La conductivité de surface σ_s , étant vraisemblablement liée à la quantité de Pyrrole imprégnée dans le substrat PPO/PA, l'augmentation de masse d'échantillons d'alliage mis en contact avec les différentes solutions de Pyrrole est ensuite mesurée. Parallèlement, une analyse IR par ATR des surfaces imprégnées est réalisée. Le mode opératoire suivant est retenu :

Mode opératoire [Modop2]

Solution de Pyrrole de concentration $C_{Py} = 4.8$ moles/l
 Temps de contact $t_{py} = 5$ mn à température ambiante
 Séchage sous flux d'azote à température ambiante (3mn)
 Mesure de la prise de masse initiale Δ_{mi}
 Spectre ATR initial

L'évolution de la prise de masse Δ_{mi} des échantillons d'alliage en fonction du type de solvant de la solution de Pyrrole utilisé (tableau 10) va dans le même sens que celle de la conductivité.

Solutions de Py (4.8 moles/l)	Δ_{mi} (mg/cm ²)	σ_s (10 ⁻⁶ S)
Dichlorométhane	1.6	362
Xylène	0.7	173
Ethanol	0.4	100
Isopropanol	0.4	70

Tableau 10 : Prises de masse Δ_{mi} en fonction du solvant de la solution de Py utilisé

L'enrichissement du substrat en solution de Pyrrole joue un rôle important. Il ne traduit cependant pas forcément un enrichissement en monomère Pyrrole puisqu'il faut tenir compte de la vitesse avec laquelle le solvant s'évapore après l'imprégnation du substrat. L'expérimentation précédente est reconduite avec les solvants seuls en sélectionnant ceux ayant conféré les meilleures conductivités de surface.

Mode opératoire [Modop2]

Solvant S _i
Temps de contact $t_{py} = 5mn$ à température ambiante
Séchage sous flux d'azote à température ambiante (3mn)
Détermination du % évaporé après 10mn

Solvants	Dichlorométhane	Ethanol	Xylène
% évaporation après 10mn	37.5	50	100

Tableau 11 : Pourcentage de solvant évaporé après 10mn

Ces résultats sont intéressants. Il y a une rétention d'éthanol importante après 10mn (50% du solvant encore présent), une évaporation rapide du xylène (100%), une forte rétention de dichlorométhane (62.5% encore présent après 10mn) en dépit d'une vitesse d'évaporation élevée. L'absence de rétention dans le cas du xylène semble indiquer une faible profondeur de diffusion (enrichissement en surface) et peu d'interactions avec l'alliage de polymères. En revanche, la forte rétention de dichlorométhane peut être révélatrice d'une profondeur de diffusion élevée et de fortes interactions avec le substrat.

L'analyse des spectres ATR de la figure 17 conforte l'avantage qu'il y a à privilégier le dichlorométhane.

Les bandes observées au voisinage de 3400cm^{-1} et 1075cm^{-1} avaient été précédemment attribuées aux modes de vibrations d'élongation de la liaison N-H (3400cm^{-1}) et de la liaison C-H (1075cm^{-1}).

Celle située au voisinage de 1180cm^{-1} fait partie d'un groupe de bandes correspondant à la vibration d'élongation des C-H aromatiques de l'alliage PPO/PA.

La comparaison du rapport des intensités de bandes $[I^{3400}/I^{1180}]$ rapportées dans le tableau 12 doivent permettre d'apprécier les différences d'imprégnation en Pyrrole en fonction du solvant considéré. Cette comparaison doit cependant être faite avec discernement. En effet il a été mis en évidence une rétention du solvant éthanol après 10mn. Dans ce cas précis, les vibrations localisées à 3400cm^{-1} et 1075cm^{-1} ne peuvent être uniquement attribuées à l'espèce Pyrrole. En effet, ces vibrations peuvent également être attribuées aux -OH liés et -OH libres de l'éthanol. C'est également vrai pour l'isopropanol. Ceci explique que ce rapport de bandes $[I^{3400}/I^{1180}]$ semble favorable au solvant éthanol si on le compare au xylène.

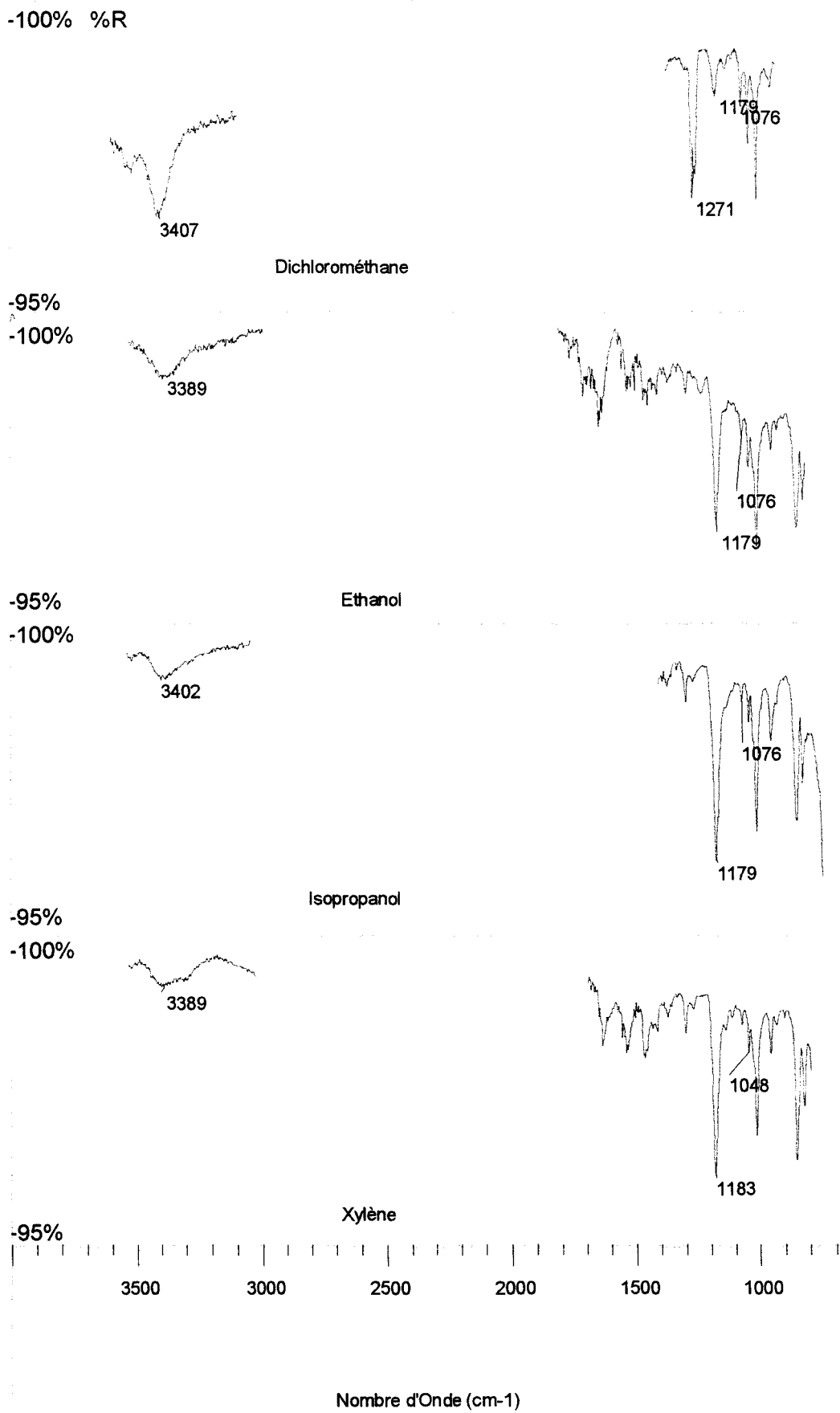


Figure 17 : Spectres ATR initiaux en fonction du solvant de la solution de Py utilisé

Solvants du Pyrrole	$[I^{3400}/I^{1180}]$	Remarques
Dichlorométhane	2.1	
Xylène	0.17	
Ethanol	0.37	$\nu_{N-H} + \nu_{O-H}$
Isopropanol	0.19	$\nu_{N-H} + \nu_{O-H}$

Tableau 12 : Rapport des intensités de bandes $[I^{3400}/I^{1080}]$ pour les différentes solutions de Pyrrole

L'importance de l'enrichissement en Pyrrole lorsque le solvant utilisé est le dichlorométhane est ici encore vérifiée. Les spectres ATR de la figure 18, effectués 30mn après chaque expérience, montrent la persistance d'une bande importante à 3400cm^{-1} dans le cas du dichlorométhane et de l'éthanol (vraisemblablement attribuable dans ce dernier cas à la présence de Pyrrole et à la rétention d'éthanol).

Le dichlorométhane, repérable initialement par la bande de vibration localisée aux environs de 1271cm^{-1} , n'apparaît plus après 30mn, ce qui traduit l'évaporation de ce solvant après 30mn, dans l'épaisseur d'alliage analysée par la technique ATR (environ 2microns).

L'ensemble de ces résultats conduisent à privilégier l'utilisation du dichlorométhane.

Le dichlorométhane sera le solvant du Pyrrole utilisé pour la suite de l'étude

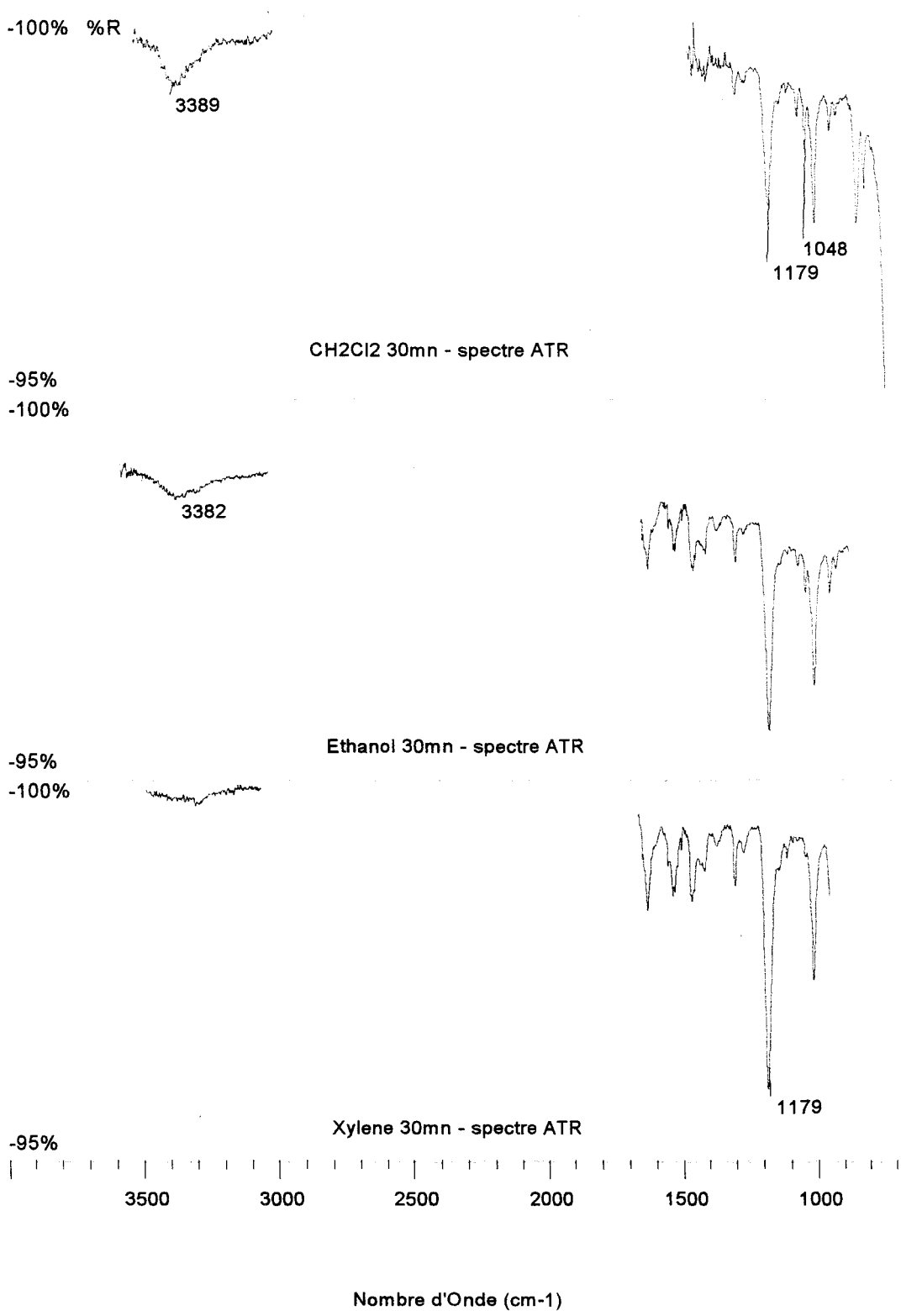


Figure 18 : Spectres ATR après 30mn en fonction du solvant de la solution de Py utilisé

2. Influence de la composition du mélange solvants de la solution oxydante :

Il est raisonnable de penser que la nature du solvant de la solution de FeCl_3 va affecter la mouillabilité de la surface de l'alliage imprégnée de Pyrrole. Certaines études font référence à l'utilisation de solvants tels que le diéthyl éther ou le méthanol {9,36} mais l'eau est plus généralement utilisée. Nous avons choisi d'utiliser l'eau déminéralisée de résistivité $1\text{M}\Omega$ car elle est plus adaptée à un processus de traitement de surface industriel.

Il demeure cependant possible de modifier les propriétés de mouillabilité de la solution oxydante en ajoutant des agents tensio-actifs.

Divers composants sont bien connus, par exemple de type polysiloxane, qui permettent à faible concentration de diminuer la tension superficielle du liquide. Nous avons vérifié que ce type de molécules pouvait fortement affecter le processus de polymérisation du Pyrrole.

L'isopropanol (IPA), solvant miscible à l'eau connu pour améliorer la mouillabilité de la surface de la plupart des alliages de polymères, est choisi.

Les tensions de surface données par la littérature à 20°C pour l'eau distillée et l'isopropanol en contact avec l'air, sont respectivement de 73 mN.m^{-1} et 21.7 mN.m^{-1} .

L'objet de cette expérimentation est de déterminer l'influence de la concentration en isopropanol [IPA] dans la solution aqueuse de FeCl_3 sur la conductivité de surface σ_s .

[Modop1] en l'absence d'agitation.

Pyrrole en solution dans CH_2Cl_2	$C_{\text{PY}} = 3.7 \text{ moles/l}$
Temps d'immersion $t_{\text{PY}} = 5\text{mn}$ à température ambiante	
Séchage étuve 5mn à 80°C	
Solution de FeCl_3 dans $\text{H}_2\text{O} + \text{IPA}$ (entre 0 et 8.4% de IPA en masse)	$C_{\text{Fe}} = 2.5 \text{ moles/l}$
Temps d'immersion $t_{\text{Fe}} = 5\text{mn}$ à température ambiante	
Rinçage eau déminéralisée	
Séchage étuve 5mn à 80°C	

Le tableau 13 rassemble les résultats des différentes expériences.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
%IPA*	8.4	5.6	4.2	2.8	0
σ_s (μS)	4670	2580	576	270	131
Ecart type (μS)	857	136	51.6	25.7	13.7

* en masse dans le mélange (H_2O , IPA)

Tableau 13 : Influence de la concentration en isopropanol sur la conductivité σ_s

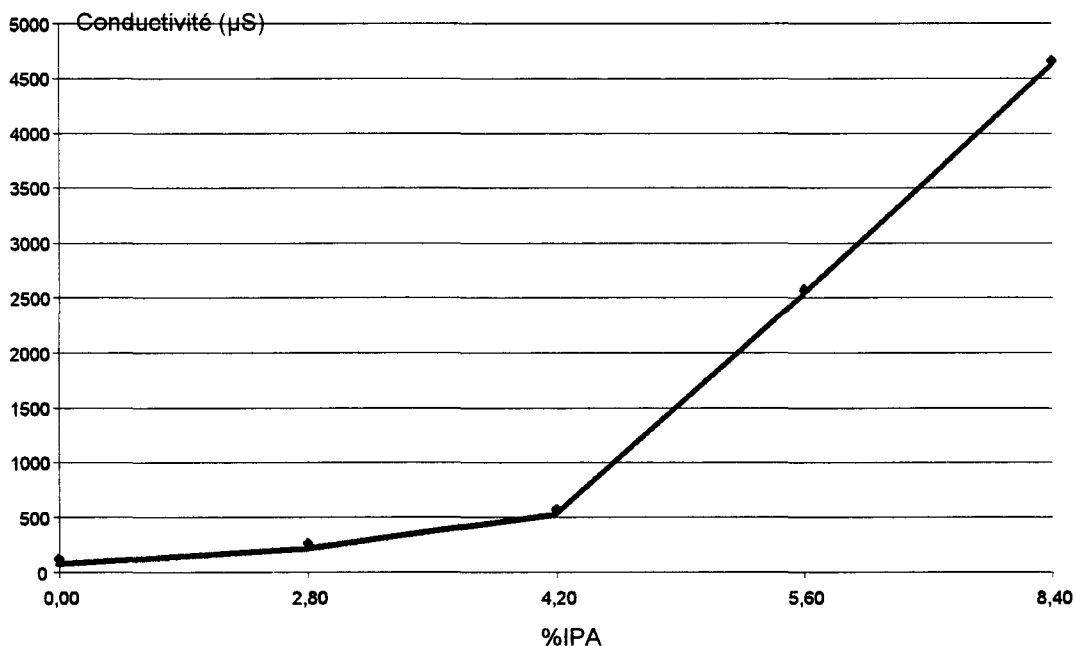


Figure 19 : Influence de la concentration en isopropanol sur la conductivité σ_s

Deux droites distinctes apparaissent sur la courbe de la figure 19.

Dans le domaine de concentration [0%-4.2%], une droite caractérisée par une pente de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6} \text{S}$ décrit une légère augmentation de la conductivité de surface, proportionnellement à la concentration en isopropanol. Puis, dans le domaine [4.2%-8.4%], une augmentation beaucoup plus importante de la conductivité est constatée. Celle-ci est décrite par une droite dont la pente est de l'ordre de $975 \cdot 10^{-6} \text{S}$. Il faut remarquer que la présence de 8.4% d'isopropanol dans le mélange [H_2O , IPA] permet d'augmenter la conductivité d'un facteur 35 par rapport à la solution oxydante sans isopropanol.

Il a déjà été évoqué que la nature du milieu solvant peut affecter le processus de polymérisation et la conductivité du polypyrrole formé.

Il est nécessaire de vérifier si la contribution du solvant isopropanol ne concerne que l'amélioration de l'imprégnation de l'oxydant au sein du substrat.

Il est donc procédé à la synthèse hors substrat de Polypyrrole par mélange des solutions de Py et de Fe^{3+} de la manière suivante :

Ppy^(réf) : Mélange durant 15mn à température ambiante de 10cm^3 d'une solution de Py à 3.7moles/l dans CH_2Cl_2 et de 10cm^3 d'une solution aqueuse (0% IPA) de Fe^{3+} à 2.5 moles/l.

Ppy^(IPA) : Mélange durant 15mn à température ambiante de 10cm^3 d'une solution de Py à 3.7moles/l dans CH_2Cl_2 et de 10cm^3 d'une solution de Fe^{3+} à 2.5 moles/l dans le mélange eau-IPA (8.4% en masse d'IPA).

Après avoir été abondamment rincés avec successivement de l'éthanol et de l'eau, les polymères sont séchés durant 3 heures à 110°C . Des pastilles d'épaisseur équivalente sont ensuite fabriquées sur presse de 10^5N . Les mesures de conductivité effectuées sur ces deux échantillons montrent que la conductivité est la même (de l'ordre de 10^{-3}S). L'isopropanol n'influe donc pas le processus de polymérisation et d'oxydation des chaînes de Ppy. La différence importante de conductivité observée lors du traitement de surface de l'alliage PPO/PA, liée à la présence d'IPA, confirme bien le rôle que ce composant joue quant à l'amélioration de la mouillabilité de surface de la solution de Fe^{3+} qui favorise la diffusion des espèces oxydantes au sein du substrat enrichi en Pyrrole.

3. Influence des concentrations en Pyrrole et FeCl_3 et des temps d'immersion

On peut logiquement prévoir que les concentrations en espèces actives Pyrrole et Fe^{3+} influencent la conductivité mesurée en surface. Il est probable que plus les concentrations sont élevées, plus la quantité de polymère Polypyrrole formée est importante, plus la conductivité de surface est élevée.

D'autre part, il est également permis de penser que l'imprégnation du substrat PPO/PA par les deux solutions est tributaire des temps de contact [Substrat-Solution].

Nous avons choisi d'utiliser une démarche en plan d'expériences afin d'étudier l'influence de quatre facteurs :

- * Concentration en monomère Pyrrole, C_{Py}
- * Concentration en Fe^{3+} , C_{Fe}
- * Temps de contact avec la solution de Pyrrole, t_{Py}
- * Temps de contact avec la solution oxydante, t_{Fe}

sur la conductivité de surface σ_s de l'alliage PPO/PA traité. Le mode opératoire [Modop2] a été utilisé pour cette expérimentation.

Solution de Pyrrole dans le dichlorométhane de concentration C_{Py}
 Temps de contact t_{Py} à température ambiante
 Flux d'azote à température ambiante jusqu'à séchage
 Solution aqueuse de $FeCl_3$ de concentration C_{Fe}
 Temps de contact t_{Fe} à température ambiante
 Rinçage eau déminéralisée
 Séchage étuve 5mn à 80°C

Un plan factoriel à 2 niveaux {37} correspondant au modèle linéaire avec interactions est choisi :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4$$

Les variables codées sont définies à partir des variables réelles de la manière suivante :

$$X = \frac{\text{Variable réelle} - \text{Milieu de l'étendue}}{\text{Moitié de l'étendue}}$$

Le tableau 14 présente les domaines de variation considérés

Facteurs	Domaines de variation	Variables codées
C_{Py}	1.2 - 4.8 moles/l [-1 +1]	$X_1 = (C_{Py} - 3)/1.8$
C_{Fe}	0.925 - 3.8 moles/l [-1 +1]	$X_2 = (C_{Fe} - 2.363)/1,437$
t_{Py}	2 - 15mn [-1 +1]	$X_3 = (t_{Py} - 8,5)/6,5$
t_{Fe}	2 - 15mn [-1 +1]	$X_4 = (t_{Fe} - 8,5)/6,5$

Tableau 14 : Domaine de variation des facteurs C_{Py} , C_{Fe} , t_{Py} , t_{Fe}

Des expériences sont répétées au centre du domaine expérimental afin de vérifier que la variance du modèle est inférieure à celle de l'expérimentation. Les tableaux 15 et 16 décrivent la matrice du modèle, la matrice d'expériences et les résultats de l'expérimentation.

Les quatre répétitions au centre du domaine expérimental (0000) permettent d'estimer la précision de l'expérimentation. Une moyenne de $277.5 \cdot 10^{-6} S$ et une estimation de l'écart type de $30 \cdot 10^{-6} S$ sont obtenus. L'ordre de grandeur de l'écart type paraît convenable pour un tel procédé et nous pouvons considérer que le procédé retenu est reproductible.

N°essai	X1 (C _{Py})	X2 (C _{Fe})	X3 (t _{Py})	X4 (t _{Fe})	X12	X13	X14	X23	X24	X34	X123	X134	X234	X1234
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
7	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
12	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
14	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 15 : Influence des facteurs C_{Py}, C_{Fe}, t_{Py}, t_{Fe} sur la conductivité - Matrice du modèle

N°essai	X1 (C _{Py})	X2 (C _{Fe})	X3 (t _{Py})	X4 (t _{Fe})	C _{Py} (moles/l)	C _{Fe} (moles/l)	t _{Py} (mn)	t _{Fe} (mn)	σ _s (10 ⁻⁶ S)
1	-1	-1	-1	-1	1.2	0.925	2	2	110
2	1	-1	-1	-1	4.8	0.925	2	2	240
3	-1	1	-1	-1	1.2	3.8	2	2	9.4
4	1	1	-1	-1	4.8	3.8	2	2	97
5	-1	-1	1	-1	1.2	0.925	15	2	270
6	1	-1	1	-1	4.8	0.925	15	2	470
7	-1	1	1	-1	1.2	3.8	15	2	20
8	1	1	1	-1	4.8	3.8	15	2	150
9	-1	-1	-1	1	1.2	0.925	2	15	300
10	1	-1	-1	1	4.8	0.925	2	15	940
11	-1	1	-1	1	1.2	3.8	2	15	18
12	1	1	-1	1	4.8	3.8	2	15	100
13	-1	-1	1	1	1.2	0.925	15	15	630
14	1	-1	1	1	4.8	0.925	15	15	1400
15	-1	1	1	1	1.2	3.8	15	15	30
16	1	1	1	1	4.8	3.8	15	15	110
17	0	0	0	0	3.0	2.362	8.5	8.5	240
18	0	0	0	0	3.0	2.362	8.5	8.5	290
19	0	0	0	0	3.0	2.362	8.5	8.5	270
20	0	0	0	0	3.0	2.362	8.5	8.5	310

Tableau 16 : Influence des facteurs C_{Py}, C_{Fe}, t_{Py}, t_{Fe} sur la conductivité
Matrice d'expériences et résultats

Après analyse de la régression, le modèle suivant a été estimé représentatif, dans le domaine expérimental exploré, de la propriété "Conductivité σ_s" observée :

(σ_s est ici exprimée en microSiemens).

$$\sigma_s = 300.2 + 132.5X_1 - 239.1X_2 + 79.1X_3 + 135.1X_4 - 85X_1X_2 + 15X_1X_3 + 64X_1X_4 - 68.4X_2X_3 - 137.4X_2X_4 + 22.4X_1X_2X_3 - 71X_1X_2X_4 - 27.6X_2X_3X_4$$

La complexité d'un tel modèle rend son interprétation difficile.

La première démarche consiste à analyser la contribution des différents facteurs et interactions à partir des estimations des coefficients a_j .

Estimations des coefficients a_j	Variables associées	Contributions à σ_s	
		> 0	< 0
$a_1 = + 132.5$	C_{Py}	Forte	/
$a_2 = - 239.1$	C_{Fe}	/	Forte
$a_3 = + 79.1$	t_{Py}	Moyenne	/
$a_4 = + 135.1$	t_{Fe}	Forte	/
$a_{12} = -85$	$C_{Py} \cdot C_{Fe}$	/	Moyenne
$a_{13} = +15$	$C_{Py} \cdot t_{Py}$	Faible	/
$a_{14} = +64$	$C_{Py} \cdot t_{Fe}$	Moyenne	/
$a_{23} = -68.4$	$C_{Fe} \cdot t_{Py}$	/	Moyenne
$a_{24} = -137.4$	$C_{Fe} \cdot t_{Fe}$	/	Forte
$a_{123} = +22.4$	$C_{Py} \cdot C_{Fe} \cdot t_{Py}$	Faible	/
$a_{124} = -71$	$C_{Py} \cdot C_{Fe} \cdot t_{Fe}$	/	Moyenne
$a_{234} = -27.6$	$C_{Fe} \cdot t_{Py} \cdot t_{Fe}$	/	Faible

Tableau 17 : Contributions à σ_s des facteurs C_{Py} , C_{Fe} , t_{Py} , t_{Fe} et de leurs interactions

Les contributions positives à σ_s sont fortes pour C_{Py} et t_{Fe} . Cela signifie que, dans le domaine considéré, une augmentation de ces facteurs se traduit par une augmentation de la conductivité.

En revanche, les fortes contributions négatives de C_{Fe} et de l'interaction $C_{Fe} \cdot t_{Fe}$ induit un effet inverse. L'utilisation, à partir du modèle retenu, des courbes d'isoréponse permet d'affiner l'analyse. Les figures 20 et 21 représentent les courbes suivantes :

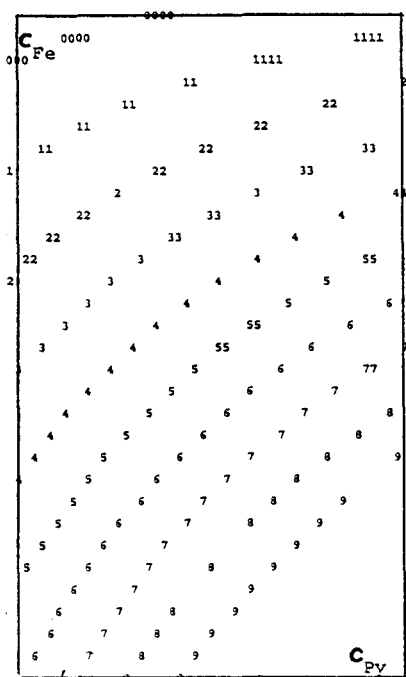
* Les courbes d'isoréponse pour le couple X_1, X_2 (C_{Py} , C_{Fe}) et des valeurs constantes de X_3 (t_{Py}) et X_4 (t_{Fe})

* Les courbes d'isoréponse pour le couple X_3, X_4 (t_{Py} , t_{Fe}) et des valeurs constantes de X_1 (C_{Py}) et X_2 (C_{Fe})

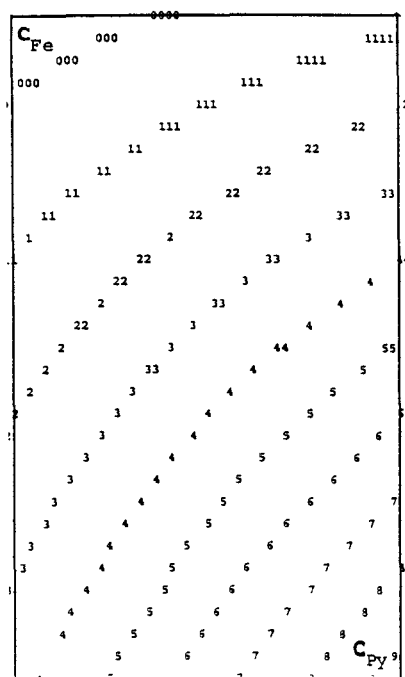
Ces courbes sont codées, chaque code correspondant à un niveau de conductivité donné.

Code	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_s(\mu S)$	50	150	250	350	450	550	650	750	850	950

Code	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_s(\mu S)$	50	125	200	275	350	425	500	575	650	725

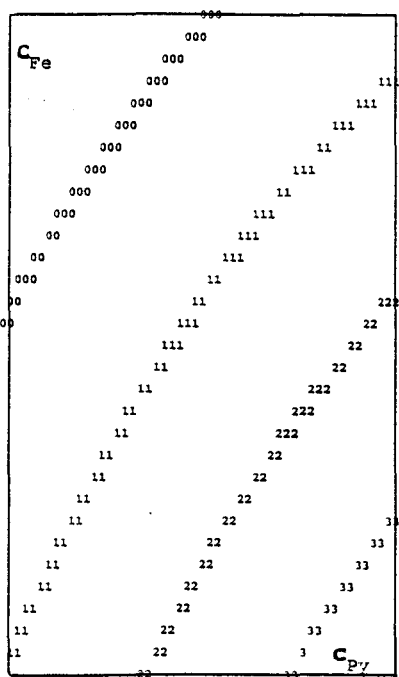


$(X_3=1; X_4=1)$



$(X_3=0; X_4=0)$

Code	0	1	2	3	4
$\sigma_s(\mu S)$	50	100	150	200	250

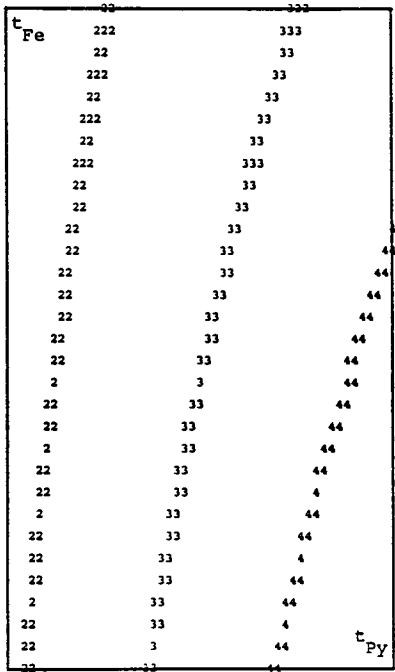


$(X_3=-1; X_4=-1)$

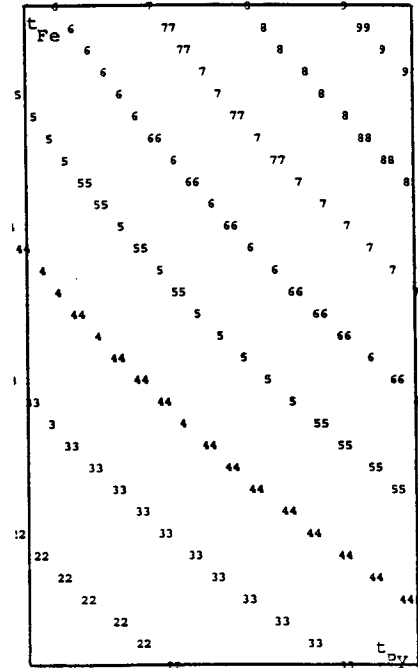
Figure 20 : Courbes d'isoreponse pour le couple X_1, X_2 (C_{Py} , C_{Fe})

Code	0	1	2	3	4	5
$\sigma_s(\mu S)$	50	70	90	110	130	150

Code	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_s(\mu S)$	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500

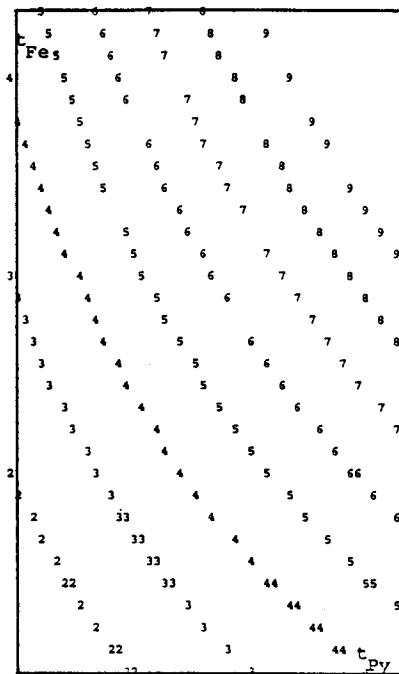


$(X_1=1; X_2=1)$



$(X_1=0; X_2=0)$

Code	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_s(\mu S)$	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500



$(X_1=-1; X_2=-1)$

Figure 21 : Courbes d'isoreponse pour le couple X_3, X_4 (t_{py}, t_{Fe})

Exploitation des résultats :

Courbes (X₁, X₂)

L'allure des courbes reste globalement la même quelles que soient les valeurs fixées pour X₃ et X₄ (t_{py} et t_{fe}). Les fortes contributions à σ_s de C_{py} (>0) et C_{fe} (<0) se retrouvent ici.

Pour les couples (X₃=0, X₄=0) et (X₃=1, X₄=1) correspondant respectivement aux temps d'immersion (t_{py}=8.5mn, t_{fe}=8.5mn) et (t_{py}=15mn, t_{fe}=15mn), l'augmentation de la concentration en oxydant se traduit par une diminution de la conductivité.

Ceci va à l'encontre de la plupart des études effectuées sur le sujet qui montrent une contribution positive de C_{fe}. Dans notre cas, dans le domaine étudié, la conductivité σ_s sera d'autant plus élevée que la concentration en Pyrrole sera élevée et la concentration en Fe³⁺ sera faible. Le couple (C_{py}=4.8 moles/l, C_{fe}=0.925 moles/l) conférant une conductivité $\sigma_s=1400.10^{-6}S$, confirme cette observation.

Courbes (X₃, X₄)

Si l'allure générale des courbes est la même pour X₁ et X₂ au niveau -1 (C_{py}=1.2mole/l et C_{fe}=0.925mole/l) et X₁ et X₂ au niveau 0 (C_{py}=3moles/l et C_{fe}=2.363moles/l), il n'en va pas de même pour X₁ et X₂ au niveau 1 (C_{py}=4.8moles/l et C_{fe}=3.8moles/l).

Dans les deux premiers cas, l'augmentation des temps de contact avec les solutions du monomère Pyrrole et de l'oxydant Fe³⁺ se traduit par une augmentation concomitante de la conductivité de surface σ_s . En revanche, lorsque les concentrations sont maximales, seul le temps de contact avec la solution de Pyrrole influe de manière positive sur σ_s . Le temps de contact avec la solution oxydante ne joue plus aucun rôle significatif. La conductivité maximale qu'il est possible d'obtenir dans ces conditions est atteinte après 2mn de contact avec la solution de Fe³⁺.

Le modèle suivant avait été précédemment retenu :

$$\sigma_s = 300.2 + 132.5X_1 - 239.1X_2 + 79.1X_3 + 135.1X_4 - 85X_1X_2 + 15X_1X_3 + 64X_1X_4 - 68.4X_2X_3 - 137.4X_2X_4 + 22.4X_1X_2X_3 - 71X_1X_2X_4 - 27.6X_2X_3X_4$$

avec

- * X_1 : Variable codée correspondant à la concentration en Pyrrole C_{Py}
- * X_2 : Variable codée correspondant à la concentration en Fe^{3+} C_{Fe}
- * X_3 : Variable codée correspondant au temps de contact [Substrat-Solution Pyrrole] t_{Py}
- * X_4 : Variable codée correspondant au temps de contact [Substrat-Solution de Fe^{3+}] t_{Fe}

Sur la base de ce modèle, il est possible de prévoir l'influence du temps de contact avec la solution oxydante sur σ_s en posant : $C_{Py}=4.8$ moles/l ($X_1=1$) et $t_{Py}=15$ mn ($X_3=1$), $\sigma_s=f(C_{Fe}, t_{Fe})$. Le modèle prend alors la forme :

$$\sigma_s = 511.8 - 370.1X_2 + 199.1X_4 - 236X_2X_4$$

ce qui donne en variables réelles :

$$\sigma_s = 351.9 - 42.7C_{Fe} + 89.6t_{Fe} - 25.3C_{Fe} \cdot t_{Fe}$$

L'allure des courbes correspondantes est décrite sur la figure 22 :

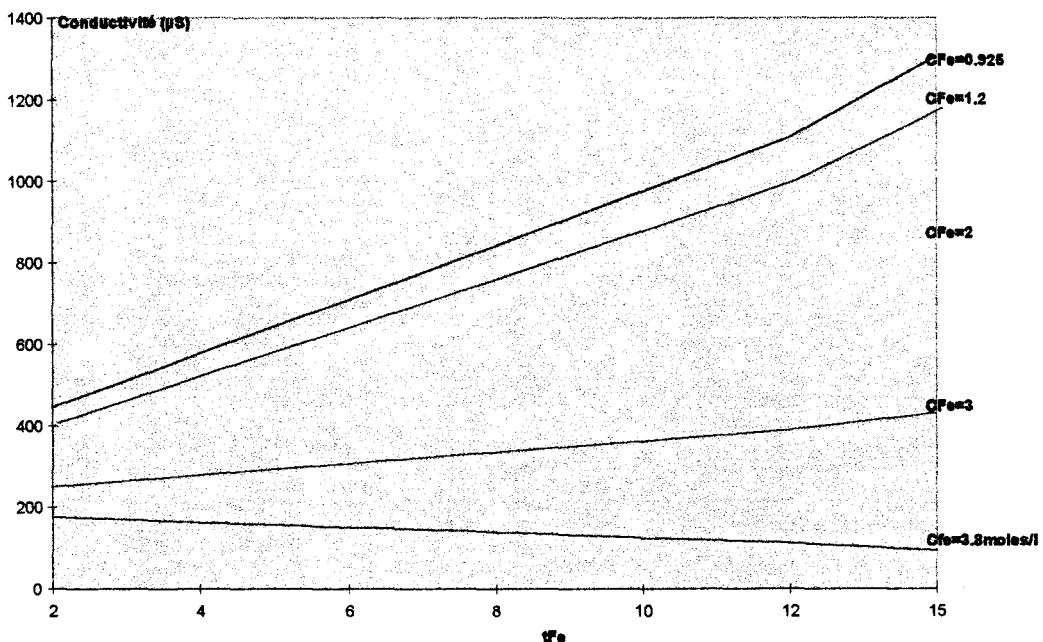


Figure 22 : Courbes $\sigma_s=f(C_{Fe}, t_{Fe})$ pour $C_{Py}=4.8$ moles/l et $t_{Py}=15$ mn

Les courbes représentatives de $\sigma_s = f(C_{Fe}, t_{Fe})$ tendent vers un palier lorsque C_{Fe} augmente.

Nous avons observé durant l'étape de contact des échantillons avec la solution oxydante, que la vitesse avec laquelle le Polypyrrole apparaît à la surface de l'alliage dépend de la concentration C_{Fe} . Pour une concentration en Pyrrole C_{Py} et un temps de contact t_{Py} donnés, l'apparition du Ppy se fait d'autant plus rapidement que la concentration C_{Fe} est élevée.

En particulier, pour $C_{Py} = 4.8 \text{ moles/l}$ et $t_{Py} = 15 \text{ mn}$, le Ppy se forme quasi instantanément à la surface de l'alliage lorsque $C_{Fe} = 3.8 \text{ moles/l}$ alors que plusieurs minutes sont nécessaires pour le voir se former lorsque $C_{Fe} = 0.925 \text{ mole/l}$. L'oxydation semble plus modérée dans le second cas. Pour autant, une concentration en Fe^{3+} de 0.925 mole/l confère une conductivité σ_s nettement plus élevée.

Dans le domaine expérimental choisi, σ_s est maximale pour le couple ($C_{Py} = 4.8 \text{ moles/l}$, $C_{Fe} = 0.925 \text{ mole/l}$) correspondant à un rapport molaire $R_m = C_{Fe}/C_{Py} = 0,19$.

Ce résultat est surprenant, la majorité des études ayant porté sur la synthèse par voie chimique du Polypyrrole ayant montré que la conductivité optimale était obtenue pour un rapport molaire R_m voisin de 2.5 {8,9,30}. Ce rapport fut notamment confirmé par des analyses de la composition chimique du Polypyrrole obtenu en milieu Ethanol-Eau {30} :



qui conduisirent à $C_{Fe}/C_{Py} = 2.25$.

Les études correspondantes faisaient toutes références à la synthèse directe du Ppy à partir du mélange, dans un milieu donné, du monomère Pyrrole et de l'oxydant Fe^{III} .

Dans le cas d'un traitement de surface d'un alliage de polymères, l'interface entre les solutions et la surface du substrat jouent un rôle important. Les espèces Pyrrole et Fe^{3+} ne sont pas intimement mélangées mais, véhiculées par leurs milieux respectifs (dichlorométhane pour le Pyrrole, eau pour l'oxydant) diffusent tour à tour depuis la surface de l'alliage au sein de celui-ci. L'étude montre que la phase d'enrichissement du substrat en pyrrole est déterminante. Elle dépend à la fois de la concentration de la solution de Pyrrole C_{Py} et du temps de contact t_{Py} .

Il est intéressant de vérifier par synthèse directe du Polypyrrole hors substrat si l'on retrouve la même évolution de conductivité lorsque la concentration en oxydant varie fortement. Les deux synthèses sont réalisées à partir de Pyrrole non dilué, afin de tenir compte de l'évaporation du dichlorométhane avant l'étape d'oxydation.

Synthèse (Ppy1) :

Incorporation de 10cm³ de Pyrrole non dilué dans un bêcher de 100cm³.

Incorporation de 10cm³ de solution aqueuse de FeCl₃ à 0.925mole/l

Agitation à 250Tours/mn durant 15mn à température ambiante

Synthèse (Ppy2) :

Incorporation de 10cm³ de Pyrrole non dilué dans un bêcher de 100cm³.

Incorporation de 10cm³ de solution aqueuse de FeCl₃ à 3.8moles/l

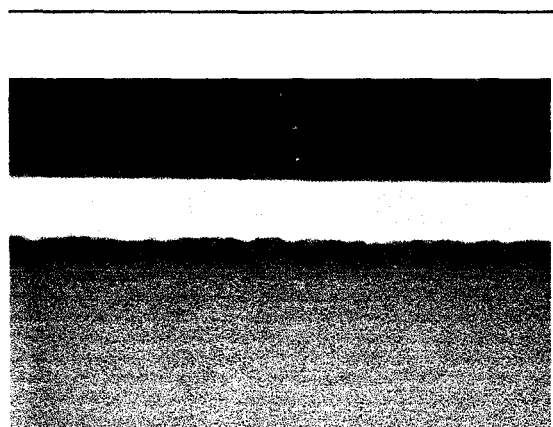
Agitation à 250Tours/mn durant 15mn à température ambiante

Les polymères obtenus sont filtrés, rincés successivement et abondamment, à l'éthanol et à l'eau déminéralisée. Après séchage, deux pastilles d'épaisseur équivalente sont fabriquées sous presse (10⁵N). La conductivité est ensuite mesurée. Les résultats sont remarquables puisque la conductivité $\sigma_s^{Ppy1} = 1,6 \cdot 10^{-2} S$ alors que $\sigma_s^{Ppy2} = 5 \cdot 10^{-4} S$. On retrouve bien par synthèse directe la différence observée lors du traitement de surface de surface de l'alliage PPO/PA. Le substrat ne joue donc aucun rôle de ce point de vue. La concentration molaire en Fe³⁺ affecte exclusivement le processus de polymérisation du Pyrrole.

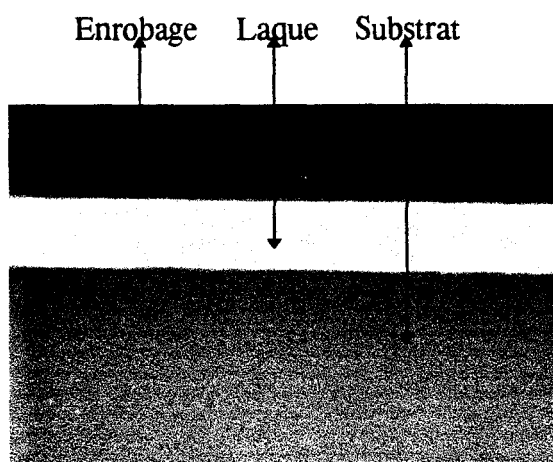
On peut penser que la conductivité de surface σ_s est liée à l'épaisseur de Ppy formé au sein du substrat. Afin d'estimer celle-ci, il est procédé, après les avoir recouverts d'une laque blanche, à la découpe perpendiculaire à la surface, d'échantillons issus du plan d'expériences. La laque blanche a pour but d'améliorer le contraste. Après polissage (0.1micron), une observation au microscope optique (Gx450) est ensuite réalisée.

En fonction des échantillons observés, on remarque la présence de zones contrastées (Zc) plus ou moins foncées, de zones d'apparence diffuse (Zd), l'association des deux. La figure 23 illustre les différents cas rencontrés.

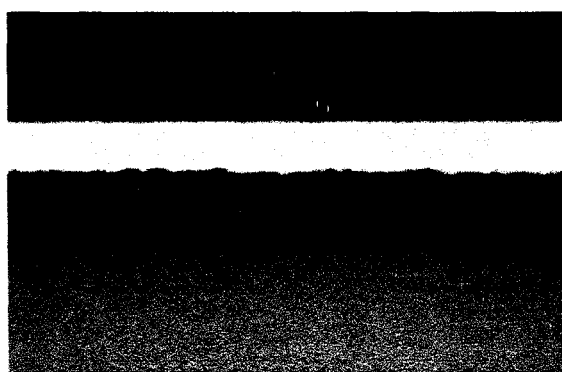
(300 microns)



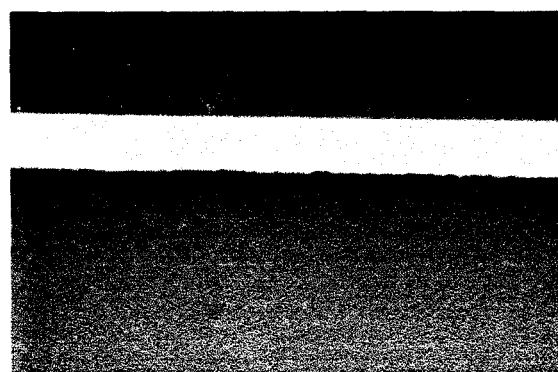
N°4



N°7



N°10



N°13

Figure 23 : Observation au microscope optique (Gx450) des couches de Ppy formées :
N°4 (Zc assez foncée) N°7 (Zd assez claire)
N°10 (Zc très foncée + Zd foncée) N°13 (Zc et Zd assez foncées)

Le tableau 18 rassemble les évaluations des épaisseurs correspondant aux zones observées. Ce tableau est organisé par couples d'échantillons (N°I, N°I+2). Pour chaque couple, la différence est la concentration en Fe^{3+} : 0.925mole/l pour l'échantillon N°I, 3.8moles/l pour l'échantillon N°I+1.

N°	ZONE CONTRASTÉE (Zc)		ZONE DIFFUSE (Zd)		σ_s (μS)
	Aspect	Épaisseur (μ) estimée	Aspect	Épaisseur	
1	/	/	Claire	Large	110
3	/	/	Claire	Large	9.4
2	Assez foncé	11	Assez claire	Assez Large	240
4	Assez foncé	11	/	/	97
5	Assez foncé	9	/	/	270
7	/	/	Assez claire	Très large	20
6	Assez foncé	9	/	/	470
8	Foncé	14	Claire	Assez large	150
9	Foncé	11	Claire	Faible	300
11	Assez foncé	9	/	/	18
10	Très foncé	23	Foncé	Large	940
12	Assez foncé	11	/	/	100
13	Assez foncé	11	Assez foncé	Assez large	630
15	Assez foncé	11	Claire	Faible	30
14	Foncé	14	Foncé	Très large	1400
16	Très foncé	23	Foncé	Assez large	110

Tableau 18 : Estimations des épaisseurs de Ppy formé.

L'aspect plus ou moins foncé des couches observées est lié à la quantité de Ppy formée. On pourrait s'attendre à ce que les échantillons présentant les zones les plus foncées et les plus épaisses correspondent aux conductivités de surface les plus élevés. L'analyse du tableau 18 et la figure 24 montrent qu'il n'y a pas de relation évidente entre épaisseur de Ppy et conductivité. Par exemple, si l'on compare les sections des échantillons N°14 et N°16 correspondant aux expériences suivantes :

N°	C_{py} (moles/l)	t_{py} (mm)	C_{Fe} (moles/l)	t_{Fe} (mm)	σ_s (μS)
14	4.8	15	0.925	15	1400
16	4.8	15	3.8	15	110

la conductivité mesurée sur l'échantillon N°14 est la plus élevée alors que l'observation microscopique montre une couche de Ppy formée plus importante pour l'échantillon N°16.



N°14



N°16



Figure 24 : Observations au microscope optique des coupes des échantillons N°14 et N°16

Des comportements similaires sont trouvés dans la bibliographie. Ruckenstein et Park {38} ont rapporté, lors d'expériences de traitement de surface conducteur effectués sur une matrice polyuréthane, qu'au delà d'une certaine concentration en Polypyrrole, la conductivité du matériau n'évoluait plus et pouvait, selon les conditions expérimentales utilisées, diminuer. Kurashi et Kise ont également mis en évidence que la conductivité de films de Polyéthylène imprégnés de Polypyrrole ne dépendait pas systématiquement de la concentration en polymère conducteur {39}.

Le niveau de conductivité obtenu dans cette étude est davantage lié aux conditions de traitement de surface utilisées qu'à la masse de Ppy formée, une faible concentration en Ppy très conducteur étant préférable à une concentration plus importante en Ppy faiblement conducteur.

Chapitre 5

CARACTERISATION DU POLYPYRROLE FORME INTERPRETATION DES DIFFERENCES DE CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Fe³⁺

Nous avons montré que les facteurs C_{Py} , C_{Fe} , t_{Py} et t_{Fe} influent de manière importante sur la conductivité de surface σ_s et que celle-ci ne dépend pas de l'épaisseur de la couche de Ppy formée. La démarche en plans d'expériences nous a permis de mettre en évidence que la conductivité est maximale lorsque l'enrichissement du substrat en monomère Pyrrole est maximale et que la phase d'oxydation est ménagée. Nous avons démontré qu'un rapport C_{Fe}/C_{Py} minimal, dans le domaine expérimental choisi pour le plan d'expériences du chapitre 4, conduit à une conductivité maximale. Ceci va à l'encontre de la plupart des travaux effectués sur le Polypyrrole {8,9,30}. L'interprétation de ce résultat original passe par la mise en oeuvre de techniques d'analyses montrant la relation entre la conductivité, liée à la présence des porteurs de charges, et l'évolution de structure du Polypyrrole.

I. ANALYSE DE SURFACE PAR ATR

Les spectres sont effectués comme précédemment sur des échantillons de conductivité différente, issus du plan d'expériences.

* Spectromètre NICOLET MAGMA 550 à transformée de Fourier

* Gamme [4000-650]cm⁻¹

* Cristal de ZnS

* Angle 45°

La figure 15 montre que, dès le niveau de conductivité le plus bas ($\sigma_s=9.4.10^6S$ pour l'échantillon N°3), il y a disparition de la bande de vibration localisée au voisinage de 3300cm⁻¹ (élongation de la liaison N-H de la polyamide PA66) et de celles respectivement situées à 2919 cm⁻¹ et 2858cm⁻¹ (élongation des C-H aliphatiques de PA66 et des -CH₃ du PPO).

L'augmentation de la conductivité est liée à l'augmentation du nombre de porteurs de charges sur les chaînes de Ppy. Différents auteurs {8,32,33} ont montré que la présence de ces défauts de chaîne était responsable de l'apparition de transitions électroniques dans le domaine [3000-1600]cm⁻¹. Ces transitions masquent dans notre cas les bandes propres à l'alliage localisées dans le même domaine de nombres d'onde. La faible intensité des bandes propres à l'alliage explique leur disparition pour des échantillons de faible conductivité.

N°Echantillon Plan d'expériences	C _{py} (moles/l)	t _{py} (mm)	C _{Fe} (moles/l)	t _{Fe} (mm)	σ _s (10 ⁻⁶ S)
3	1.2	2	3.8	2	9.4
11	1.2	2	3.8	15	18
7	1.2	15	3.8	2	20
15	1.2	15	3.8	15	30
12	4.8	2	3.8	15	100
2	4.8	2	0.925	2	240
9	1.2	2	0.925	15	300
6	4.8	15	0.925	2	470
13	1.2	15	0.925	15	630
10	4.8	2	0.925	15	940
14	4.8	15	0.925	15	1400

Tableau 19 : Analyses par IR-ATR d'échantillons traités issus du plan d'expériences

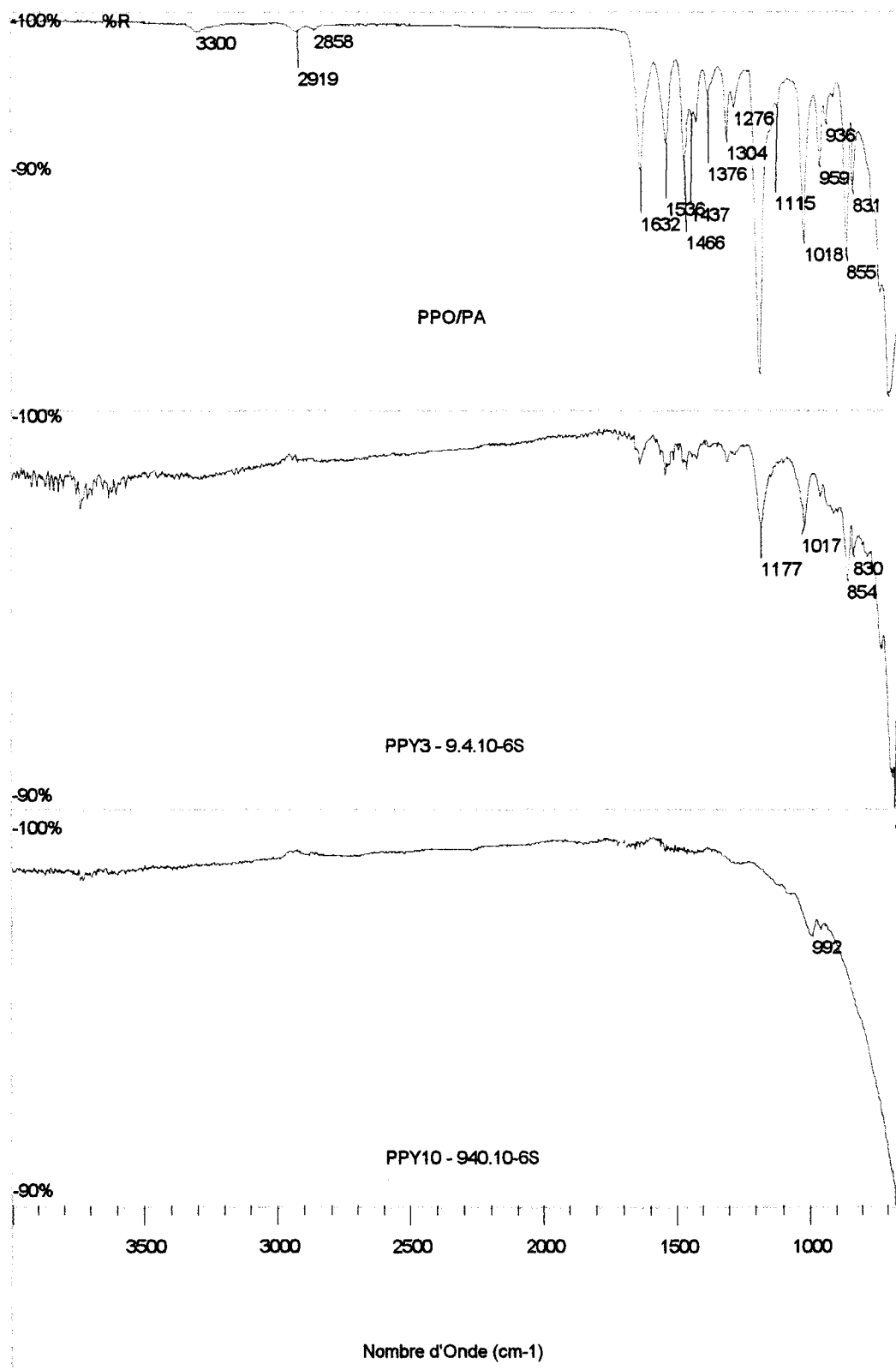


Figure 25 : Spectres ATR - Disparition des bandes au voisinage de 3300cm^{-1} , 2919cm^{-1} et 2858cm^{-1} .
Exemples des échantillons N°3 et 10

Seul le domaine de nombres d'onde [1800-700]cm⁻¹ traduit l'évolution de la surface en fonction de la conductivité des échantillons pour la suite de l'analyse.

Les résultats sont reportés dans le tableau 20.

N° échantillon (plan d'expériences)	σ_s (10 ⁻⁶ S)	Evolution du spectre ATR (fig. 26,27,28,29) dans le domaine [1800 - 700] cm ⁻¹
3	9.4	Bandes à 830cm ⁻¹ et à 854cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Bandes à 1177cm ⁻¹ et à 1017cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Léger épaulement à 1030cm ⁻¹ Léger épaulement à 1146cm ⁻¹
11	18	Bandes à 835cm ⁻¹ et à 858cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Bandes à 1172cm ⁻¹ et à 1021cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Epaulement à 1034cm ⁻¹ Epaulement à 1143cm ⁻¹ Apparition absorption à 907cm ⁻¹
7	20	Bandes à 832cm ⁻¹ et à 856cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Bandes à 1172cm ⁻¹ et à 1021cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Epaulement à 1032cm ⁻¹ Epaulement à 1148cm ⁻¹ absorption à 910cm ⁻¹
15	30	Bandes à 835cm ⁻¹ et à 856cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Bandes à 1171cm ⁻¹ et à 1017cm ⁻¹ (Polyoxyphénylène) Epaulement à 1038cm ⁻¹ Epaulement à 1146cm ⁻¹ Augmentation absorption à 905cm ⁻¹
12	100	Début recouvrement bandes entre 1160cm ⁻¹ et 1016cm ⁻¹ Quasi disparition des bandes à 828cm ⁻¹ et 850cm ⁻¹ Augmentation absorption à 896cm ⁻¹
2	240	Poursuite du recouvrement bandes entre 1160cm ⁻¹ et 1016cm ⁻¹ Large bande d'absorption entre 650cm ⁻¹ et 950cm ⁻¹
9	300	Persistance bande unique à 1002cm ⁻¹ Faible bande à 959cm ⁻¹
6	470	Persistance d'une bande unique à 1002cm ⁻¹
13	630	Persistance d'une bande unique à 993cm ⁻¹
10	940	Persistance d'une bande unique à 992cm ⁻¹
14	1400	Large bande d'absorption dans l'ensemble du domaine

Tableau 20 : Evolution du spectre ATR de la surface d'échantillons en fonction de la conductivité

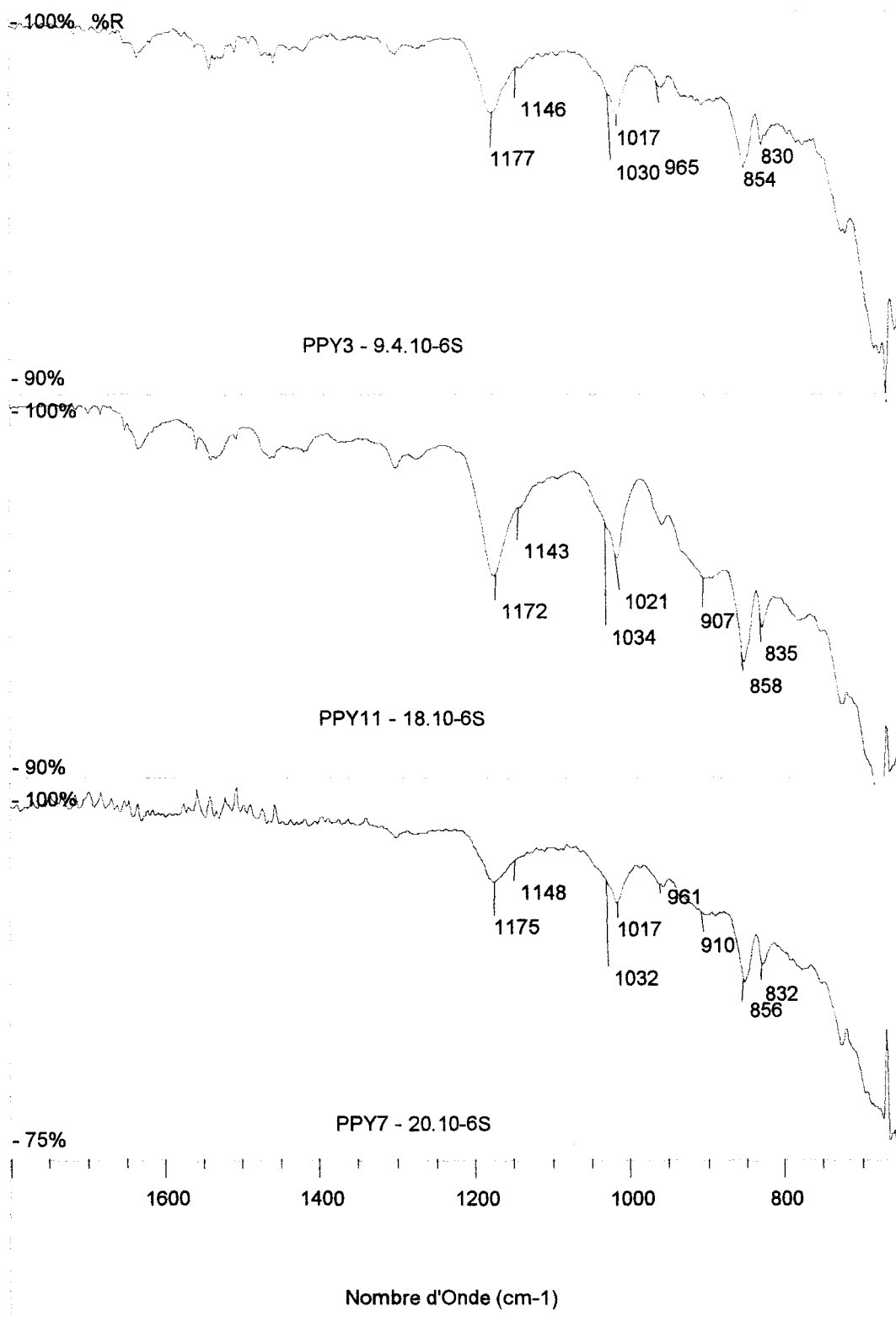


Figure 26 : Spectres ATR de l'alliage PPO/PA et des échantillons N°3, 11 et 7 issus du plan d'expériences

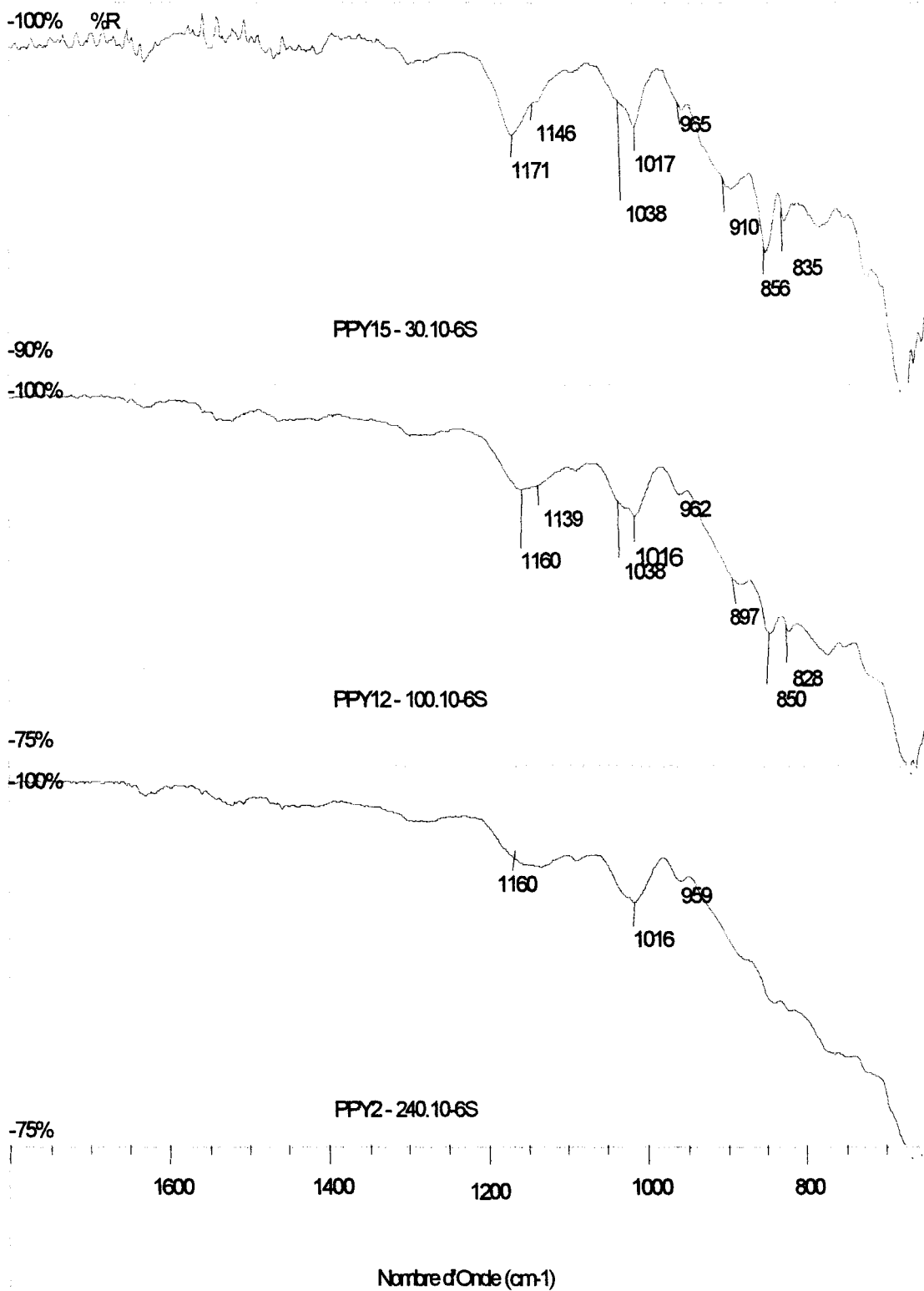


Figure 27 : Spectres ATR des échantillons N° 15, 12 et 2 issus du plan d'expériences

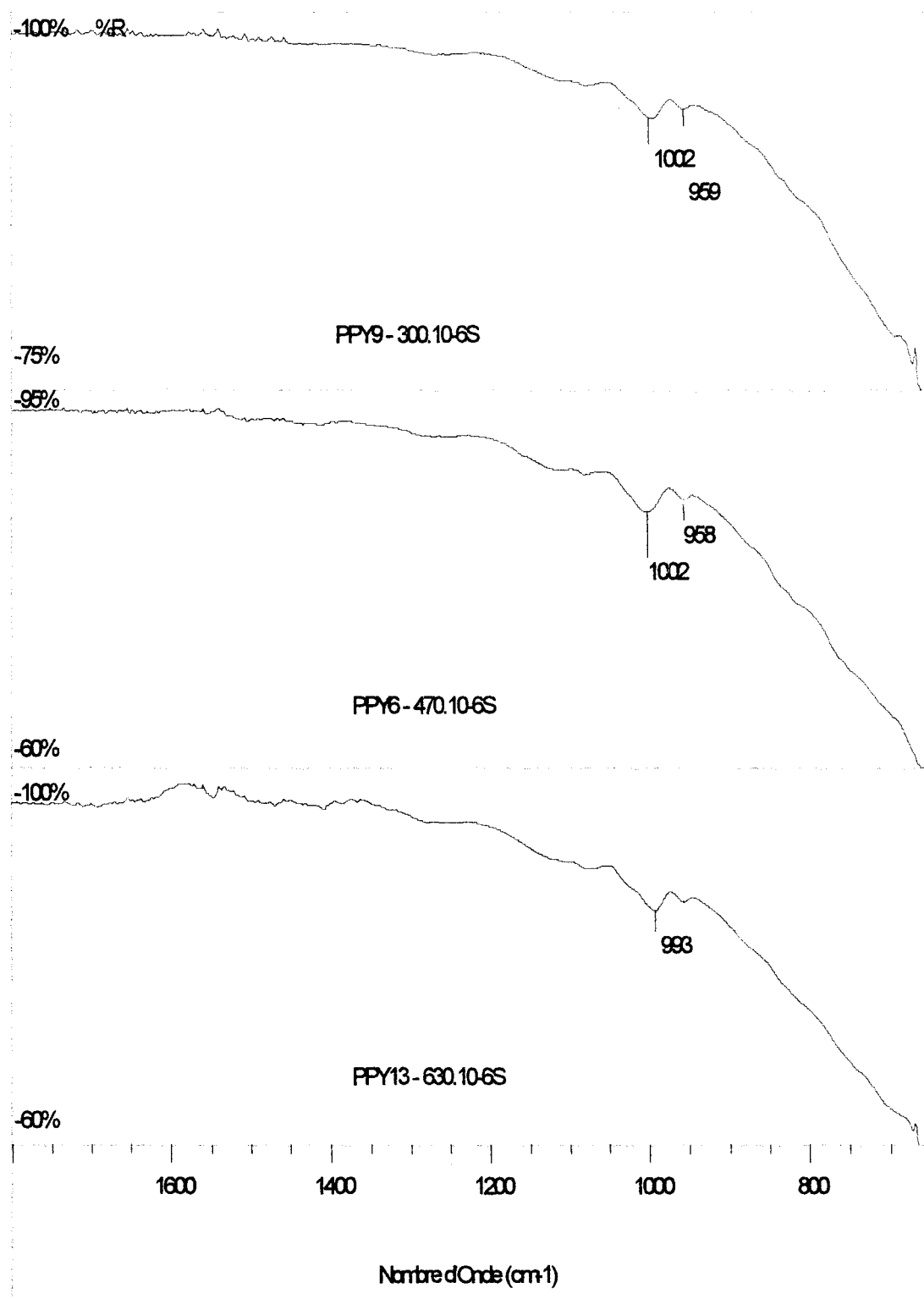


Figure 28 : Spectres ATR des échantillons N° 9, 6 et 13 issus du plan d'expériences

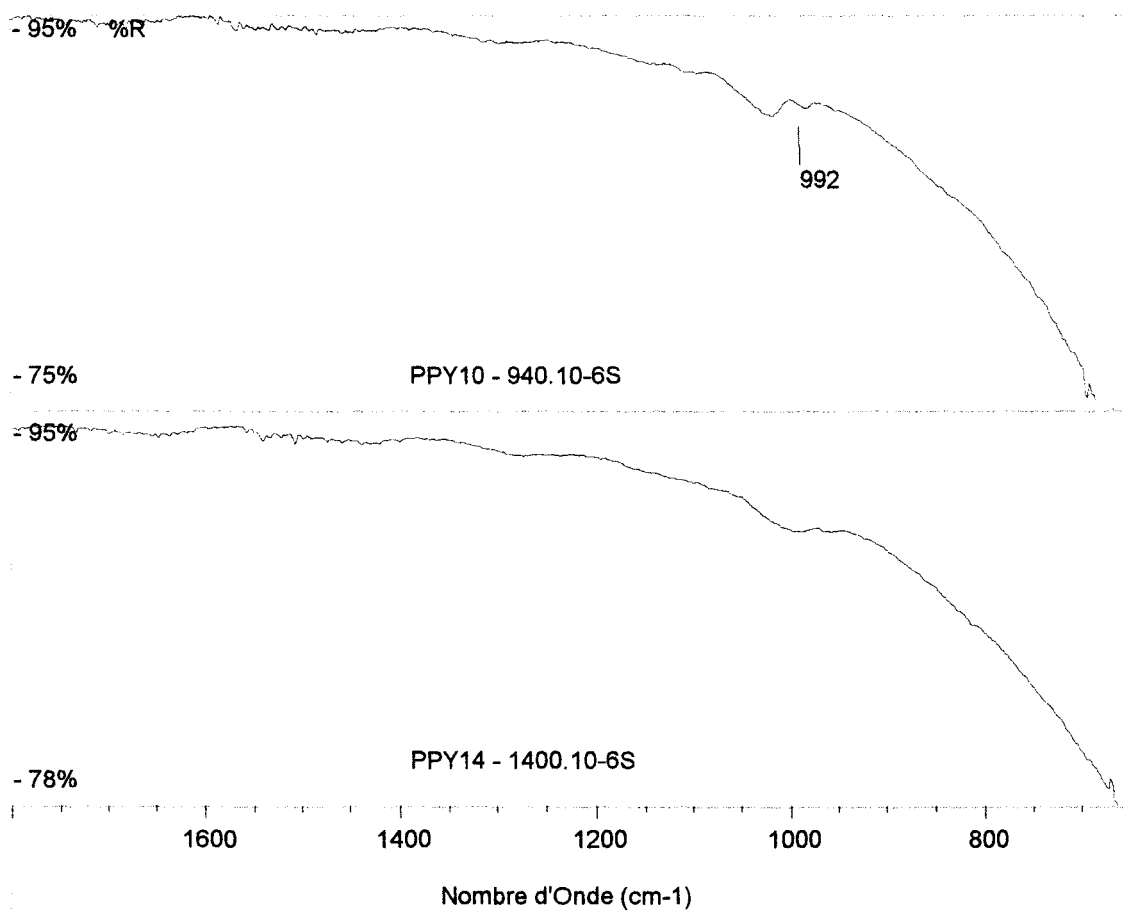


Figure 29 : Spectres ATR des échantillons N°10 et 14 issus du plan d'expériences

Lorsque la conductivité augmente, il y a disparition progressive des bandes localisées au voisinage de 830cm^{-1} et de 854cm^{-1} caractéristiques des noyaux aromatiques tétrasubstitués (PPO) et de celles situées à environ 1180cm^{-1} et 1018cm^{-1} attribuées précédemment à un mode de vibration de balancement des atomes H des noyaux aromatiques.

L'apparition de deux épaulements aux voisinages de 1030cm^{-1} et de 1150cm^{-1} prend une importance croissante jusqu'à former une large bande entre ces deux nombres d'onde.

Enfin, il faut noter l'extension de la bande initialement localisée au voisinage de 900cm^{-1} vers une large bande entre 650cm^{-1} et 900cm^{-1} .

Les épaulements et l'extension de la bande localisée à 900cm^{-1} sont les manifestations de la présence croissante du Polypyrrole au voisinage de la surface de l'alliage.

En effet, si l'on compare les spectres ATR de différents échantillons d'alliage traité au spectre de transmission du Ppy synthétisé hors substrat, on retrouve bien les bandes localisées au voisinage de 1180cm^{-1} , 1045cm^{-1} et 916cm^{-1} spécifiques au Polypyrrole. C'est par exemple le cas de l'échantillon N°15 de conductivité $\sigma_s = 130 \cdot 10^{-6}\text{S}$ (bandes à 1171 , 1038 et 910cm^{-1}).

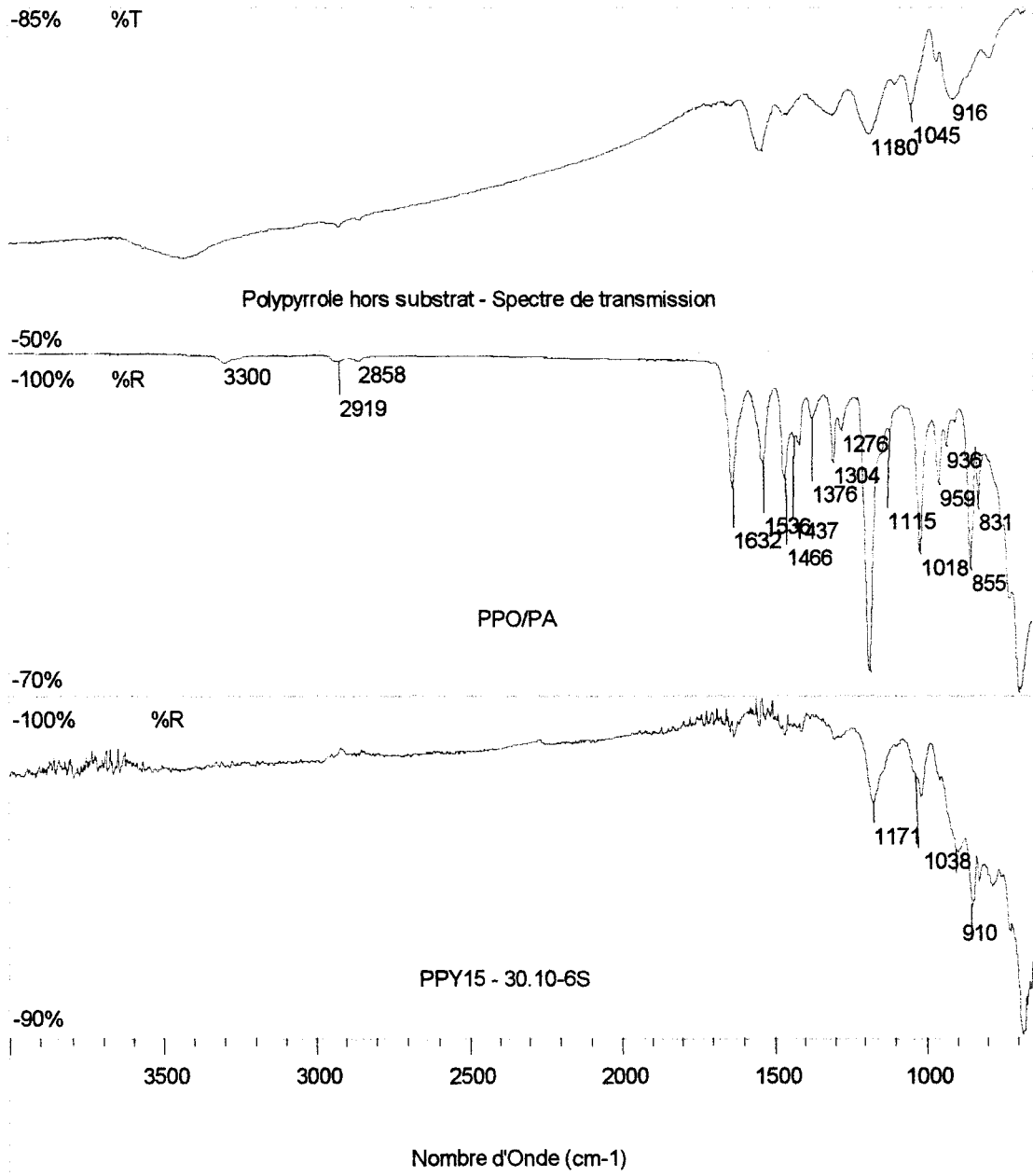


Figure 30 : Comparaison du spectre de transmission IR du Ppy synthétisé hors substrat et des spectres ATR de l'alliage PPO/PA et de l'échantillon traité N°15

II. PROFILS DE DIFFUSION DU FER ET DU CHLORE

Le but de cette analyse par microsonde électronique est de comparer les profils de diffusion du fer et du chlore de deux échantillons présentant des conductivités de surface très différentes. Deux échantillons issus du plan d'expériences sont choisis :

- * l'échantillon N° 14 ($\sigma_s = 1400 \cdot 10^{-6} \text{S}$, préparé à partir d'une solution oxydante de concentration $C_{\text{Fe}} = 0.925 \text{ mole/l}$)
- * l'échantillon N° 16 ($\sigma_s = 110 \cdot 10^{-6} \text{S}$, préparé à partir d'une solution oxydante de concentration $C_{\text{Fe}} = 3.8 \text{ moles/l}$).

Les analyses sont effectuées deux semaines après leur préparation.

Le profil de diffusion du chlore pour l'échantillon de faible conductivité N°16 (figure 31) montre la présence de cet élément dans une couche épaisse d'alliage de l'ordre de 200 microns. La diffusion de l'élément fer n'est significative qu'à une distance voisine de 75 microns de l'interface. Nous pouvons conclure que pour une distance supérieure à 75 microns, la présence de chlore n'est pas due à la diffusion de l'espèce oxydante FeCl_3 . La seule origine possible pour cet élément est le dichlorométhane, solvant de la solution de Pyrrole, qui a diffusé lors de la phase d'imprégnation en monomère Pyrrole. Lors de l'étude comparative des solvants du Pyrrole, le dichlorométhane se distinguait des autres solvants par le fait qu'il induisait l'enrichissement en Pyrrole de l'alliage PPO/PA le plus élevé (prise de masse la plus élevée). Ceci était le signe d'une profondeur de diffusion importante. D'autre part, dans nos conditions expérimentales, une rétention importante de solvant après 10mn avait été notée (tableau 11). L'analyse IR par ATR avait montré qu'après 30mn il n'y avait plus trace de dichlorométhane au voisinage de la surface (l'épaisseur d'échantillon analysée par cette technique est d'environ 2 microns). L'analyse met en évidence une rétention en dichlorométhane dans une couche d'alliage d'épaisseur importante. Lorsque la distance à la surface devient inférieure à 75 microns, la présence de chlore est attribuable à la fois à la rétention de dichlorométhane et à la diffusion du chlorure ferrique partiellement ou totalement réduit en sel ferreux, suite au processus de polymérisation oxydante du Pyrrole en Polypyrrole.

L'enrichissement concomitant en fer et chlore est d'autant plus important que l'on se rapproche de la surface de l'échantillon. Ces observations sont confortées par les images X de Fe K α et de Cl K α (figure 32). Dans une couche d'épaisseur voisine de 30 microns, la concentration en Fer est maximale.

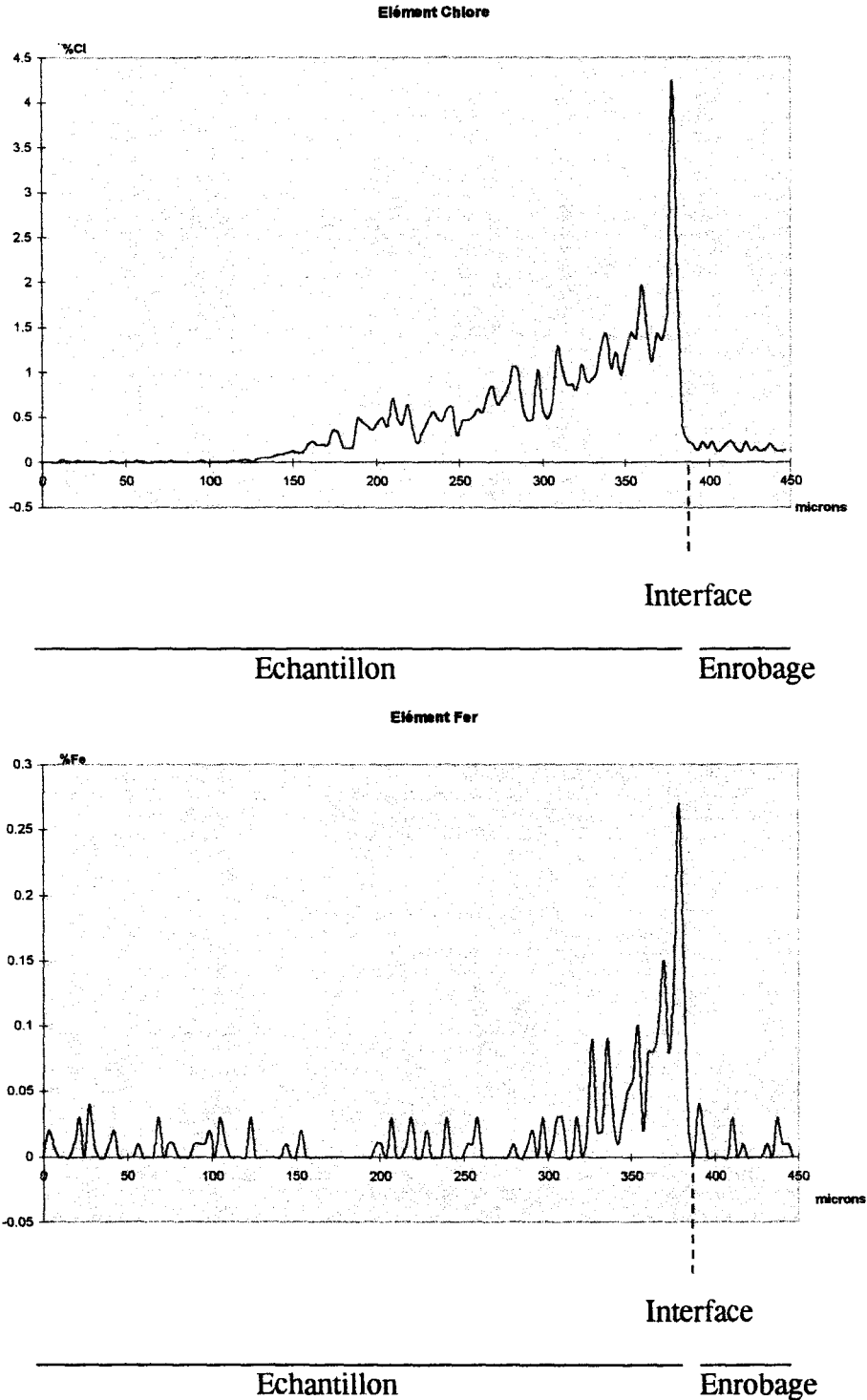


Figure 31 : Profils de concentrations en Cl et Fe pour l'échantillon N°16($\sigma_s=110.10^{-6}S$)

Intensité : 10.0nA-Tension : 20.0KV-Grossissement : 300.0-Acquisition : 10ms

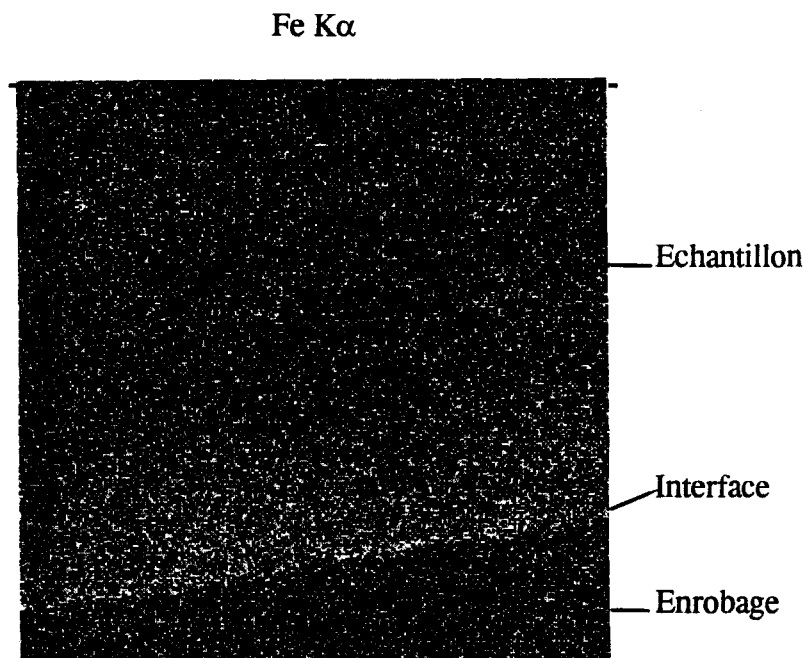
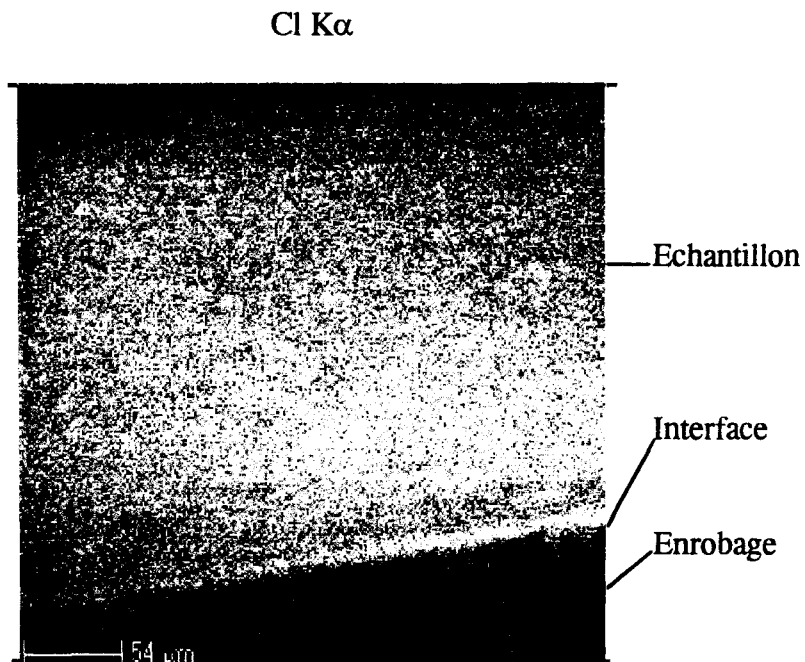


Figure 32 : Images X de Cl K α et de Fe K α pour l'échantillon N°16 (110.10⁻⁶S)

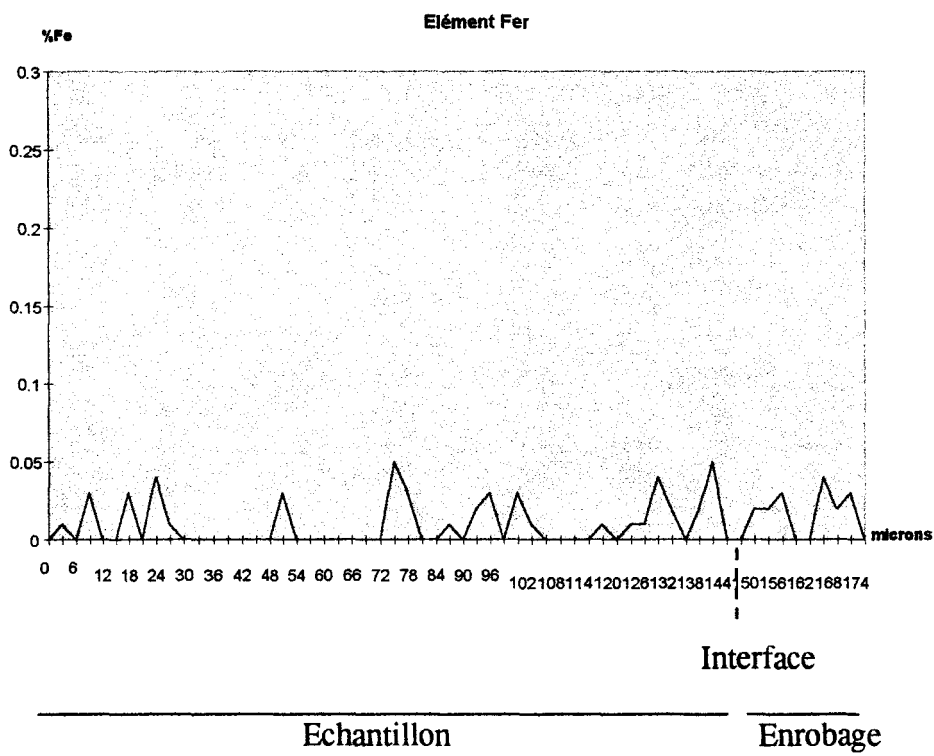
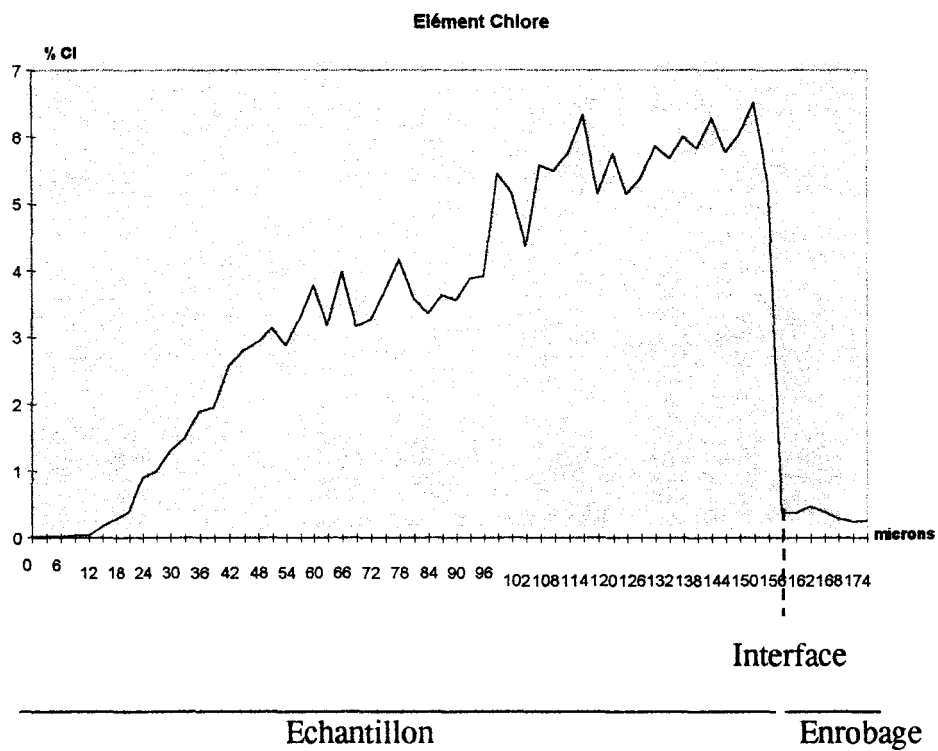


Figure 33 : Profils de concentrations en Cl et Fe pour l'échantillon N°14 ($\sigma_s = 1400 \cdot 10^{-6}S$)

Intensité : 10.0nA-Tension : 20.0KV-Grossissement : 300.0-Acquisition : 10ms

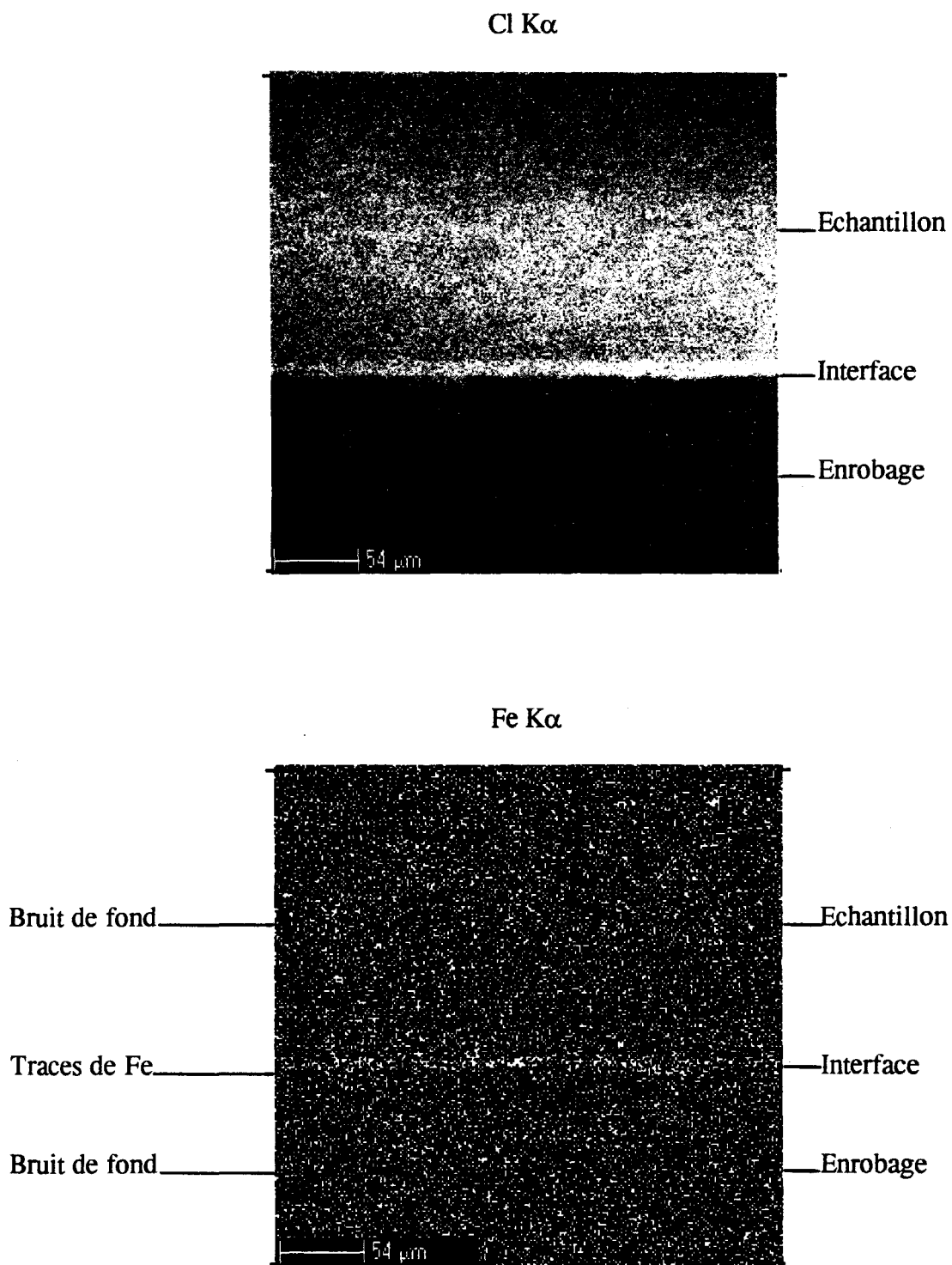


Figure 34 : Images X de Cl $K\alpha$ et de Fe $K\alpha$ pour l'échantillon N°14 ($1400 \cdot 10^{-6}\text{S}$)

Contrairement à l'échantillon N°16, le profil de diffusion en fer montre pour l'échantillon de forte conductivité N°14 (figure 33) une faible présence de l'élément fer. La sensibilité a due être fortement augmenté pour révéler la présence de traces de fer sur l'image X de Fe K α (figure 34), ce qui explique la présence d'un bruit de fond intense. Le profil de diffusion du chlore est uniquement attribuable dans ce cas à la rétention de dichlorométhane.

Discussion : la différence des profils de concentrations en fer entre les échantillon N°16 et N°14 est fondamentalement importante. Elle nous conduit en effet à mener une réflexion sur la nature des contre-ions associés au réseau polaronique présent sur le squelette polymérique du Ppy. Un certain nombre de publications font référence à l'anion FeCl $_4^-$ {40,41}. C'est notamment le cas de Budrowsky et Przyluski {40} qui ont montré la présence prédominante de FeCl $_4^-$ par spectroscopie Mössbauer pour des polymères du pyrrole synthétisés en milieu [Eau-Ethanol]. Cette approche pourrait paraître plausible dans le cas de l'échantillon N°16 préparé à partir d'une solution à 3.8 moles/l de Fe $^{3+}$. La quasi absence de fer (cf. profil de concentration en fer de la figure 33) dans le cas de l'échantillon de forte conductivité N°14 montre cependant que l'anion dopant (le contre-ion) ne peut contenir l'atome de fer. De plus, la conductivité n'est pas liée à l'enrichissement en fer puisque l'échantillon N°16 (insertion importante de Fer) a le niveau de conductivité le plus bas (110.10 $^{-6}$ S). Dans nos conditions expérimentales, il semble évident que le contre-ion est l'anion Cl $^-$. D'autres auteurs rejoignent cette analyse {31,41}. Nous avons confirmé ces résultats en déterminant par absorption atomique la concentration en fer des deux polymères Ppy1 et Ppy2 précédemment synthétisés selon les deux voies :

Synthèse (Ppy1) :

- Incorporation de 10cm 3 de Pyrrole non dilué dans un b cher de 100cm 3 .
- Incorporation de 10cm 3 de solution aqueuse de FeCl $_3$ à 0.925mole/l
- Agitation   250Tours/mn durant 15mn à température ambiante

Synthèse (Ppy2) :

- Incorporation de 10cm 3 de Pyrrole non dilué dans un b cher de 100cm 3 .
- Incorporation de 10cm 3 de solution aqueuse de FeCl $_3$ à 3.8moles/l
- Agitation   250Tours/mn durant 15mn à température ambiante

Une concentration en fer de 6,5% pour l'échantillon de basse conductivité Ppy2 confirme la rétention en fer qui avait été observée dans le cas de l'échantillon N°16 préparé à partir d'une solution de Fe^{3+} de concentration élevée (3.8 moles/l).

Une concentration voisine de zéro (0.095%) pour Ppy1 confirme la quasi absence de fer qui avait été observée dans le cas de l'échantillon N°14 préparé à partir d'une solution de Fe^{3+} de faible concentration (0.925 mole/l).

Comment interpréter l'insertion de fer dans le cas de Ppy2 et l'échantillon N°16 sur la base de ces résultats? Malgré un rinçage poussé, il y a rétention de Fe^{3+} probablement chimiquement lié. L'analyse des spectres de transmission IR (figure 35) des polymères Ppy1 et Ppy2 peut apporter une réponse.

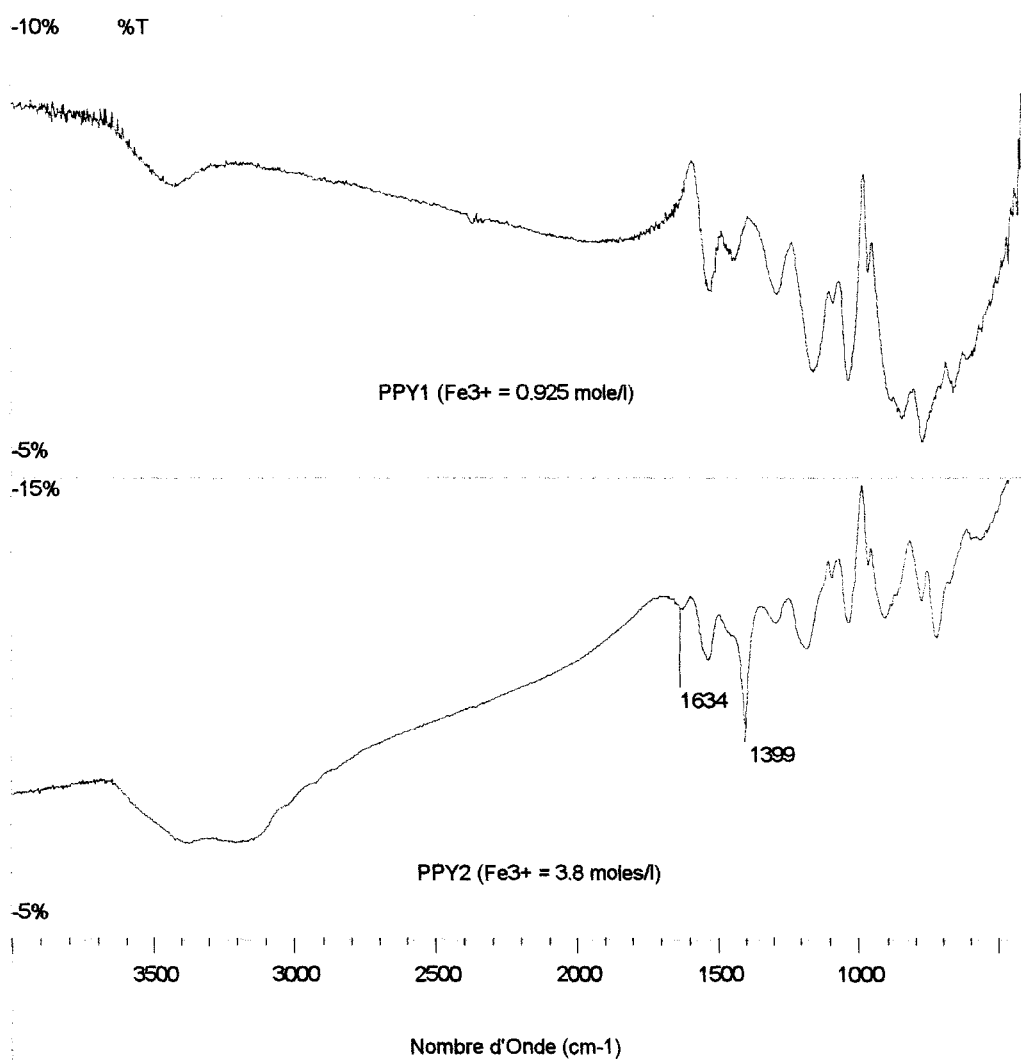
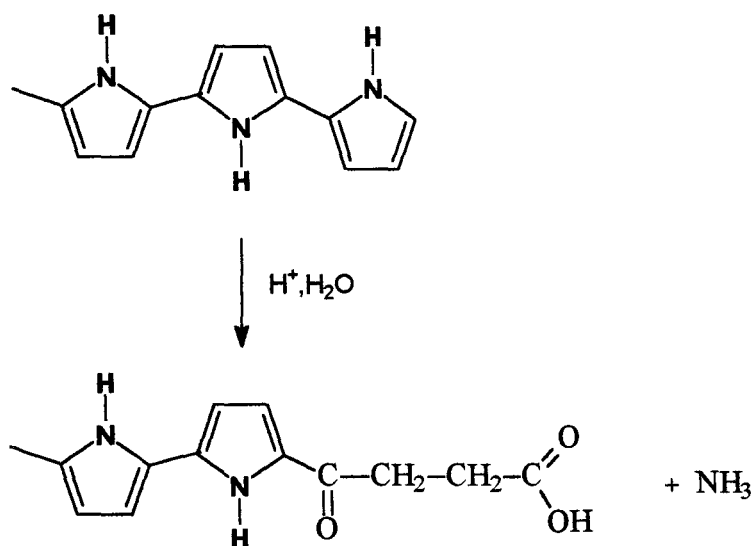


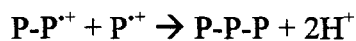
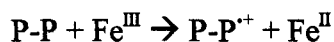
Figure 35 : Analyse IR (transmission) des polymères Ppy1 et Ppy2

En effet, dans le cas de l'échantillon de basse conductivité Ppy2, deux bandes de vibration spécifiques sont observées à 1634cm^{-1} et 1399cm^{-1} pouvant être associées à la formation d'un sel carboxylique $(-\text{COO}^-)_n, \text{X}^{n+}$ {2,3}. Cotton et Wilkinson ont notamment rapporté que Fe^{3+} , comme d'autres ions trivalents d'éléments de transition (Cr^{3+} , Mn^{3+}), forment facilement des carboxylates par exemple de la forme $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ {11}. La formation d'un tel sel implique la création préalable d'une fonction carboxylique. Vu les espèces en présence lors de la synthèse de Ppy hors substrat (Py , Fe^{3+} , H_2O , O_2 dissous, H^+), la seule possibilité de créer cette fonctionnalité implique l'ouverture du cycle pyrrolique. Parmi les hétérocycles cyclopentadiéniques, Furane et Pyrrole sont ceux qui présentent la plus grande sensibilité à l'ouverture du cycle {6}. Néanmoins cette réaction a rarement lieu à température ambiante.

B. Oddo a cependant rapporté dans un ouvrage concernant le « Pyrrole et les composés Pyrroliques » que certains dérivés substitués du Pyrrole sont sensibles à l'ouverture du cycle à température ambiante et en milieu acide {7}. R.J. Kern a également observé l'ouverture du cycle pyrrolique par FeCl_3 en milieu tétrahydrofurane {43}. L'ouverture du cycle pourrait se faire de la manière suivante :

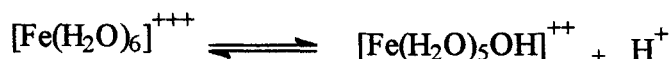


L'acidité du milieu est apportée par la réaction de polymérisation du Pyrrole, qui éjecte deux protons à chaque couplage :



.....

Elle est également apportée par la solution de chlorure ferrique. Nous avons précédemment précisé qu'en phase aqueuse Fe^{III} est solvaté par six molécules d'eau et est rapidement hydrolysé pour donner :



Une solution à 3.8moles/l en Fe^{3+} présente naturellement un caractère plus acide que celui d'une solution à 0.925 mole/l.

Cette différence d'acidité du milieu conditionne, dans notre cas, l'ouverture du cycle pyrrolique et conduit à la formation concomitante d'un sel de fer carboxylique.

La formation de la fonction -COOH ne peut avoir lieu qu'en position terminale et implique l'arrêt du processus de propagation pour une chaîne donnée. La présence d'un sel carboxylique induit inévitablement des ruptures de conjugaison et de ce fait limite la longueur de conjugaison. La mobilité des porteurs de charges sous l'action d'un champ électrique extérieur est donc de ce fait réduite et les sauts interchaînes constituent alors le mécanisme prépondérant de conduction. Ce second mécanisme, peu efficace {44}, peut expliquer la différence importante des niveaux de conductivité obtenus entre les polymères préparés à faible concentration en Fe^{3+} et forte concentration en Fe^{3+} :

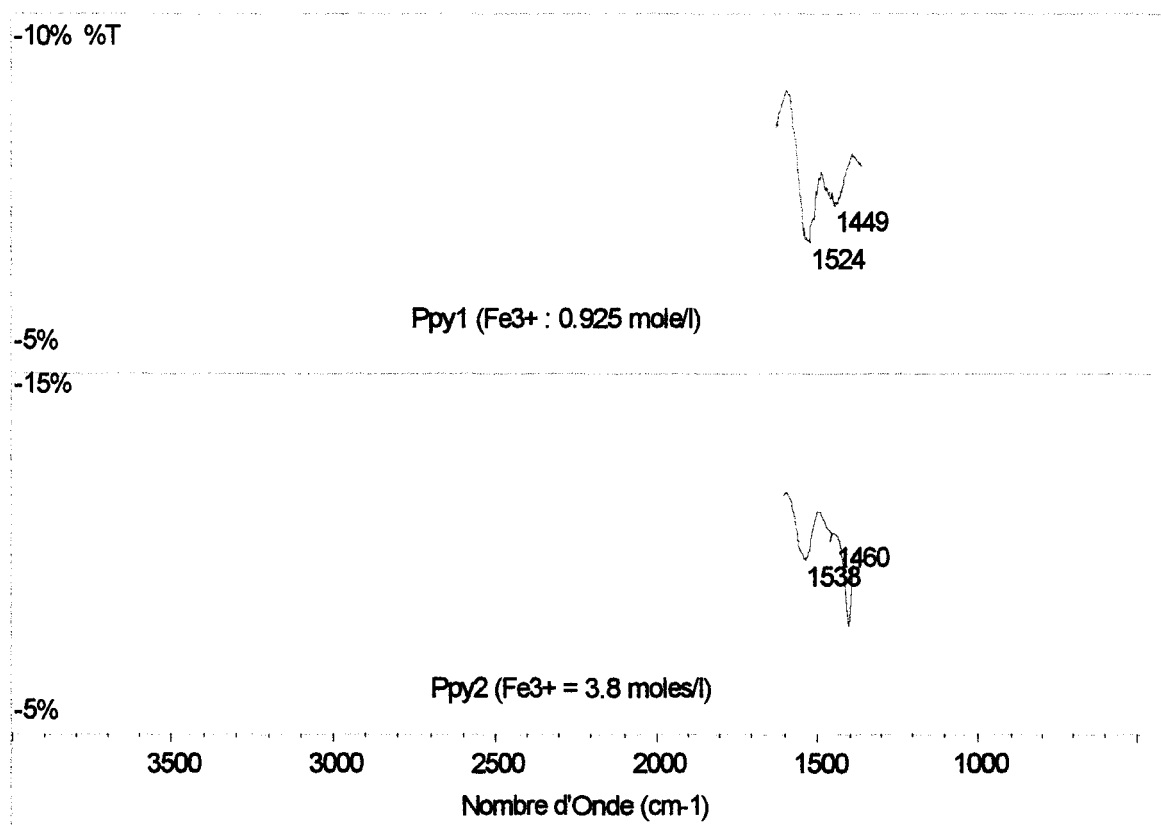
$$* (\sigma_s^{Ppy1(0.925mole/l)} = 1,6.10^{-2}S \quad \sigma_s^{Ppy2(3.8moles/l)} = 5.10^{-4}S)$$

$$* (\sigma_s^{N^{\circ}14(0.925mole/l)} = 1400.10^{-6}S \quad \sigma_s^{N^{\circ}16(3.8moles/l)} = 110.10^{-6}S)$$

Tian et Zerbi {45} ont montré que le rapport des intensités des bandes localisées au voisinage de $1560cm^{-1}$ et $1480cm^{-1}$ est inversement proportionnel à la longueur de conjugaison.

Dans notre cas, les bandes ne sont pas exactement localisées à 1560cm^{-1} et 1480cm^{-1} .

Il est connu qu'il y a glissement des bandes vers les nombres d'onde plus faibles lorsque la conductivité augmente {33}. Considérons à nouveau les spectres de transmission IR des échantillons Ppy1 et Ppy2 de la figure 35.



Polymère	Bande 1	Bande 2	$R_{Ppyi} I^1/I^2$	σ_s
Ppy1 (0.925mole/l)	1524cm^{-1}	1449cm^{-1}	1.7	$1,6 \cdot 10^{-2}\text{S}$
Ppy2 (3.8 moles/l)	1538cm^{-1}	1460cm^{-1} (Epaulement)	2.9	$5 \cdot 10^{-4}\text{S}$

Tableau 21 : Rapports des intensités de bandes

Les rapports des intensités de bandes $R_{Ppy1}=1.7$ et $R_{Ppy2}=2.9$ suggèrent que la longueur de conjugaison est plus faible pour le polymère Ppy2 préparé à partir d'une concentration en oxydant forte, ce qui conforte l'idée d'une réaction d'ouverture du cycle pyrrolique.

III. ANALYSE PAR RMN DU ^{13}C DES ECHANTILLONS PPy1 ET PPy2

Les échantillons Ppy1 et Ppy2 précédents sont également analysés par RMN du ^{13}C .

Ces analyses sont réalisées sur Brücker RMN ASX100.

Conditions d'analyse : CP-DD-MAS (Polarisation croisée-Découplage-Angle magique)

25MHz-Temps de contact : 1s-Délai entre chaque impulsion : 10s

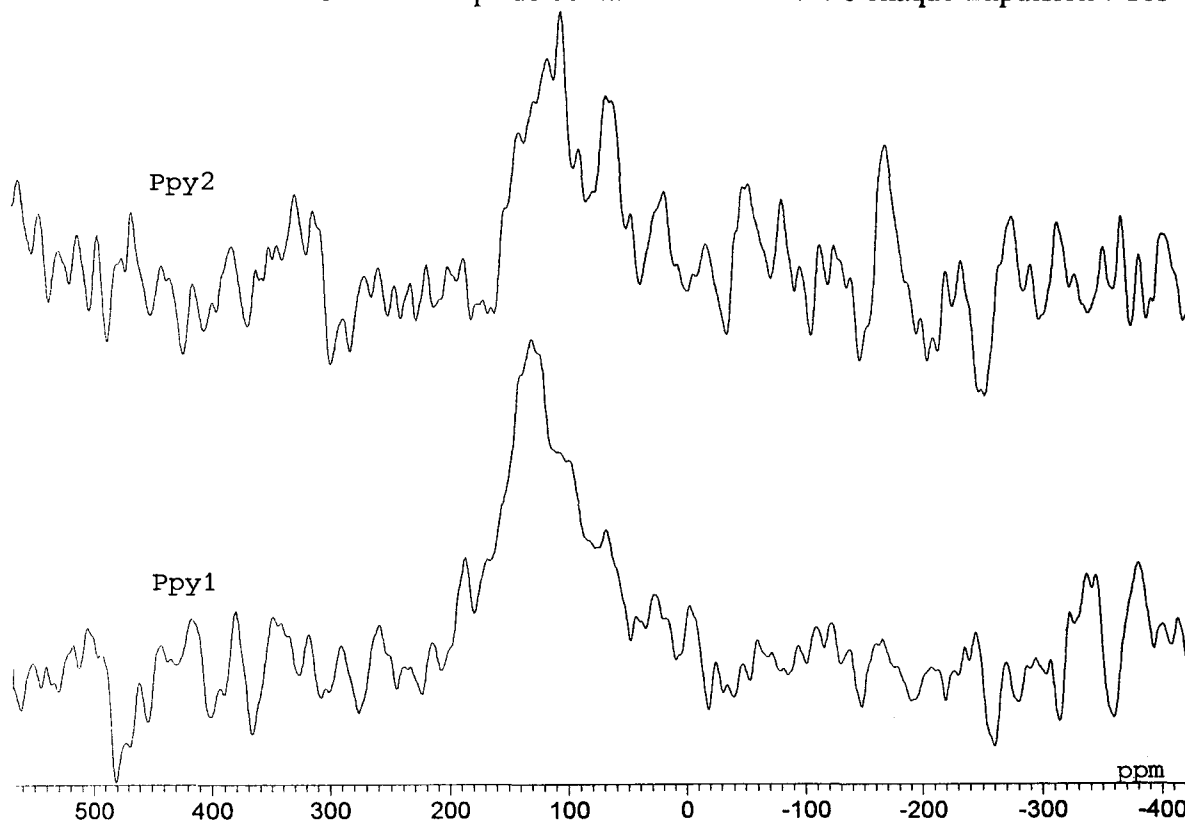


Figure 36 : Spectres RMN du ^{13}C pour les échantillons Ppy1 et Ppy2

La figure 36 montre un large pic asymétrique centré sur environ 100ppm pour Ppy2 et 130ppm pour Ppy1. Le spectre est moins bien défini dans le cas de Ppy2, dû à la présence importante de l'élément paramagnétique fer au sein du polymère. L'analyse des spectres doit être menée avec prudence.

G.B. Street, T.C. Clark et col ont conduit des investigations par RMN du ^{13}C sur les polymères conducteurs. Ils concluent que le glissement vers les bas champs observé (130ppm pour Ppy1 pour 100ppm pour Ppy2) était lié à l'état d'oxydation du Polypyrrole et à la concentration en porteurs de charges {46}.

Dans notre cas, il est logique que l'échantillon de plus forte conductivité Ppy1 ait la concentration la plus importante en porteurs de charges.

IV. ANALYSE DES TRAITEMENTS CONDUCTEURS PAR RPE

L'apport de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) à l'étude des systèmes de spins est bien connue. Cette technique a fortement contribué à la mise en évidence de l'existence de porteurs de charges de spin $\frac{1}{2}$ (polarons) dans le cas de polymères conducteurs faiblement et moyennement dopés {16,17,22,47,48}. L'application de la RPE à cette étude doit permettre de déterminer le type de porteurs de charges présents sur les chaînes polymériques (polarons, bipolarons) et d'appréhender leur mobilité à partir de l'analyse des courbes d'absorption.

Des échantillons de conductivités différentes sont sélectionnés à partir du plan d'expériences. La surface de chacun d'entre eux est grattée avec soin afin de récupérer le Polypyrrole conducteur. L'utilisation d'une lame de verre permet d'éviter toute pollution par un élément paramagnétique extérieur.

N° échantillon Plan exp.	C _{py} (moles/l)	C _{fe} (moles/l)	t _{py} (mm)	t _{fe} (mm)	σ_s ($\times 10^{-6}S$)
5	1.2	0.925	15	2	270
6	4.8	0.925	15	2	470
8	4.8	3.8	15	2	150
9	1.2	0.925	2	15	300
10	4.8	0.925	2	15	940
13	1.2	0.925	15	15	630
14	4.8	0.925	15	15	1400

Tableau 22 : Echantillons issus du plan d'expériences analysés par RPE

Les spectres RPE sont réalisés à température ambiante en utilisant la cavité « E190 » du spectromètre Varian « E line ». Les paramètres suivants sont utilisés :

- * Fréquence du klystron : $\approx 9.5\text{GHz}$ (Bande X)
- * Modulation de la fréquence : 10^5Hz
- * Balayage de 10^{-2}T autour du champ central de 0.34 T
- * Modulation d'amplitude : 10^{-4}T
- * Constante de temps du filtre RC : 1s

Le facteur spectroscopique g et la concentration de spins sont déterminés par rapport à une référence (Strong Pitch fourni par Brücker, $g=2.0023$ et Concentration de spins $C_s^{sp}=3.10^{15}$ spins.cm⁻¹).

La courbe obtenue par RPE correspond à la dérivée première de la courbe d'absorption :

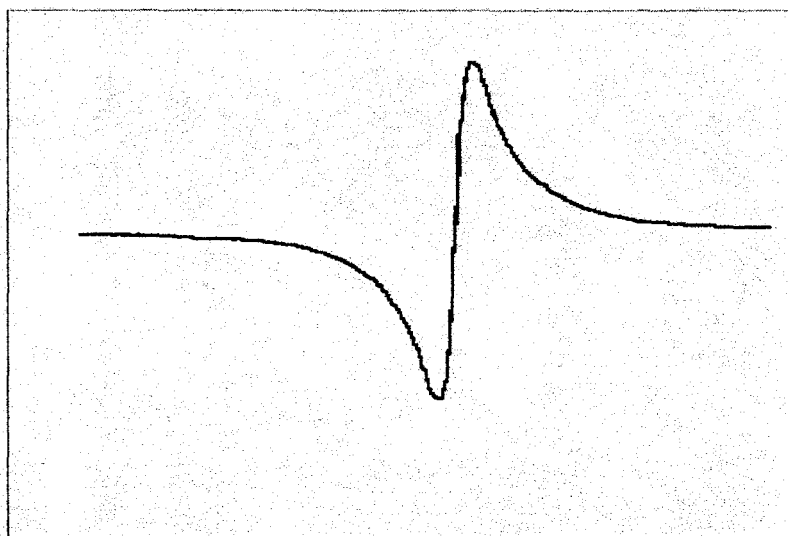


Figure 37 : Signal RPE - (dérivée première de la courbe d'absorption)
Exemple de l'échantillon N°10

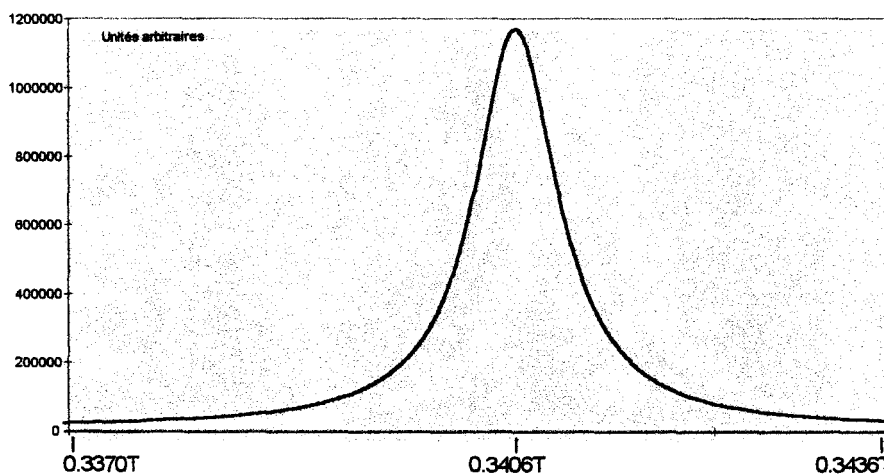


Figure 38 : Courbe d'absorption définie par intégration du signal RPE
Exemple de l'échantillon N°10

L'estimation des concentrations en espèces paramagnétiques implique une double intégration du signal RPE, l'aire calculée étant ensuite comparée à celle de la référence.

Les fonctions spectroscopiques correspondant à ces types de signaux peuvent être généralement Lorentziennes, Gaussiennes, des fonctions de Voigt ou une combinaison de ces fonctions {49}. Elles peuvent renseigner sur les systèmes de spins en présence.

Un logiciel d'analyse de pics est utilisé afin de définir la fonction associée à chaque signal.

Enfin, la largeur à mi-hauteur $L^{H1/2}$ de la courbe d'absorption est déterminée, ce paramètre pouvant nous informer sur la mobilité du système de spins.

Résultats et discussion :

N° échantillon Plan exp.	g	Fonction	log(spín/Kg)	* $L^{H1/2}$ (T)	σ_s (x10 ⁻⁶ S)
8	2.0111	Lorentz	16.7	18.10 ⁻⁴	150
5	2.0041	Lorentz	17.9	67.10 ⁻⁴	270
9	2.0041	Lorentz	17.9	77.10 ⁻⁴	300
6	2.0058	Lorentz	17.7	42.10 ⁻⁴	470
13	2.0088	Lorentz	18.4	7.7.10 ⁻⁴	630
10	2.0058	Lorentz	19	9.7.10 ⁻⁴	940
14	2.0035	Lorentz	20.1	5.1.10 ⁻⁴	1400

Tableau 23 : Résultats de l'analyse RPE

* Largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption

Le tableau 23 montre qu'un signal RPE est observé pour tous les échantillons analysés. Cependant, l'intensité du signal tend à décroître avec la conductivité, l'échantillon N°8 (150.10⁻⁶S) donnant le signal le plus faible. Parmi les échantillons testés, le N°8 est le seul qui a été préparé à partir d'une concentration importante en Fe³⁺.

Les valeurs prises par le facteur spectroscopique g sont comprises entre 2.0035 et 2.0111. Ces valeurs sont en accord avec celles généralement trouvées pour des radicaux libres en milieu solide {50}.

Les différents spectres d'absorption ont une forme Lorentzienne. Dans un système homogène simple une forme de courbe Lorentzienne signifie que la relaxation est contrôlée par les interactions [Spins-Réseau] et que l'énergie absorbée à partir du champ de radiation est distribuée de telle manière que le système de spins maintient l'équilibre thermique au travers du processus de résonance.

Dans notre cas, cette allure de courbe correspond à des « paquets de spins » individuels dans lesquels les radicaux libres se comportent de manière coopérante comme un système de spins simple {49,50}.

Il faut tenir compte dans l'analyse qui suit du fait que la récupération du polymère conducteur à la surface des échantillons a vraisemblablement entraîné des résidus d'alliage. Ceci affecte en partie l'estimation de la concentration de spins.

Globalement, la conductivité σ_s évolue dans le même sens que la concentration de spins $\log(\text{spin/Kg})$. Cette observation traduit la présence de porteurs de charges stables de type polarons. La présence de bipolarons dépourvus de spin aurait en effet contribué à diminuer la concentration de spins pour les échantillons de conductivité élevée.

La formation des polarons et bipolarons a été présentée dans le Chapitre 3 consacré à l'approche théorique de la conduction électrique du Polypyrrole. La formation d'un bipolaron à partir de deux polarons suppose une certaine proximité de ceux-ci {14} et implique un taux de dopage suffisant. Il a été démontré que la concentration de spins est maximale pour un taux de dopage égal à la moitié du taux de charges maximal {16,17,18}.

Au delà de cette limite, la concentration de spins diminue du fait de la formation de bipolarons. L'augmentation de la conductivité avec la concentration de spins implique que les conditions de traitement de surface retenues ne conduisent pas à un taux d'oxydation maximal. De fait, le plus haut niveau de conductivité obtenu est de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-3} \text{S}$ pour le substrat traité, $1,6 \cdot 10^{-2} \text{S}$ pour la synthèse hors substrat.

Ces ordres de grandeur sont différents de ceux rapportés dans certaines études ayant trait à la synthèse du Polypyrrole sur substrat pouvant atteindre quelques Siemens {36,38}. Il est utile de rappeler que nous avons volontairement travaillé en milieu aéré, à température ambiante, sans distillation préalable du monomère Pyrrole.

De plus, nos conditions expérimentales imposent des temps de réaction plus courts que ceux rapportés dans la bibliographie (quelques minutes dans notre cas, quelques heures pour les études répertoriées). Les conductivités maximales sont obtenues en travaillant en milieu parfaitement désaéré, à basse température et à partir d'un échantillon de Pyrrole distillé.

La mobilité des porteurs de charges est l'un des facteurs influençant la largeur du signal d'absorption d'un système de spins homogène. G.B. Street et col ont obtenu pour un Polypyrrole synthétisé par voie électrochimique en milieu désaéré $L^{H1/2}=3.10^{-5}T$ ce qui correspond à un signal très étroit {46}. Une telle valeur de $L^{H1/2}$ correspond à une forte mobilité des polarons ou bipolarons formés. Si l'on ne considère pas l'échantillon N°8, la figure 39 montre que la conductivité est d'autant plus élevée que la largeur du signal est faible. $L^{H1/2}$ est de $5.1.10^{-4}T$ pour l'échantillon N°14 ($1400.10^{-6}S$) alors qu'elle est de $77.10^{-4}T$ pour l'échantillon N°9 ($300.10^{-6}S$).

Si la concentration en porteurs de charges est importante, la mobilité de ceux-ci peut se révéler également déterminante.

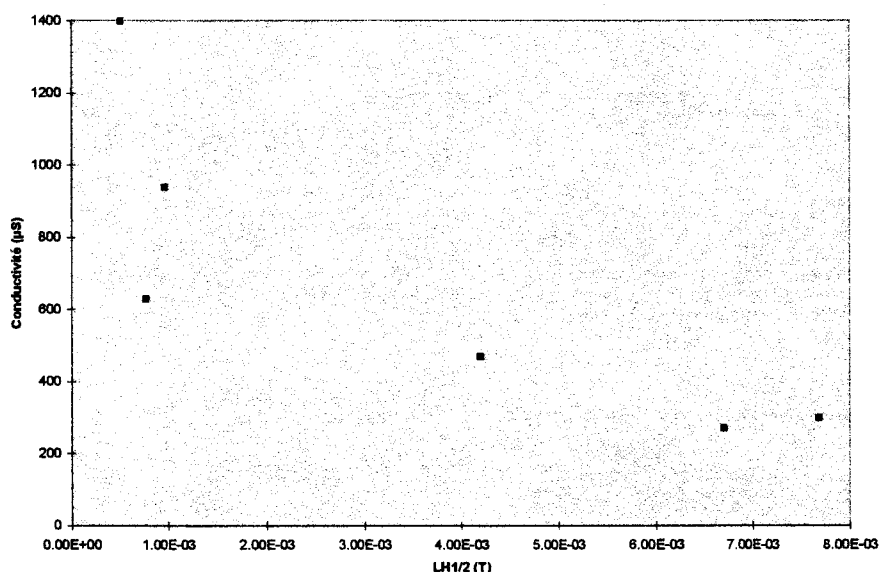


Figure 39 : Diagramme Conductivité σ_s - Largeur de courbe $L^{H1/2}$

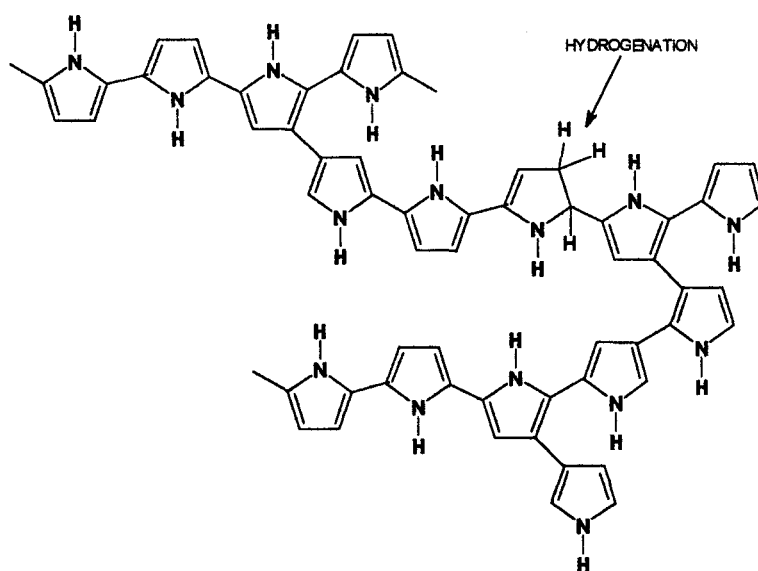
G.B. Street et col ont montré que l'exposition à l'oxygène pouvait élargir considérablement la largeur du signal puisque dans l'exemple qu'ils ont rapporté, $L^{H1/2}$ du Polypyrrole exposé 2mn à l'oxygène passait de $3.10^{-5}T$ à $3.10^{-3}T$ {46}. Les valeurs que nous avons trouvées sont dans l'ordre de grandeur de celles d'un Polypyrrole préparé en présence d'oxygène.

V. CARACTERISATION DU POLYPYRROLE FORME - CONCLUSION :

L'étude IR-ATR a montré la disparition progressive des bandes propres à l'alliage PPO/PA lorsque la conductivité augmente. Dans la région des nombres d'onde élevés, cette disparition de bandes traduit une augmentation du nombre de porteurs de charges sur les chaînes de Polypyrrole et une augmentation des transitions électroniques qui leur sont propres. Dans le domaine des nombres d'onde moyens et faibles, la disparition des bandes propres au substrat traduit la présence croissante de Polypyrrole en surface, d'autant plus absorbant qu'il est conducteur. Le spectre évolue jusqu'à former une large bande dans l'ensemble du domaine spectral exploré.

L'analyse des profils de diffusion en fer et chlore a montré que l'ion Cl^- était le contre-ion associé aux porteurs de charges. La présence de fer dans certains polymères préparés à partir d'une concentration $C_{\text{Fe}}=3.8\text{ moles/l}$ s'explique par la formation probable d'un sel carboxylique lié à l'ouverture du cycle pyrrolique.

Cette ouverture de cycle induit une rupture de conjugaison, qui conduit à des niveaux de conductivité faibles. Notons que d'autres défauts de structure sont connus éloignant la chaîne de Ppy de la structure linéaire idéale. En particulier, des couplages en positions β, β' et en positions α, β ainsi qu'une hydrogénation accidentelle peuvent conduire au modèle à structure désordonnée {51} suivant :



Le glissement d'un pic d'absorption de 100ppm à 130ppm, observé par RMN du ^{13}C en phase solide entre un Polypyrrole fortement conducteur et un Polypyrrole de faible conductivité, a été attribué au niveau d'oxydation plus important (concentration en porteurs de charges plus important) pour le polymère de conductivité la plus élevée.

Enfin, l'étude RPE a montré que les porteurs de charges étaient uniquement de nature polaronique et que les modes opératoires utilisés ne permettent pas d'obtenir un taux de dopage maximal.

Chapitre 6

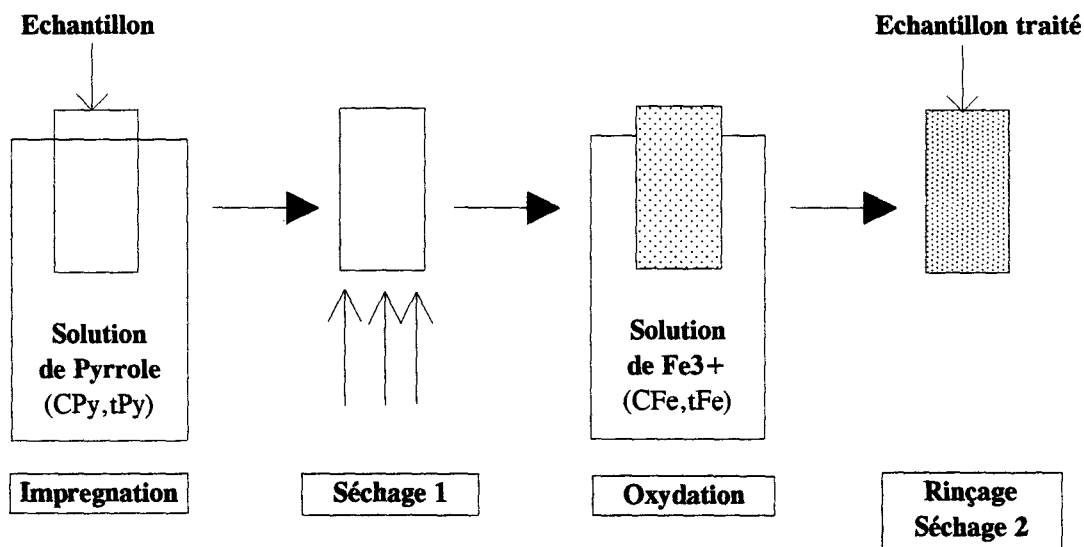
PERENNITE DES SOLUTIONS DE TRAITEMENT DE SURFACE

Les échantillons utilisés pour ce chapitre ont été volontairement choisis à différents stades d'avancement de l'étude afin de tester l'influence de plusieurs paramètres tels que les concentrations en Py et Fe^{3+} . Les opérations de traitement de surface conduites jusqu'à présent ont consisté à utiliser une solution de Pyrrole et une solution oxydante pour traiter un seul échantillon d'alliage.

Différentes expériences sont menées afin de connaître la pérennité du traitement de surface. Plus précisément, nous voulons déterminer, pour un mode opératoire donné, combien d'échantillons d'alliage PPO/PA peuvent être rendus conducteurs.

Les résultats correspondant à différentes expériences de traitement de surface sont présentés avant d'engager une discussion. Le mode opératoire Modop1 est utilisé pour l'ensemble de l'expérimentation.

I. EXPERIENCES DE DURABILITE DES SOLUTIONS DE TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR



Expérience 1 [Exp1]

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 1.7 \text{ mole/l}$

Temps d'immersion $t_{Py} = 5 \text{ mn}$ sous *agitation*, à température ambiante

Séchage étuve 5mn à 80°C

Solution aqueuse de FeCl_3 de concentration $C_{Fe} = 3.6 \text{ moles/l}$

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5 \text{ mn}$ sous *agitation*, à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = $1 \text{ M}\Omega$)

Séchage étuve 5mn à 80°C

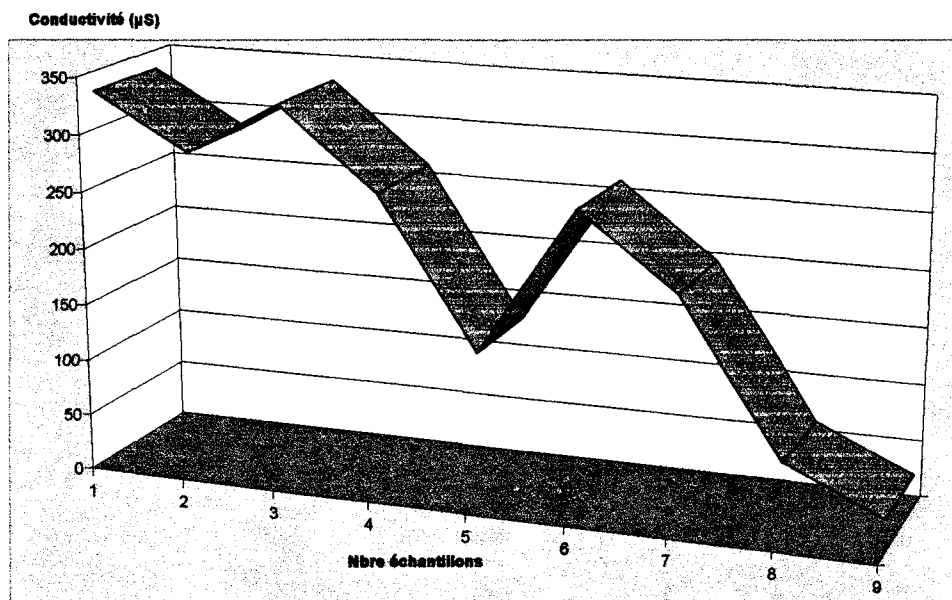


Figure 40 : Exp1- Evolution de la conductivité en fonction du nombre d'échantillons traités

Expérience 2 [Exp2]

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Py} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Séchage air chaud pulsé

Solution dans (H₂O-IPA à 8.4% IPA) de FeCl₃, $C_{Fe} = 3.4$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = 1M Ω)

Séchage étuve 5mn à 80°C

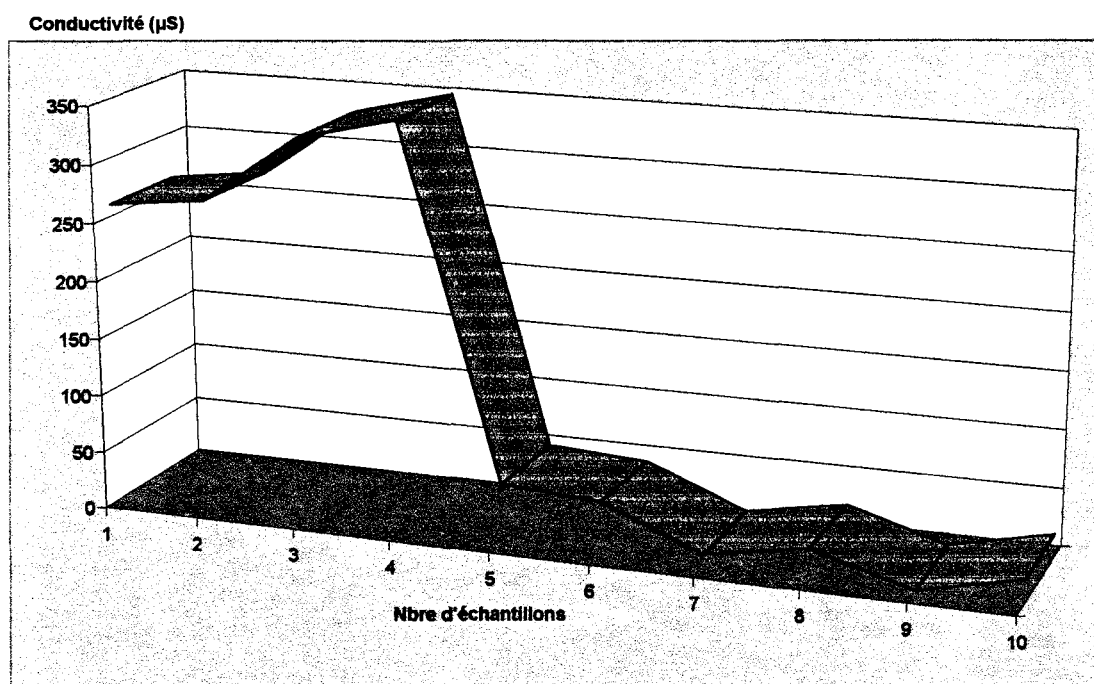


Figure 41 : Exp2- Evolution de la conductivité en fonction du nombre d'échantillons traités

Expérience 3 [Exp3]

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Py} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Séchage air ambiant pulsé

Solution dans (H_2O -IPA à 8.4% IPA) de $FeCl_3$, $C_{Fe} = 3.4$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = $1M\Omega$)

Séchage étuve 5mn à $80^\circ C$

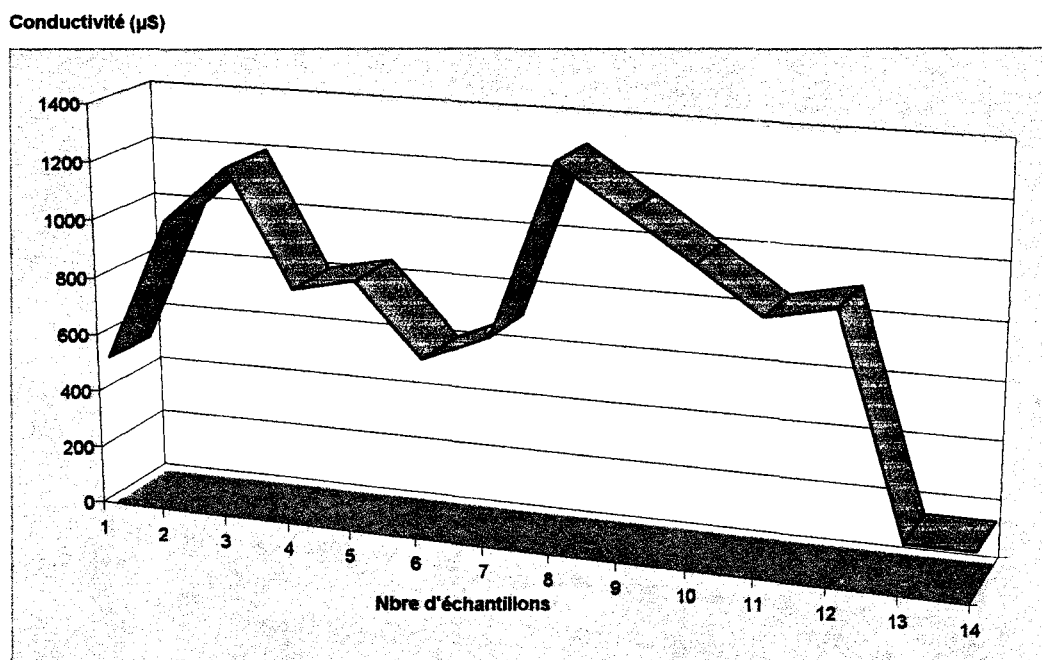


Figure 42 : Exp3- Evolution de la conductivité en fonction du nombre d'échantillons traités

Expérience 4 [Exp4] :

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Py} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Séchage air ambiant pulsé

Solution aqueuse de $FeCl_3$ de concentration $C_{Fe} = 0.925$ mole/l

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5$ mn sous *agitation*, à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = $1M\Omega$)

Séchage étuve 5mn à $80^\circ C$

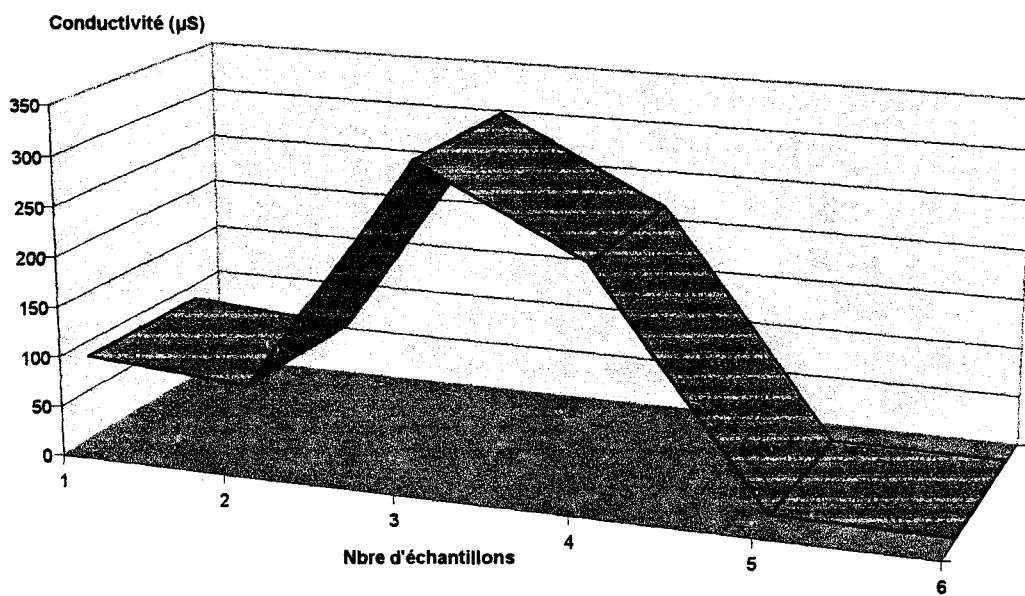


Figure 43 :Exp4- Evolution de la conductivité en fonction du nombre d'échantillons traités

Expérience 5 [Exp5]

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Py} = 5$ mn *sans agitation*, à température ambiante

Séchage air ambiant

Solution dans (H_2O -IPA à 8.4%IPA) de $FeCl_3$, $C_{Fe} = 3.4$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5$ mn *sans agitation*, à température ambiante

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = $1M\Omega$)

Séchage étuve 5mn à $80^\circ C$

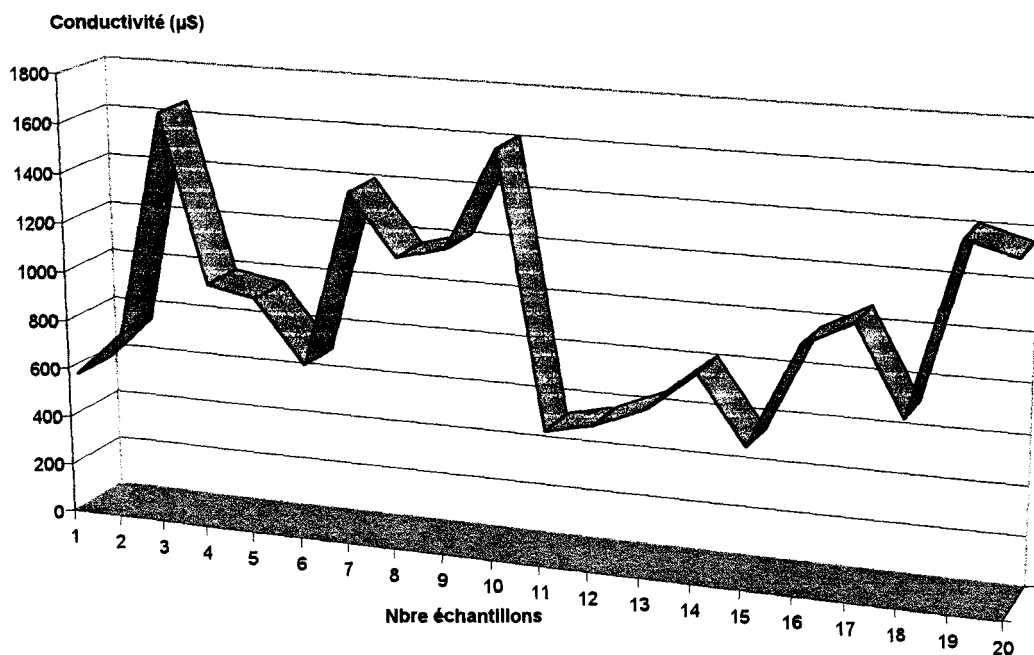
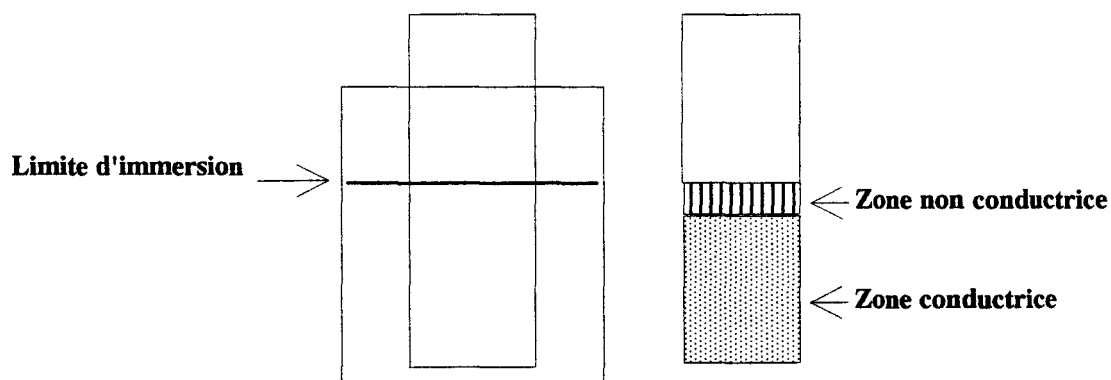


Figure 44 :Exp4- Evolution de la conductivité en fonction du nombre d'échantillons traités

Discussion

Les expériences Exp1, Exp2, Exp3 et Exp4 (figures 40,41,42,43), effectuées sous agitation, montrent que le traitement de surface conducteur perd rapidement de son efficacité, quelques soient les concentrations en Pyrrole et FeCl_3 utilisées, puisqu'un nombre restreint d'échantillons peuvent être rendus conducteurs.

En particulier, l'expérience Exp2 montre que le traitement devient inefficace après le passage de seulement 4 échantillons. Exp2 diffère de Exp3 par le type de séchage utilisé après l'étape d'immersion dans la solution de Pyrrole (air chaud pulsé pour Exp2, air ambiant pour Exp3). Si l'expérimentation Exp5 (figure 44) ne se traduit pas par une diminution aussi flagrante de la conductivité de surface σ_s lorsque le nombre d'échantillons à traiter augmente, en revanche, σ_s varie fortement d'un échantillon à un autre. En effet, sur vingt échantillons traités, la conductivité minimale est de l'ordre de $400 \cdot 10^{-6} \text{S}$, maximale de $1600 \cdot 10^{-6} \text{S}$. De plus, dans le cas de Exp5, il est possible d'observer l'apparition d'une zone non conductrice située au voisinage de la limite d'immersion dans la solution oxydante.

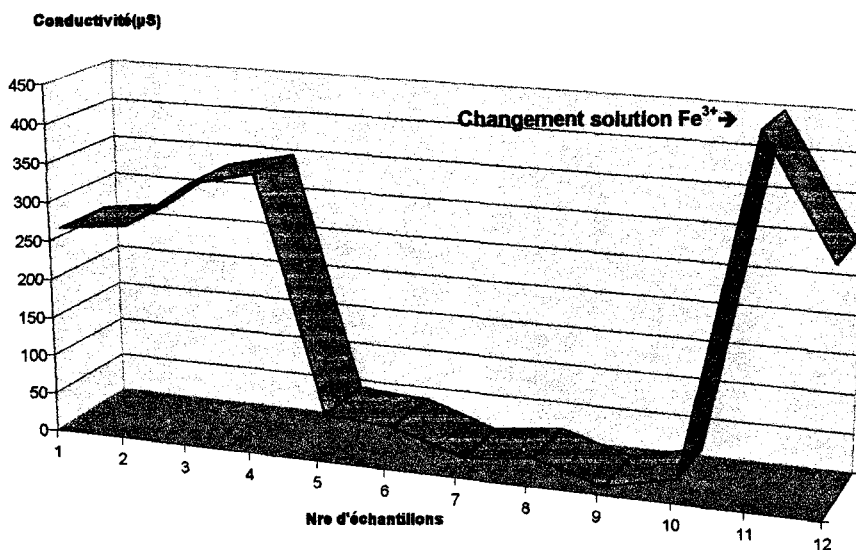


Les valeurs moyennes de σ_s relevées pour Exp5 correspondent évidemment aux zones de conductivité mesurables. L'ensemble des expériences précédentes montre que l'une ou l'autre des solutions de traitement (ou les deux) subit une altération au fur et à mesure que le nombre d'échantillons à traiter augmente.

Les expériences croisées suivantes sont réalisées dans le cadre de l'expérimentation Exp2 afin de déterminer laquelle des solutions de Pyrrole ou Fe^{3+} est en cause. Dans ce qui suit, il faut entendre par « solution vieillie » une solution dans laquelle le dernier échantillon immergé ne présente plus de conductivité mesurable.

	Solution de Fe^{3+} neuve	Solution de Fe^{3+} vieillie
Solution de Py neuve	Echantillon conducteur	Echantillon non conducteur
Solution de Py vieillie	Echantillon conducteur	Echantillon non conducteur

Il est ici clairement identifié que c'est la solution oxydante qui subit une altération au cours du traitement. En effet, si après avoir constaté la chute de conductivité des échantillons, la solution de Fe^{3+} vieillie est remplacée par une solution neuve alors que la même solution de Pyrrole est conservée, l'échantillon qui suit présente à nouveau un bon niveau de conductivité ($\approx 400 \cdot 10^{-6}S$ pour l'échantillon N°11).



Si l'expérience est poursuivie avec cette nouvelle solution oxydante, la conductivité diminue à nouveau rapidement après le traitement de quelques échantillons supplémentaires.

Un certain nombre d'observations conduisent à penser que la présence d'oxygène à différentes étapes du traitement est à l'origine de l'altération de la solution oxydante et donc de son efficacité réduite :

* L'apparition de zones non conductrices, au voisinage de la limite d'immersion dans la solution oxydante, a été notée pour Exp5. Dans un milieu non agité, l'enrichissement en oxygène dissous est effectivement plus important au voisinage de la surface.

* Le type de séchage utilisé joue également un rôle significatif. La combinaison [Air pulsé-Température] contribue à dégrader rapidement le traitement de surface dans le cas de Exp2.

D'autre part, l'agitation joue également un rôle important. Exp5 réalisée en l'absence d'agitation permet toujours de produire des échantillons conducteurs après 20 échantillons même si la conductivité fluctue de manière importante d'un échantillon à un autre.

Afin de vérifier l'influence de la présence d'oxygène dissout dans la solution oxydante, l'expérience Exp3 est renouvelée en effectuant un barbotage continu à l'azote de cette solution.

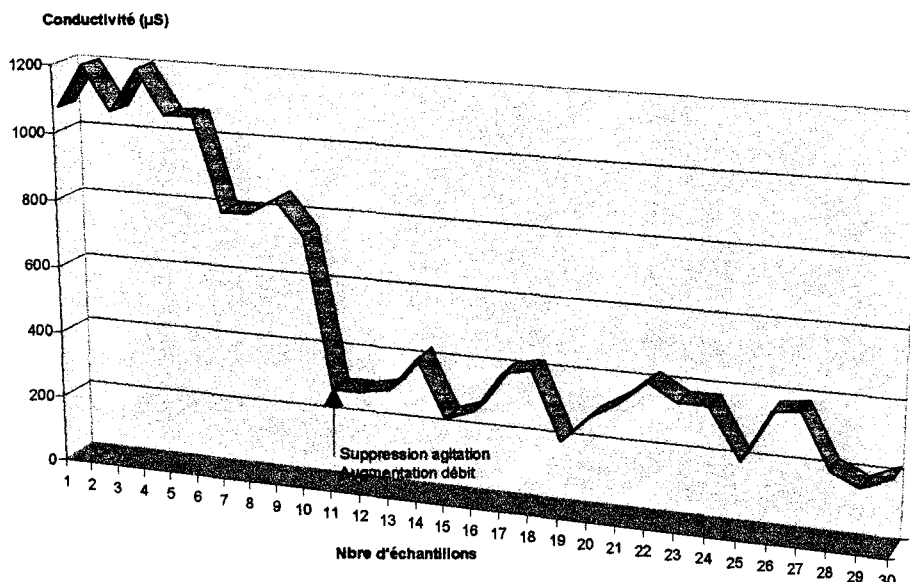
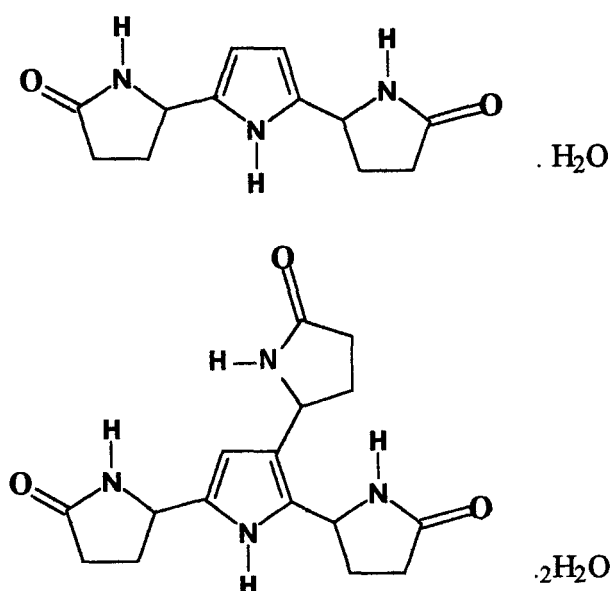


Figure 45 : Exp3 renouvelée avec barbotage N₂ de la solution oxydante

Les dix premiers échantillons sont traités avec agitation mécanique. A partir du onzième échantillon, celle-ci est arrêtée et le débit d'azote est augmenté. Il y a alors stabilisation de la conductivité entre environ $200 \cdot 10^{-6} S$ et $400 \cdot 10^{-6} S$. La désoxygénation de la solution de Fe^{3+} permet, en l'absence d'agitation mécanique, de pérenniser le traitement.

La formation, en présence d'oxygène, de composés solubles dans la solution oxydante, propres à inhiber la formation ultérieure de Polypyrrole, est une hypothèse qu'il faut retenir. Il est connu qu'un certain nombre de réactions parasites accompagnent la réaction de polymérisation oxydante du Pyrrole. J. Lei et col. ont décelé la présence anormale d'oxygène dans des polymères du Pyrrole, qu'ils ont attribué à la formation de groupements -OH {44}.

K. Kanazawa et col. ont mis en évidence la formation d'oligomères solubles dans l'eau, ayant une structure terminale de type Pyrrolidine 2 one {52} :



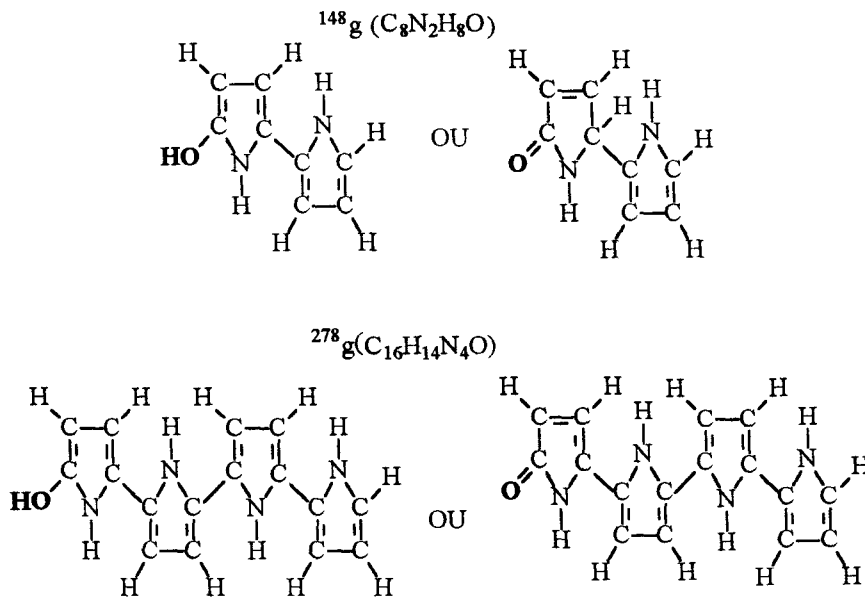
Sur la base d'analyses IR, divers auteurs rapportent la présence d'une bande de vibration localisée au voisinage de $1700 cm^{-1}$, attribuable au groupement carbonyle {44,52,53,54}.

Enfin, Lei et col. ont également mis en évidence la formation d'oligomères solubles du Pyrrole {44}.

L'influence de la phase de séchage qui suit l'imprégnation en Pyrrole a été signalée précédemment.

Des analyses préliminaires, effectuées antérieurement par spectrométrie de masse, sur un échantillon de Pyrrole solubilisé dans un milieu eau-éthanol, vieilli au contact de l'air ambiant, semblent confirmer ces observations.

En effet, dans ces conditions, des séquences avaient été observées à 148g et 278g qui pourraient être associées aux dérivés pyrroliques suivants :



D'autre part, l'analyse par ATR de l'évolution du spectre IR d'une couche mince de Pyrrole déposée sur le cristal et laissée au contact de l'air libre montre l'apparition d'une large bande de vibration centrée sur 3400cm^{-1} que l'on attribue à la formation de liaisons -OH libres et -OH liés et celle d'une bande située à 1700cm^{-1} qui peut être liée à la présence d'une fonction carbonyle.

Ces analyses confirment la formation probable de formes oxydées d'oligomères du Pyrrole, solubles en milieu aqueux

II. RECHERCHE D'AMELIORATION DE LA PERENNITE DU TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR

Des premières expériences sont réalisées en incorporant différents types de résines (polyester insaturé, styrène, résine époxydique) à des concentrations de l'ordre de 10% en masse dans la solution de Pyrrole, le but étant d'isoler le Pyrrole de l'air ambiant lors de l'étape intermédiaire de séchage. La présence de ces résines nécessite une montée en température de la solution oxydante afin de permettre l'obtention d'un revêtement homogène et sec avant l'étape de rinçage. Comme le montre l'exemple de la figure 46, les résultats sont particulièrement intéressants lorsque la solution de Pyrrole est modifiée par le polyester insaturé. Le styrène donne des résultats similaires. En revanche, la résine époxydique n'apporte aucune amélioration :

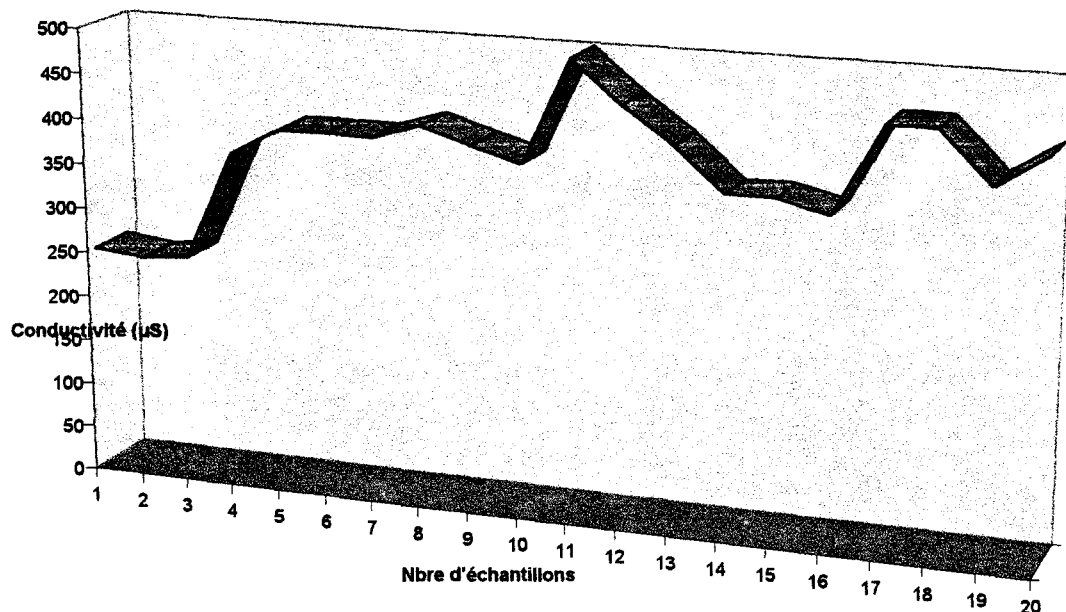


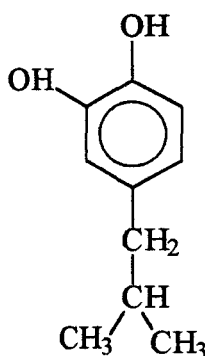
Figure 46 : Exemple d'amélioration de la durabilité de la solution oxydante

Cas de la résine polyester insaturée

(Modop1- $C_{Py} = 1.2 \text{ mole/l}$ - $C_{Fe} = 0.9 \text{ mole/l}$ - $t_{Py} = t_{Fe} = 5 \text{ mn}$)

(Agitation-Température solution de $Fe^{3+} = 50^\circ C$)

L'aspect filmogène des résines polyesters (insaturés ou saturés) et époxydiques est connu puisque ces types de résines sont à la base de nombreux revêtements. Le monomère styrène ne présente pas de caractère filmogène. Ce composé est plus généralement utilisé comme solvant réactif des polyesters insaturés. La formation d'un film protecteur n'est donc probablement pas à l'origine de l'amélioration constatée de la durabilité du traitement conducteur. Les polymères insaturés et le styrène contiennent généralement un composé antioxydant. Dans le cas présent ce composé est identifié comme étant le [4 Tertio Butyl Catechol] TBC:



Ce composé peut être à l'origine de l'amélioration constatée en permettant d'éviter la formation d'oligomères solubles du Pyrrole avant l'étape d'oxydation.

La température de la solution de Fe^{3+} est un autre facteur pouvant également intervenir puisque l'expérimentation précédente a été conduite à $50^{\circ}C$.

Afin d'avoir une meilleure connaissance des influences respectives des facteurs antioxydant TBC et température de la solution oxydante T_{Fe} , d'autres types d'expériences sont menées avec et sans agitation.

L'expérience [Exp4] est d'abord renouvelée sous agitation en ajoutant 80mg/l de TBC à la solution de Pyrrole.

La figure 47 permet de constater, qu'en l'absence d'antioxydant TBC dans la solution de Pyrrole, le traitement cesse rapidement d'être efficace. Après le quatrième échantillon, il n'est plus possible de former un revêtement conducteur.

En revanche, la présence de l'antioxydant TBC permet de maintenir un bon niveau de traitement, puisque l'échantillon N° 12 présente toujours une conductivité élevée.

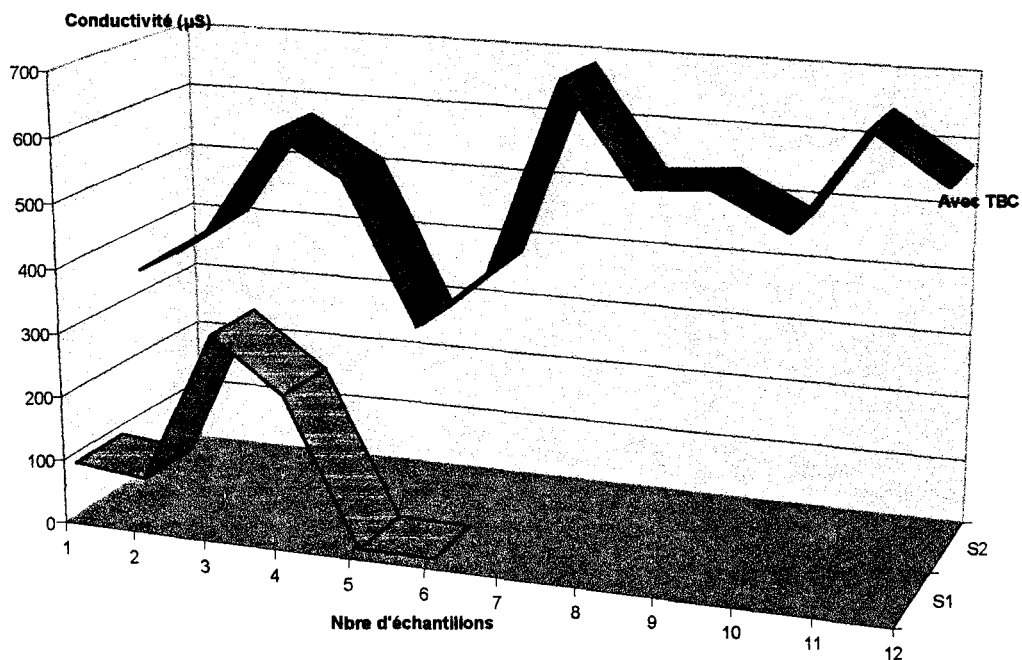


Figure 47 : Amélioration de la pérennité du traitement de surface
Influence du TBC (80mg/l) dans la solution de pyrrole
(Température ambiante-Agitation)

La série d'expériences Exp6 suivante a pour but, en l'absence d'agitation, d'observer les influences respectives de l'ajout de TBC aux solutions de Pyrrole et Fe^{3+} , et de la température de la solution de Fe^{3+} sur la pérennité du traitement conducteur.

Expérience 6 [Exp6] Influence de la présence du TBC et de la température de la solution oxydante.

	Solution de Fe^{3+} sans TBC		Solution de Fe^{3+} avec TBC	
	$T_{Fe}=20^{\circ}C$	$T_{Fe}=50^{\circ}C$	$T_{Fe}=20^{\circ}C$	$T_{Fe}=50^{\circ}C$
Solution de Py sans TBC	Série A	Série B	Série C	Série D
Solution de Py avec TBC	Série E	Série F	Série G	Série H

Tableau 24 : Amélioration de la pérennité du traitement de surface
Séries d'expériences correspondant à l'influence du TBC et de T_{Fe}

Les expériences sont réalisées en utilisant le mode opératoire suivant :

Modop1

Pyrrole en solution dans le dichlorométhane, $C_{Py} = 4.8$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Py} = 5$ mn *sans agitation*, à température ambiante

Une face laissée en séchage naturel (air ambiant non pulsé)

Une face volontairement non exposée posée contre un papier absorbant

Solution dans (H_2O -IPA à 8.4%IPA) de $FeCl_3$, $C_{Fe} = 3.4$ moles/l

Temps d'immersion $t_{Fe} = 5$ mn *sans agitation*, à $T^\circ C$

Rinçage eau déminéralisée (résistivité = $1M\Omega$)

Séchage étuve 5mn à $80^\circ C$

Des mesures de conductivité sont effectuées sur chacune des faces des échantillons

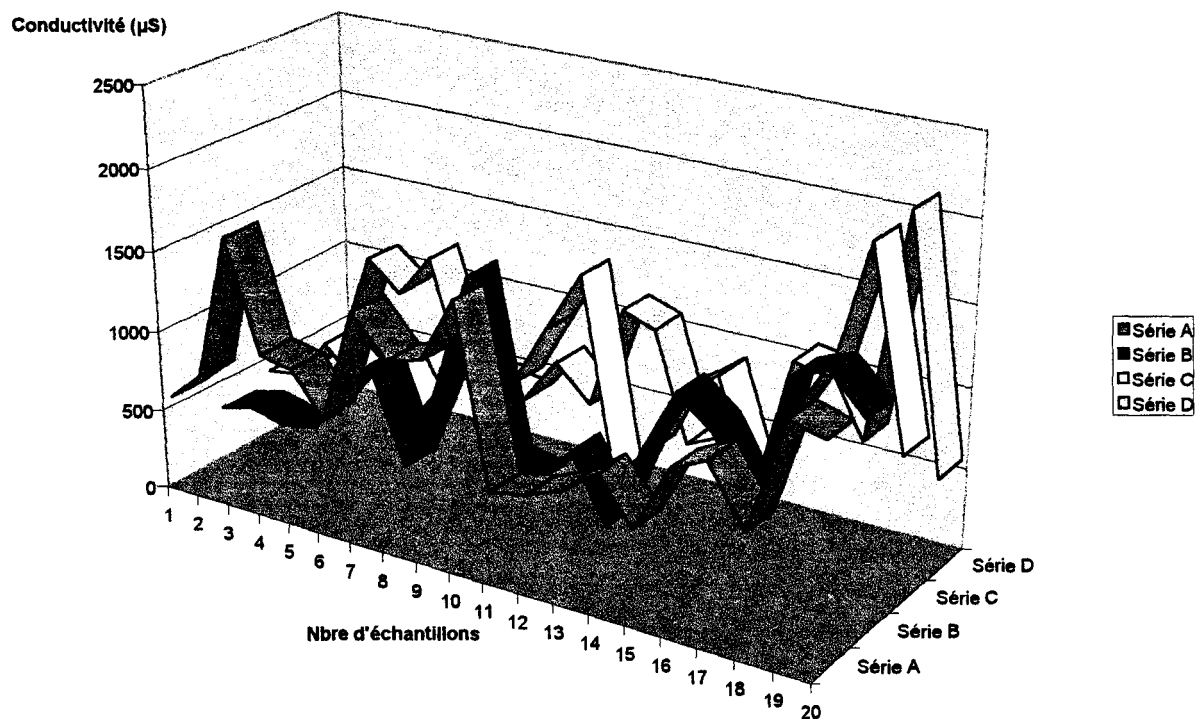


Figure 48 : Amélioration de la pérennité du traitement de surface

Séries A, B, C, D ($T_{Fe} = 20^\circ C$) - Faces exposées à l'air libre

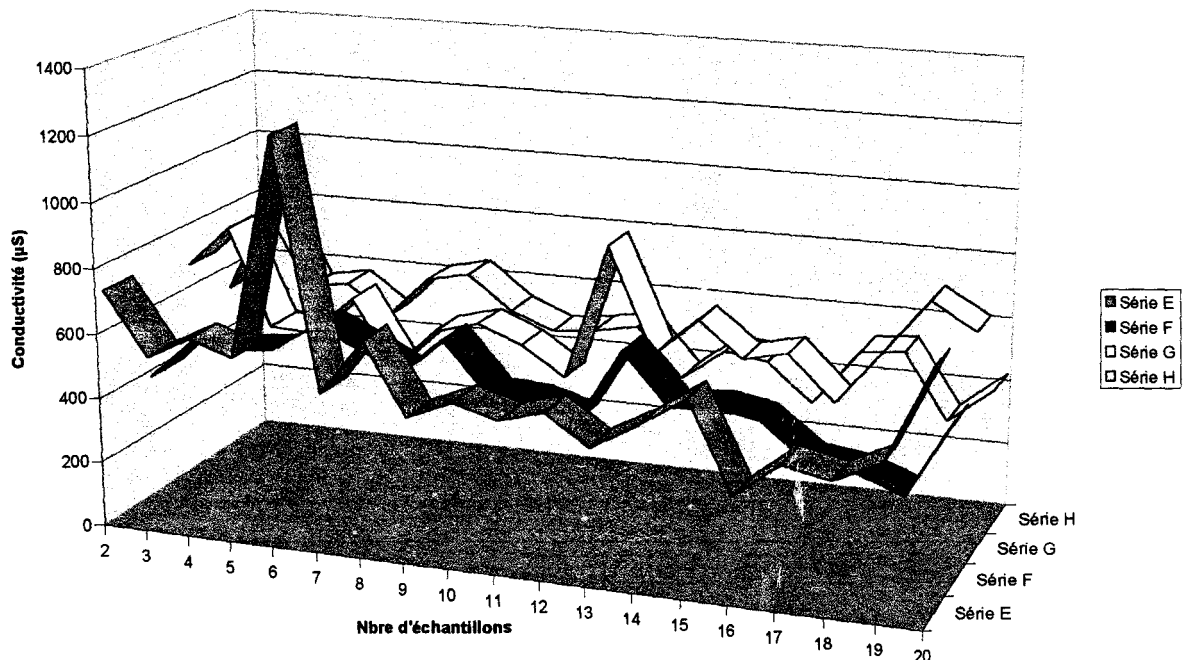


Figure 49 : Amélioration de la pérennité du traitement de Surface
Séries E, F, G, H ($T_{Fe}=50^{\circ}C$) - Faces exposées à l'air libre

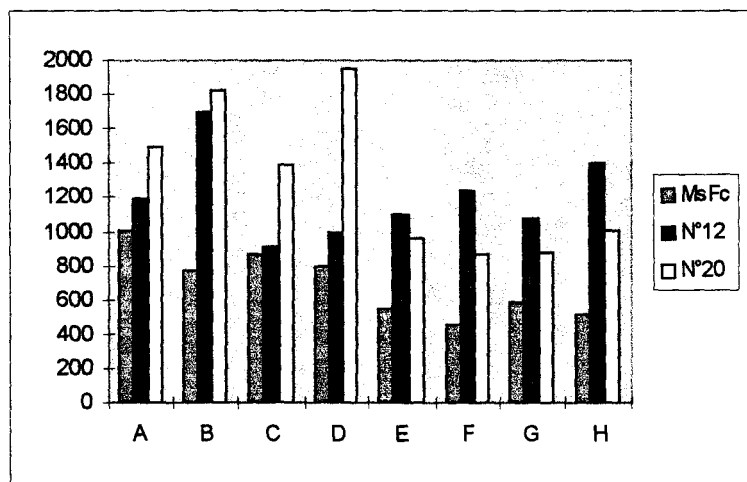


Figure 50 : Evolution de la conductivité des faces non exposées à l'air libre
pour les Séries d'expériences A à H
(MsFc : Moyenne par série des faces exposées à l'air)

La figure 48 (Séries A à D - température ambiante, absence d'agitation) ne montre pas de différence significative de conductivité de surface quelque soit la série considérée. Dans ce cas, la présence de l'antioxydant TBC n'apporte pas de contribution particulière. Comme pour l'expérience Exp4, des écarts importants de conductivité entre échantillons sont observés. La figure 49 (Séries E à H - $T_{Fe}=50^{\circ}C$, absence d'agitation) montre un nivellement des niveaux de conductivité obtenus, les différences entre échantillons devenant globalement faibles. En revanche, les conductivités maximales obtenues sont inférieures à celles mesurées lorsque la solution de Fe^{3+} est maintenue à température ambiante. Plusieurs auteurs ont déjà mis en évidence l'influence de la température du milieu réactionnel sur la conductivité de surface. Ils ont montré que la conductivité est d'autant plus élevée que la polymérisation est faite à basse température. Ceci a été attribué à l'augmentation avec la température du nombre de défauts de structure des chaînes polymériques {9,38}. Dans ces séries, la présence de l'antioxydant n'apporte pas de contribution.

La figure 50 correspond aux faces des échantillons protégées durant la phase de séchage 1. La conductivité est mesurée sur les faces cachées des échantillons N°12 et N° 20 pour chaque série. Les résultats montrent, quelques soient les séries d'expériences, des niveaux de conductivité élevés par rapport aux faces exposées à l'air libre durant le séchage 1. Il n'y a pas de diminution de conductivité notable entre les échantillons 12 et 20. De manière un peu surprenante, les niveaux de conductivité des séries C et D sont plus élevés pour les échantillons N°20. En l'absence d'agitation, ces résultats montrent que dans les conditions opératoires correspondant aux séries d'expériences A à H, il n'y a pas d'altération de la solution oxydante puisque les faces non exposées ne subissent pas de diminution de la conductivité au fur et à mesure du nombre d'échantillons traités. En l'absence d'agitation et à température ambiante (Exp4, Séries A à D), les oligomères formés au contact de l'air ambiant durant la phase de séchage 1 restent probablement sur l'échantillon et ne se dissolvent pas lors de l'étape d'immersion dans la solution de Fe^{3+} . Ceci peut permettre d'expliquer les fluctuations des niveaux de conductivité obtenus sur les faces exposées.

Lorsque la solution oxydante est agitée (Exp1, Exp2 et Exp3), les formes oxydées du Pyrrole ou de ses oligomères passent en solution. Les immersions successives conduisent à enrichir la solution de Fe^{3+} en ces espèces. Il arrive un moment pour lequel le processus de polymérisation est inhibé par leur présence.

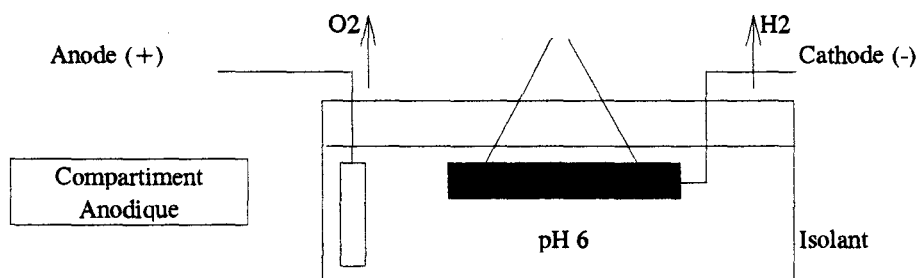
Les articles de vulgarisation assimilent volontiers les Polymères Conducteurs Intrinsèques à des conducteurs métalliques. On parlera alors de métaux organiques, de polymères conducteurs métalliques etc... Même s'il est clairement démontré, et nous nous en sommes faits l'écho dans ces travaux, que cette nouvelle génération de matériaux présente des modes de conduction très spécifiques, il est intéressant de tester leur comportement comme pour un nouvel alliage métallique. Dans ce qui suit, nous avons voulu aborder le comportement électrochimique de l'interface [PPO/PA conducteur - Solution aqueuse] en assimilant un échantillon d'alliage PPO/PA rendu conducteur à une électrode métallique. Par ailleurs nous avons voulu initier des premiers essais d'électrodéposition afin de vérifier la faisabilité d'un dépôt de résine cataphorétique sur ce type de traitement de surface. Si quelques chercheurs ont d'ores et déjà expérimenté le dépôt électrolytique de certains métaux sur un polymère conducteur {55}, à notre connaissance, l'électrodéposition d'une peinture sur un substrat rendu conducteur par du polypyrrole n'a pas encore été appréhendée.

I. INTRODUCTION A L'ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE

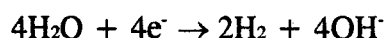
Le principe de l'électrodéposition d'une peinture consiste à immerger la pièce à traiter dans un bain de peinture spécifique et à provoquer le dépôt de celle-ci sous l'action d'un courant électrique continu. La pièce à peindre est reliée à la cathode dans le cas d'une peinture cataphorétique.

La résine de base d'une peinture cataphorétique est une polyamine neutralisée par un monoacide puis dispersée et stabilisée dans l'eau. Sous l'action d'un courant électrique, les polycations résultants se déplacent vers la pièce reliée à la cathode et s'y déposent. La figure 51 décrit de manière schématique les trois phénomènes qui se produisent :

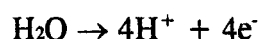
- * L'électrolyse de l'eau
- * L'électrophorèse
- * L'électro-osmose



Electrolyse de l'eau **Cathode :**



Anode :



Electrophorèse

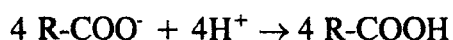
Cathode : La résine cationique se dépose à la cathode (pièce)



(soluble)

(insoluble)

Anode : L'anion de l'acide de neutralisation réagit à l'anode



Electo-osmose

Déplacement de la phase liquide à travers la phase solide perméable que constitue le dépôt en formation. Par ce phénomène, l'eau contenue dans le film est extraite dans une proportion importante (extrait sec en poids du film de peinture voisin de 95%)

Figure 51 : Représentation schématique de l'électrodéposition d'une peinture cataphorétique

II. EVOLUTION DU POTENTIEL D'EQUILIBRE EN FONCTION DU pH

Cette étude préliminaire a été conduite avant la réalisation du plan d'expériences. Les échantillons conducteurs utilisés ne correspondent donc pas à des conditions de préparation optimales :

- * Concentrations : $C_{py}=4.8\text{ moles/l}$ dans le dichlorométhane
 $C_{Fe}=3.6\text{ moles/l}$ dans le mélange H₂O-IPA à 8.4% IPA

Les niveaux de conductivité obtenus sont voisins de 4800.10^{-6}S .

En dépit d'une concentration élevée en Fe³⁺, l'isopropanol permet de favoriser la diffusion de l'espèce oxydante au sein du substrat enrichi en Pyrrole et d'obtenir des niveaux de conductivité élevés.

Le suivi du potentiel d'équilibre pris par l'électrode immergée dans une solution aqueuse en fonction du pH constitue une première étape classique.

Un échantillon d'alliage conducteur est immergé en l'absence d'agitation dans une solution aqueuse aérée, de pH donné, contenant 3% en masse de NaCl. Cette concentration en NaCl est usuellement choisie pour les études d'analyse de la corrosion et de caractérisation électrochimique des interfaces [Métal-Solution aqueuse]. Elle a notamment pour but d'abaisser la résistivité de la solution. Le pH est ajusté par ajout de NaOH ou HCl. Le potentiel d'équilibre E pris par l'échantillon est mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS=0.241 Volts) et rapporté ensuite à l'Electrode Normale à Hydrogène. A chaque pH correspond l'immersion d'un échantillon différent.

Après chaque test, l'échantillon est laissé séché à l'air libre durant une douzaine d'heures puis la conductivité de surface est à nouveau mesurée.

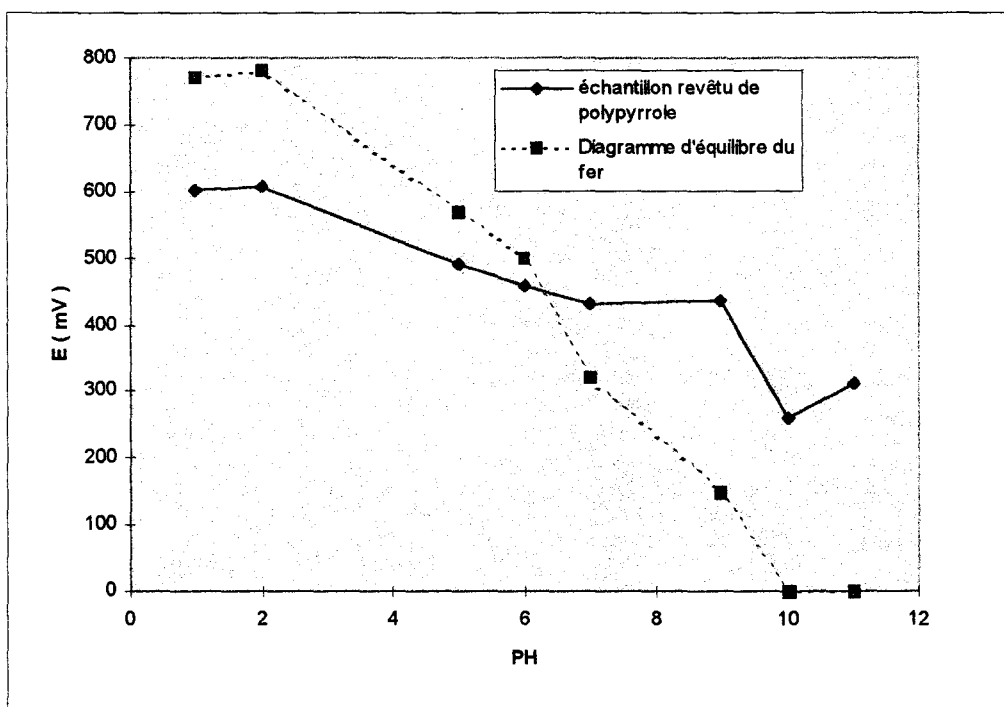


Figure 52 : Courbe Potentiel-pH pour l'interface [Alliage conducteur-Solution NaCl à 3%]

La courbe du couple $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ issue des diagrammes de Pourbaix est également représentée sur la figure 52. La courbe de l'alliage conducteur semble suivre celle du couple $[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$. Dans les conditions de préparation des échantillons (forte concentration en Fe^{3+} de la solution oxydante) une concentration importante en fer (vraisemblablement sous la forme Fe^{3+}) persiste dans le film après rinçage. Nous l'avons attribué à la formation probable d'un sel carboxylique. Le potentiel d'équilibre mesuré aux différents pH représente donc davantage celui du fer présent au sein du Polypyrrole que celui du polymère conducteur.

Il serait intéressant de renouveler cette courbe avec une électrode préparée à partir d'une solution $C_{\text{Fe}}=0.925 \text{ mole/l}$ (pas d'insertion de fer dans le Ppy).

Le tableau 25 montre que si la conductivité de surface est peu affectée après immersion dans la solution de NaCl de pH 1 ($3300 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ pour initialement $4800 \cdot 10^{-6} \text{ S}$) en revanche, pour les autres valeurs de pH, il y a une forte diminution de σ_s en particulier pour un $\text{pH} \geq 10$. Au delà d'un pH 2, les ions Fe^{3+} peuvent évoluer vers la formation de gels colloïdaux et d'oxydes de fer hydratés {11}. Nous avons démontré que le fer n'intervient pas dans les contre-ions associés à la formation des polarons.

Il est cependant vraisemblable que l'inclusion d'oxydes de fer hydratés perturbe la mobilité des porteurs de charges et les transferts de charges inter-chaînes.

La peinture cataphorétique utilisée, dont le pH est voisin de 6, affectera la conductivité de surface de l'électrode.

pH	σ_s ($\times 10^{-6}S$)
1	3333
2	455
5	200
7	56
9	45
10	2
11	2

Tableau 25 : Conductivité de surface σ_s après immersion aux différents pH

III. COURBES INTENSITE-POTENTIEL

Pour les autres analyses électrochimiques, les échantillons utilisés sont préparés de la manière suivante :

* Concentrations : $C_{py}=4.8\text{moles/l}$ dans le dichlorométhane

$C_{Fe}=0.925\text{mole/l}$ dans le mélange H_2O -IPA à 8.4% IPA

Les niveaux de conductivité obtenus sont voisins de $1400.10^{-6}S$.

Le tracé des courbes $i=f(E)$ constitue également une approche classique de l'étude d'une interface [Métal-Solution]. Ces courbes sont réalisées à $30^\circ C$, en milieu aéré, en l'absence d'agitation, à une vitesse de balayage de 900mV/h .

Trois solutions sont concernées :

- * Solution aqueuse à 3% NaCl de pH 6
- * Solution aqueuse à 3% NaCl de pH 10
- * Bain de peinture cataphorétique

La gamme de tension balayée par rapport à l'ECS est de [-5V;+5V] pour les solutions salines, [+0.18V;+2V] pour le bain de cataphorèse. Cette dernière fenêtre d'étude est relativement limitée et peu représentative des surtensions imposées lors d'une électrodéposition. Elle a simplement pour but d'évaluer le comportement de l'interface dans ce milieu.

1. Courbes en milieu NaCl 3% de pH 6 et milieu NaCl 3% de pH 10 :

Dans ces milieux, l'électrode se comporte comme une résistance pure dans le domaine de tension considéré. Une électrode métallique est considérée généralement comme ayant une résistance nulle. Ce n'est évidemment pas le cas de l'alliage conducteur, le revêtement de polypyrrole ayant une résistance non négligeable. Aucun phénomène électrochimique n'est remarqué qui traduirait un échange entre l'électrode polymère conducteur et la solution.

	pH=6	pH=10
σ_s initiale ($\times 10^{-6}S$)	1430	1250
σ_s après test ($\times 10^{-6}S$)	36	4

Tableau 26 : Conductivité de surface σ_s après tracé de la courbe Intensité-Potentiel

Le tableau 26 montre que les conductivités trouvées après test ont le même ordre de grandeur que celles enregistrées après établissement du potentiel d'équilibre aux pH correspondants (tableau 25).

2. Bain de peinture cataphorétique :

La courbe de la figure 53 correspond à l'électrodéposition des particules de peinture chargées positivement sur l'électrode revêtue de polypyrrole. L'observation visuelle de l'échantillon montre en effet l'apparition d'un dépôt de peinture, ce qui en soi constitue un évènement puisqu'une telle opération, à notre connaissance inédite, pourrait ouvrir des voies nouvelles de mise en peinture des matières plastiques.

Du potentiel d'équilibre -0.18V à $-0,8\text{ V}$, il y a présence d'un domaine d'activation pour lequel la densité de courant augmente en valeur absolue lorsque le potentiel diminue.

De $-0,8\text{ V}$ à -2 V un palier de diffusion apparaît. Dans ce domaine, la densité de courant et la vitesse de dépôt de peinture sont alors maximales.

La densité du courant limite de diffusion correspond à l'établissement d'un régime stationnaire. L'augmentation initiale du potentiel s'accompagne d'une augmentation de la densité de courant. Puis, en l'absence d'agitation, l'interface s'appauvrit en ions peinture, ce qui se traduit par l'apparition d'un palier limite de diffusion correspondant à la vitesse de diffusion des ions peinture du sein de la solution jusqu'au voisinage de la cathode.

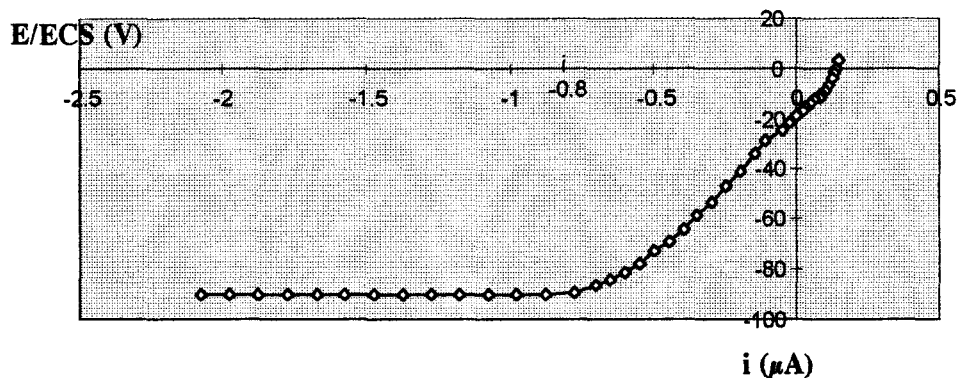


Figure 53 : Courbe Intensité-Potentiel pour l'électrode de PPO/PA conductrice immergée dans un bain de cataphorèse

IV. ANALYSES PAR IMPEDANCEMETRIE

Les mesures potentiocinétiques effectuées à fréquence constante ne permettent pas de séparer les processus électrochimiques intervenant à l'interface [Electrode - Solution]. Par exemple, un régime d'activation lié au transfert de charges, processus rapide, ne peut être distingué d'un régime de diffusion, processus lent. La technique d'impédancemétrie, en imposant une surtension dans un large domaine de fréquence [10^5 à 10^{-2}]Hz peut aider à analyser les différentes contributions intervenant dans un processus électrochimique et, dans certains cas, permet d'accéder à la résistance de transfert de charges et à la résistance ionique d'un revêtement. Les analyses qui suivent ont été réalisées à l'aide de l'impédancemètre TACUSSEL Z COMPUTER dans les conditions suivantes :

- * Solution : Bain de cataphorèse de pH 6
- * Surface d'échantillon : 5.7cm^2
- * $T=30^\circ\text{C}$
- * Absence d'agitation
- * Potentiel d'équilibre : $+0.180\text{V/ECS}$
- * Tension continue V_i imposée par rapport à ECS : variable
- * Temps d'immersion t_i : variable
- * Surtension sinusoïdale imposée : 10mV crête à crête
- * Gamme de fréquence : [10^5 à 10^{-2}]Hz
- * Conductivité initiale de l'électrode : 1400.10^{-6}S

1. Diagramme d'impédance pour $V_i=0$ Volt - $t_i=24$ H

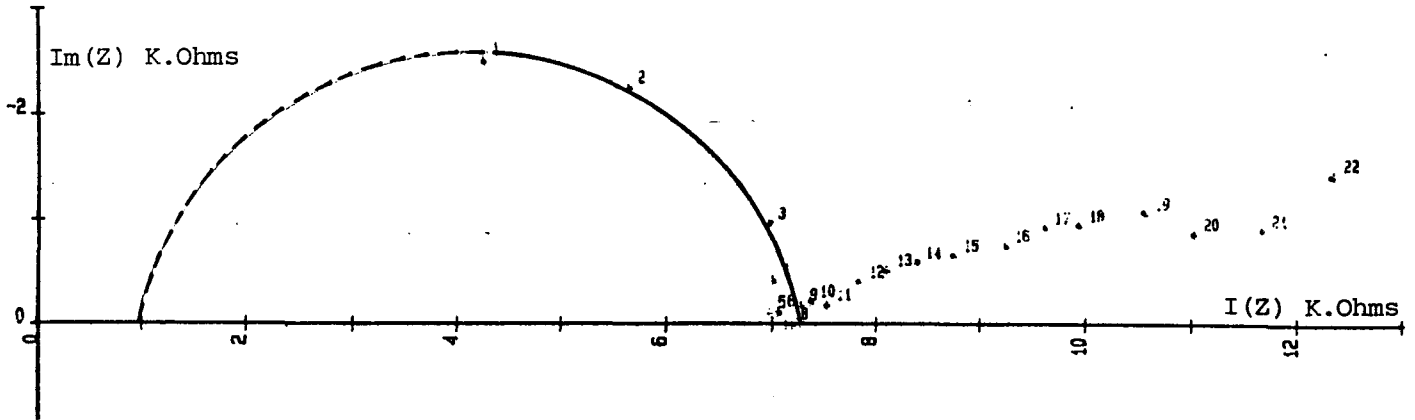


Figure 54 : Diagramme d'impédance pour une électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse - Aucune tension continue n'est imposée.

Dans ces conditions, en l'absence d'un processus de réduction des particules chargées positivement, aucun dépôt de peinture n'est possible.

Le demi-arc observé aux hautes fréquences a une capacité qui peut être calculée de la manière suivante :

$$C = 1 / (R \cdot \omega_{\max})$$

Avec R : Résistance correspondant à l'intersection de l'arc considéré avec l'axe réel

ω_{\max} : Fréquence correspondant au sommet de l'arc

Dans le cas de la figure 54 : $R \approx 36 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et $\omega_{\max} = 2\pi \cdot 10^5$

ce qui conduit à une capacité $C = 0.04 \text{nF/cm}^2$

Cette valeur de capacité est compatible avec l'existence d'une résistance ionique que nous pensons pouvoir associer à la couche de Polypyrrole conducteur formée au voisinage de la surface de l'alliage PPO/PA.

La partie observée aux basses fréquences n'est pas exploitable.

2. Diagrammes d'impédance pour V_i variable - $t_i=0h$ (figures 55,56,57)

La condition $t_i=0h$ signifie que l'analyse par impédancemétrie est lancée immédiatement après l'immersion de l'échantillon dans le bain d'électrodéposition. L'établissement d'un spectre d'impédance nécessitant 30mn, celui-ci traduit en fait l'évolution de l'interface [PPO/PA conducteur-Solution] entre les temps $t=0$ et $t=30mn$.

Pour $V_i=-0.27V$, on retrouve un diagramme d'allure similaire à celui défini en l'absence de tension continue surimposée (figure 54). Cela traduit le fait que la condition $V_i=-0.27V$ n'est pas suffisante pour démarrer un processus d'électrodéposition détectable. Les mesures de capacité ($0.05nF/cm^2$) et de résistance ionique ($R_i=32K\Omega.cm^2$) sont tout à fait comparables à celles trouvées précédemment. Le demi-arc capacitif observé de nouveau aux hautes fréquences correspond au Polypyrrole.

En revanche, les diagrammes établis respectivement pour $V_i=-0.8V$ et $V_i=-2V$, révèlent la présence d'un arc supplémentaire aux fréquences intermédiaires (de $4.64.10^3$ Hz à 1Hz pour $V_i=-0.8V$ et de $4.64.10^3$ Hz à 46.4 Hz pour $V_i=-2V$). L'estimation à partir des diagrammes de Nyquist des valeurs de capacités et de résistances donnent les résultats consignés dans le tableau 27.

		Hautes fréquences	Fréquences intermédiaires
$V_i=-0.8V$	C	$0.03 nF/cm^2$	$0.04 \mu F/cm^2$
	R	$46 K\Omega.cm^2$	$23 K\Omega.cm^2$
$V_i=-2V$	C	$0.04 nF/cm^2$	$0.05 \mu F/cm^2$
	R	$41 K\Omega.cm^2$	$14 K\Omega.cm^2$

Tableau 27 : Diagrammes d'impédances pour $V_i=-0.8V$ et $V_i=-2V$ ($t_i=0H$)

Estimations des valeurs de capacités C et de résistances R

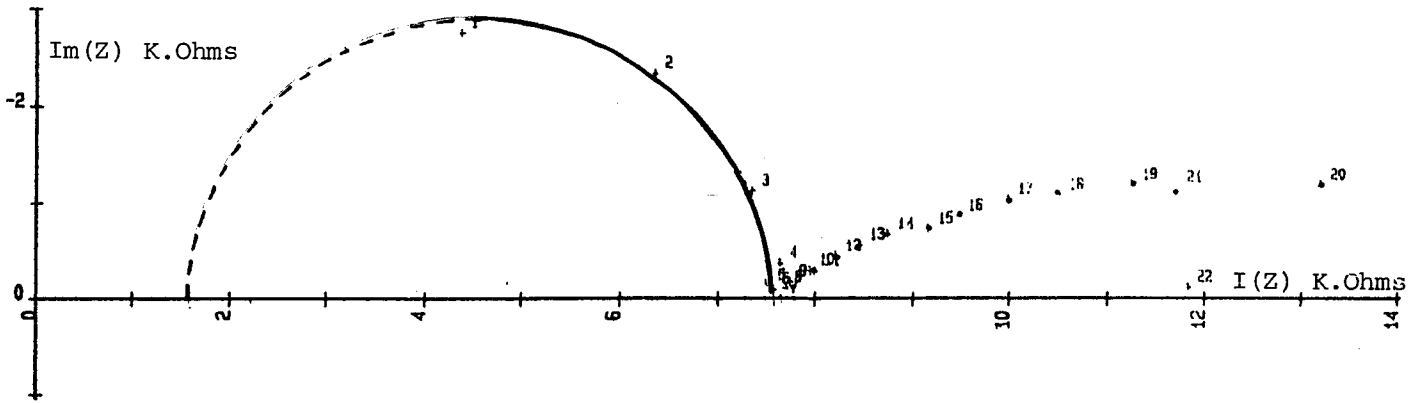


Figure 55 :Diagramme d'impédance pour une électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse. $V_i = -0.27V$ - $t_i = 0H$

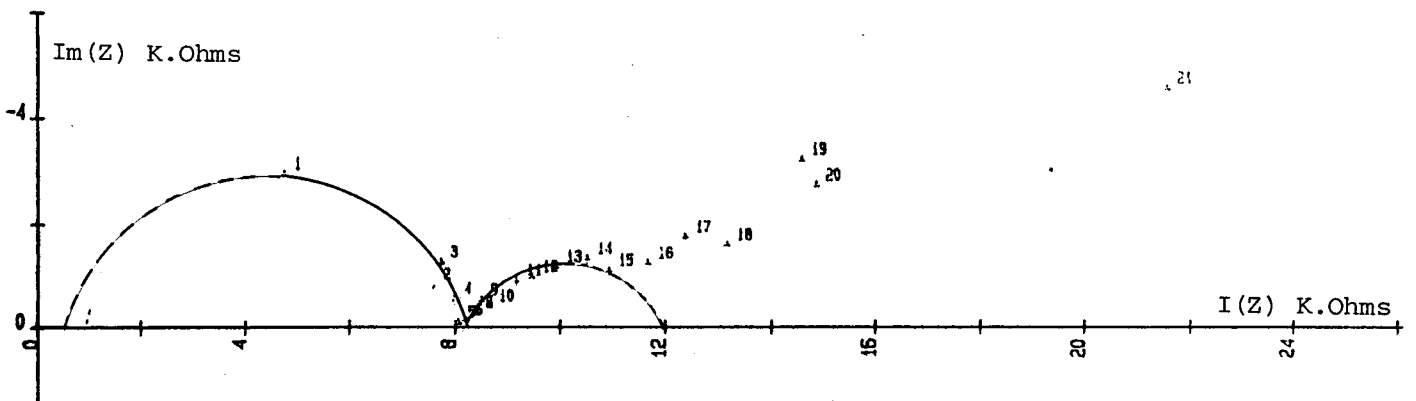


Figure 56 :Diagramme d'impédance pour une électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse. $V_i = -0.8V$ - $t_i = 0H$

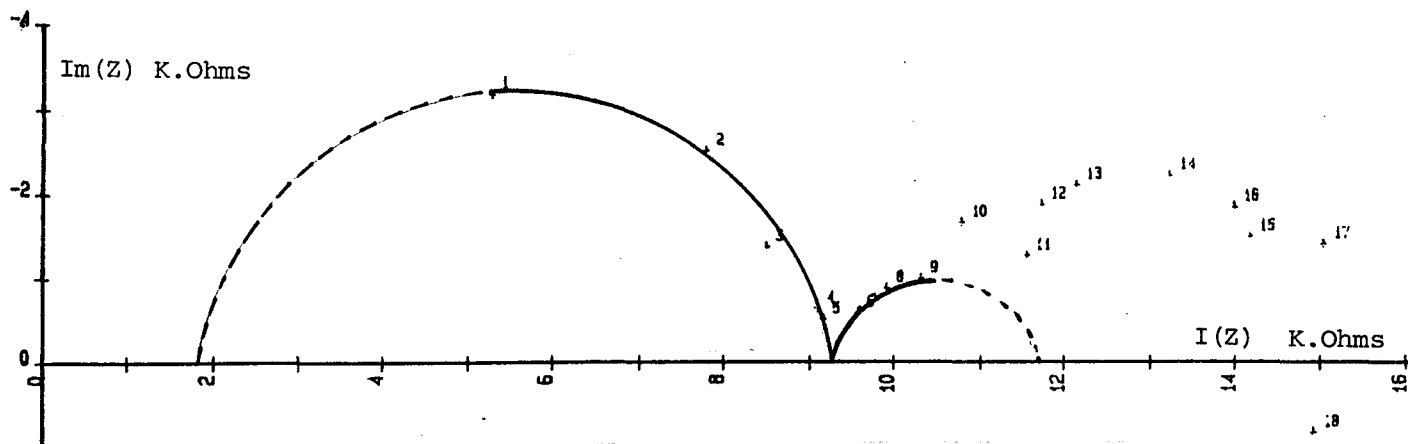


Figure 57 :Diagramme d'impédance pour une électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse. $V_i = -2V$ - $t_i = 0H$

Les arcs situés aux hautes fréquences sont toujours attribuables à la couche de Polypyrrole. Les valeurs des capacités estimées dans le domaine des fréquences intermédiaires ($0.04\mu F/cm^2$ et $0.05\mu F/cm^2$) sont compatibles avec celles de résistances ioniques. Celles-ci sont vraisemblablement liées à la formation du film de peinture lors de l'électrodéposition. Les valeurs notées ($23K\Omega.cm^2$ pour $V_i = -0.8V/ECS$ et $14K\Omega.cm^2$ pour $V_i = -2V/ECS$) sont du même ordre de grandeur.

3. Diagrammes d'impédance pour $V_i = -2V$ - t_i variable

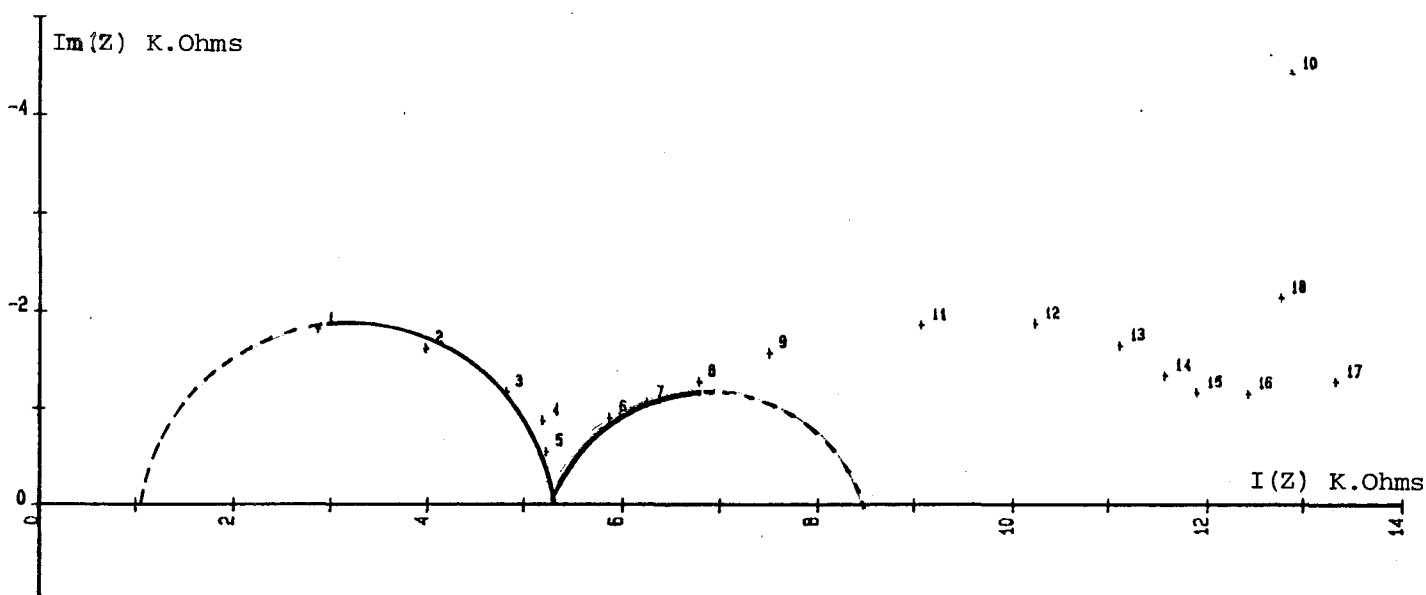


Figure 58 :Diagramme d'impédance pour une électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse. $V_i = -2V$ - $t_i = 1H$

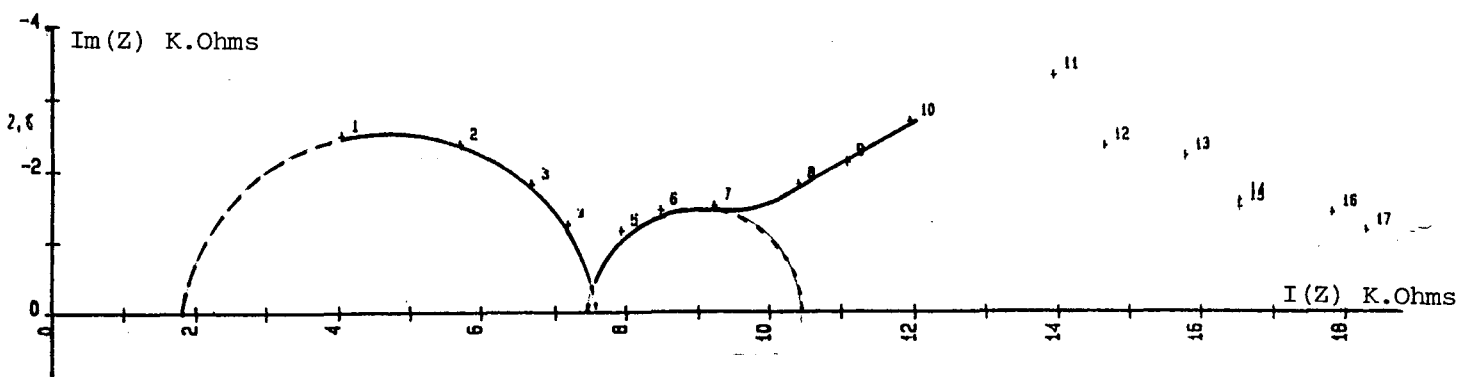


Figure 59 :Diagramme d'impédance la même électrode de PPO/PA conducteur immergée dans le bain de cataphorèse. $V_i = -2V$ - $t_i = 3H$

Les figures 58 et 59 montrent la persistance d'un arc aux moyennes fréquences et l'apparition d'un processus diffusionnel vers les plus basses fréquences qui peut être apparenté à la migration des particules de peinture chargées. Ce processus de diffusion est particulièrement visible après 3H d'immersion. Il rend difficile la détermination de la capacité et de la résistance ionique aux moyennes fréquences. Nous pouvons néanmoins les estimer :

		Hautes fréquences	Fréquences intermédiaires
$t_i = 1H$	C	0.07 nF/cm ²	0.02 μF/cm ²
	R	23 KΩ.cm ²	17 KΩ.cm ²
$t_i = 3H$	C	0.05 nF/cm ²	0.01 μF/cm ²
	R	34 KΩ.cm ²	17 KΩ.cm ²

Tableau 28 : Diagrammes d'impédances pour $t_i = 0H, 1H$ et $3H$ ($V_i = -2V$)
Estimation de la valeur des capacités C et des résistances R

La résistance du film mesurée aux fréquences intermédiaires (17KΩ.cm²) n'évolue pas entre 1H et 3H d'immersion pour $V_i = -2V/ECS$. L'électrode se revêt rapidement d'un film de peinture à caractère isolant. La faible tension $V_i = -2V$ imposée par rapport à ECS d'une part et l'absence d'agitation d'autre part induisent une limitation rapide du processus d'électrodéposition. D'autre part, nous avons précédemment montré (tableau 25) que la conductivité diminuait si l'électrode était immergée dans un milieu de $pH < 1$ ce qui est le cas de la peinture cataphorétique ($pH = 6$).

CONCLUSION

L'émergence de nouveaux matériaux, les Polymères Conducteurs Intrinsèques, a ouvert la voie à de nouvelles possibilités de rendre un alliage de polymères conducteur de l'électricité. De nombreux travaux de recherche sont en cours de par le monde sur le sujet. Nous avons voulu apporter notre contribution en étudiant un traitement de surface à base de Polypyrrole permettant de rendre conductrice la surface d'un alliage PPO-PA. Notre choix a porté sur l'utilisation d'un procédé de traitement à deux étapes, la première étape consistant à imprégner la surface d'une solution de Pyrrole, la seconde ayant pour but de provoquer la réaction de polymérisation oxydante de ce monomère en présence d'une solution de FeCl_3 .

Après avoir confirmé, par l'analyse XPS de la surface de l'alliage, la présence de 50% de Polyamide PA66 dans une matrice Polyoxyphénylène, la faisabilité du traitement de surface est vérifiée.

Puis, les solvants des deux solutions les plus adaptés au traitement de l'alliage PPO/PA sont déterminés. Le dichlorométhane, solvant du Pyrrole, permet l'enrichissement maximal du substrat en monomère. Il est mis en évidence que l'énergie de surface du solvant du Pyrrole n'est pas un facteur influant et qu'il faut rechercher un solvant ayant un caractère agressif voisin vis à vis des deux composants de l'alliage.

L'ajout d'isopropanol à l'eau, initialement choisie comme solvant du chlorure ferrique, se traduit par une augmentation très significative de la conductivité. Ceci est attribué à l'amélioration de la mouillabilité de la solution aqueuse sur le substrat enrichi en Pyrrole, ce qui favorise la diffusion des ions Fe^{3+} .

Dans le domaine de concentration choisi (concentration en Pyrrole comprise entre 1.2mole/l et 4.8moles/l et concentration en Fe^{3+} comprise entre 0.925mole/l et 3.8moles/l), la démarche en plan d'expériences démontre de manière inattendue que la conductivité de surface est d'autant plus élevée que la concentration en Pyrrole est maximale et celle en Fe^{3+} minimale. Ceci va à l'encontre de la plupart des études rapportées dans la bibliographie, qui montrent qu'un rapport de concentrations C_{Fe}/C_{Py} voisin de 2.25 permet d'obtenir une conductivité maximale. Dans notre cas, nous montrons que la phase d'enrichissement du substrat en Pyrrole est essentielle. Elle dépend à la fois de la concentration en monomère Pyrrole, du temps de contact [Substrat - Solution de Pyrrole] et du solvant.

L'analyse par microsonde électronique met en évidence la présence importante de fer pour un échantillon préparé à partir d'une concentration élevée en Fe^{3+} .

La comparaison des spectres de transmission infrarouge de deux échantillons de Polypyrrole synthétisés hors substrat, (Ppy1 préparé à partir de $C_{Fe}=0.925$ mole/l et Ppy2 préparé à partir de $C_{Fe}=3.8$ moles/l) , montre pour Ppy2 la présence de deux bandes de vibration spécifiques localisées à $1634cm^{-1}$ et $1399cm^{-1}$. Ces bandes sont attribuées à la présence d'un carboxylate de fer qui explique l'insertion de fer précédemment détectée. La formation de ce sel induit une rupture de la longueur de conjugaison des chaînes de Polypyrrole, confirmée par la comparaison des rapports d'intensité des bandes localisées au voisinage de $1530cm^{-1}$ et $1450cm^{-1}$ pour Ppy1 et Ppy2. La diminution de la longueur de conjugaison favorise un mécanisme de conduction peu efficace par sauts d'électrons inter-chaînes.

L'absence de profil de diffusion en fer constatée pour un échantillon de forte conductivité et l'analyse des profils de diffusion en chlore démontrent que l'anion Cl^{-} est le contre-ion associé aux porteurs de charges.

L'étude de Résonance Paramagnétique Electronique des Polymères du Pyrrole récupérés à la surface d'échantillons de différents niveaux de conductivité montre clairement que les porteurs de charges sont de nature polaronique. L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la concentration de spins implique en effet l'absence de bipolarons.

Les conditions de traitement de surface choisies ne permettent pas d'obtenir un taux de dopage maximal.

L'analyse infrarouge par ATR de la surface de différents échantillons conducteurs met en évidence la disparition rapide des bandes propres à l'alliage dans le domaine de nombres d'onde [3000cm^{-1} - 1600cm^{-1}], due à l'apparition de transitions électroniques liées à la présence des porteurs de charges. Pour des nombres d'onde inférieurs à 1600cm^{-1} , les bandes propres à l'alliage disparaissent progressivement lorsque la conductivité augmente, l'échantillon de plus forte conductivité (1400.10^{-6}S) formant une large bande d'absorption dans l'ensemble du domaine.

Une fois déterminée l'influence des différents facteurs sur la conductivité, nous avons voulu étudier la pérennité du processus de traitement de surface. Celui-ci perd rapidement de son efficacité puisqu'après l'immersion d'un nombre restreint d'échantillons dans les deux solutions agitées, le revêtement de Polypyrrole n'apparaît quasiment plus du fait de l'altération de la solution oxydante. La formation probable d'oligomères du Pyrrole, oxydés et solubles en phase aqueuse, lors de l'étape de séchage qui suit l'imprégnation en monomère est vraisemblablement à l'origine du problème. Nous avons montré que l'incorporation de l'antioxydant Tertio Butyl Catechol dans la solution de Pyrrole permet d'obtenir un traitement efficace et durable. L'étude du mécanisme de formation de ces dérivés du Pyrrole et leur caractérisation pourraient faire l'objet de nouveaux travaux qui conduiraient, par une meilleure connaissance des espèces formées, à des solutions nouvelles permettant d'éviter leur formation.

En assimilant un échantillon d'alliage rendu conducteur à une électrode métallique, nous avons voulu initier quelques travaux visant à caractériser l'interface [Electrode-Solution]. La courbe Potentiel-pH d'un échantillon préparé à partir de $C_{\text{Fe}}=3.8\text{moles/l}$ est similaire à celle, issue des diagrammes de Pourbaix, du couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Ceci est attribué à l'insertion de l'élément fer dans le squelette polymérique du Polypyrrole pour un échantillon préparé à partir d'une concentration élevée en Fe^{3+} . La courbe Intensité-Potentiel tracée en milieu NaCl à 3% montre que l'électrode ne participe pas à un quelconque processus électrochimique.

Enfin, les différentes analyses par impédancemétrie mettent en évidence que le traitement conduit à une conductivité de surface suffisante pour permettre l'électrodéposition d'une peinture cationique.

Nous avons confirmé par la suite sur différents alliages de polymères qu'il est possible de revêtir la surface de peinture par cataphorèse.

Le traitement de surface mis au point constitue une réelle innovation dans le domaine de l'électrodéposition d'une peinture sur un alliage de polymères. Il peut s'ouvrir à d'autres applications.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **TECHTENDANCES - Etudes technologiques**
Les Polymères Conducteurs
Innovation 128, Octobre 1993
- 2 **TECHNOLOGIES 1992**
Matériaux Composites, Polymères et Céramiques
Innovation 128, 1992
- 3 **C.J. POUCHERT**
The Aldrich Chemical Library of Infrared Spectra
Aldrich Chemical Co. Inc Edition de 1970
- 4 **INFRARED SPECTROSCOPY COMMITTEE
OF THE CHICAGO SOCIETY FOR PAINT TECHNOLOGY**
Infrared Spectroscopy, Its Use in the Coatings Industry
Published by Federation of Societies for Paint technologies (1969)
- 5 **B. JANCZUK and Al**
Free Surface Energy of Certain Polymers
Int. J. Polymer Sci. Technology, Vol.14, 86, (1987)
- 6 **L.F. FIESER, M. FIESER**
Aromatic Heterocyclic Compounds
Topics in Organic Chemistry, 59-118, (1963)
- 7 **B. ODDO**
Pyrrole et Composés Pyrroliques
Chimie Organique, 1-49
- 8 **T. H. CHAO and J. MARCH**
A Study of Polypyrrole Synthesized Transition Metal Ions
Journal of Polymer Science, Vol. 26, 743-753, (1988)
- 9 **R. E. MYERS**
Chemical Oxydative Polymerization as a Synthetic Route to Electrically Conducting Polypyrroles
J. Electron. Mat., N°15, 61-69, (1985)
- 10 **R.B. BJORKLUND**
Kinetics of Pyrrole Polymerisation in Aqueous Iron Chloride Solution
Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. N°83, 1507-1514, (1987)
- 11 **COTTON and WILKINSON**
Advanced Inorganic Chemistry - A comprehensive text
Interscience Publishers - Third Edition (1972)

- 12 **BASOLO and Al**
Kinetics and Mechanisms of Reaction of Coordination Compounds
Coordination Chemistry, Kinetics and Mechanisms, 141-171,(1964)
- 13 **R. B. BJORKLUND and I. LUNDSTROM**
Some Properties of Polypyrrole-Paper Composites
Journal of Electronic Materials , Vol. 13, N°1, 211-230, (1984)
- 14 **J.L. BREDAS, J.C. SCOTT, K. YAKUSCHI and B. STREET**
Polarons and Bipolarons in Polypyrrole :
Evolution of the Band Structure and Optical Spectrum Upon Doping
Physical Review B., Vol. 30, N°2, 1023-1025, (1984)
- 15 **J.L. BREDAS, B. THEMAS, J.G. FRIPIAT, J.M. ANDRE, R.R. CHANCE**
Highly Conducting Polyparaphénylène, PPY, and Polythiophène chains :
An ab Initio Study of the Geometry and Electronic Structure Modifications upon Doping
Ph. Rev. B. Vol. 29, N°12, (1984)
- 16 **J.C. SCOTT, J.L. BREDAS, K. YAKUSHI, P. PFLUGER and G.B. STREET**
The Evidence for Bipolarons in Pyrrole Polymers
Synthetic Metals, N°9, 165-172, (1984)
- 17 **F. DEVREUX, F. GENOUD, M. NECHTSCHHEIN and B. VILLERET**
On Polaron and Bipolaron Formation in Conducting Polymers
Synthtetic Metals, N°15, 59-78, (1986)
- 18 **J.H. KAUFMAN, N. COLANERI, J.C. SCOTT, K.H. KANAZAWA, G.B. STREET**
Evolution of Polaron States into Bipolarons in Polypyrrole
Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 118, 171-177, (1985)
- 19 **F. DEVREUX**
Statistical Mechanics of a Chain of Polarons and Bipolarons
Europhysics Letters, N°1, 233-239, (1986)
- 20 **P. BÄTZ, D. SCHMEISSER and W. GÖPEL**
Electronic Structure of Polypyrrole films
Physical Review B., Vol. 43, N°11, 9178-9189, (1991)
- 21 **M. LÖGLUND, R. LAZZARONI, W.R. SALANECK and J.L. BREDAS**
Direct Observation of Charge-Induced PI-Electronic Structural Changes
in a Conjugated Polymer
Physical Rview Let., Vol. 63, N°17, 1841-1844, (1989)
- 22 **F. DEVREUX**
Europhysical Letter, 1, p233, (1986)
- 23 **D. EMIN**
Formation, Motion, and High-Temperature Superconductivity of Large Bipolarons
The American Physical Society, Vol.62, N°13, (1989)

- 24 S. STAFSTRÖM and J.L. BREDAS
Band Structure Calculations for the Polaron Lattice in the Highly Doped Regime of Polyacetylene, Polythiophene and Polyaniline
Molecular Crystal, Liquid Crystal, Vol.160, 405-420, (1988)
- 25 R.R CHANCE, J.L. BREDAS and R. SILBEY
Physical Review Let, N°29, 6761, (1984)
- 26 J.C. SCOTT, J.L. BREDAS, J.H. KAUFMAN, P. PFLUGER, G.B. STREET and K. YAKUSHI
Evidence for Bipolarons in Pyrrole Polymers
Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 118, 163-170, (1985)
- 27 A. WATANABE, M. TANAKA and J. TANAKA
Electrical and Optical Properties of a Stable Synthetic Metallic Polymer: Polypyrrole
Bulletin of Chemical Society Japon, N°54, 2278-2281, (1981)
- 28 R. JOLLY, J.C. MARECHAL, F.D. MENNETEAU, C. PETRESCU, J.C. TIEBLEMONT
Panneaux Chauffants pour l'Habitat Réalisés à partir de Textiles Revêtus d'un PCI: le Polypyrrole
Polymères et Civilisation (1992), Communication N°17
- 29 J.C. THIEBLEMONT, M.F. PLANCHE, C. PETRESCU, J.M. BOUVIER and G. BIDAN
Stability of Chemically Synthesized Polypyrrole Films
Synthetic Metals, N°59, 81-96, (1993)
- 30 S.P. ARMES
Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron(III) in Aqueous Solution
Synthetic Metals, (1987), N°20, 365-371
- 31 M. SAK-BOSNAR, M.V. BUDIMIR, S. KOVAC, D. KUKULJ and L. DUIC
Chemical and Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Conducting Polypyrrole
Journal of Polymer Science, Vol. 30, 1609-1614, (1992)
- 32 P.A. CHRISTENSEN, A. HAMMET, A.R. HILLMAN
An In Situ Infra-Red Study of Polythiophene Growth
Journal of Electroanalytical Chemistry, N°242, 47-62, (1988)
- 33 H. NAUGEBAUER, G. NAUER, A. Neckel, G. TOURILLON, F. GARNIER, P. LANG
In Situ Investigations of the 3-Méthylthiophène Polymer with Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy
J. of Physical Chemistry, Vol.88, N°4, 652-654, (1984)

- 34 B. CHABERT, J. CHAUCHARD, M. ESCOUBES, J.P. SOULIER
Interaction entre l'eau et des Films de Polyethylene
Colloque "Surfaces et Interfaces dans les Polymères" Mulhouse 23-24-25/11/81
- 35 D. SAGE et P. BERTICAT
Diffusion de Liquides non Mouillants dans des Films de Polyéthylène -
Influence sur l'Angle de Mouillage
Colloque "Surfaces et Interfaces dans les Polymères" Mulhouse 23-24-25/11/81
- 36 M. NAKATA, H. KISE
Preparation of Polypyrrole-Poly(Vinyl Chloride) Composite films
By Interphase Oxydative Polymerization
Polymer Journal, Vol.25, N°1, 91-94, (1983)
- 37 G. E.P. BOX, W.G. HUNTER, J. STUART HUNTER
Statisticals for Experimenters - Data Analysis and Model Building
John Wiley and Sons (1978)
- 38 E. RUCKENSTEIN, J.S. PARK
New Method for the Preparation of Thick Conducting Polymer Composites
Journal of Applied Polymer Science, Vol.42, 925-934, (1991)
- 39 KURASHI and KISE
Preparation of Polypyrrole/Polyéthylène Composite Films by the Vapor-Phase
Oxydative Polymerization of Pyrrole
Polymer Journal, (1994), Vol. 26, N°12, 1325-1331
- 40 C. BUDROWSKI, J. PRZYLUSKI, Z. KUCHARSKI AND J. ZUWALSKI
Stability of Doped Polypyrrole studied by Mössbauer Spectroscopy
Synthetic Metals, N°35, 151-154, (1990)
- 41 A. PRON, Z. KUCHARZKI, C. BUDROWSKI, M. ZAGORSKA, S. KRICHENE,
J. ZUWALSKI, G. DEHE, S. LEFRANT
Mösbauer Spectroscopy Studies of Selected Conducting Polypyrroles
Journal of Chemical Physical, N°83, 5923-5927, (1985)
- 42 M.V. BUDIMIR, M. SAK-BOSNAR, S. KOVAC, LJ. DUIC
The Application of Zero-Current Potentiometry in Chemical Synthesis
and Characterization of Polypyrrole using Electrochemical Sensors
Synthetic Metals, N°39, 359-365, (1991)
- 43 R.J. KERN
Journal of Inorganic Nucl. Chem. N°24, 1105, (1962)
- 44 J. LEI, Z. CAI AND C.R. MARTIN
Effect of Reagent Concentrations Used to Synthesize Polypyrrole
on the Chemical Characteristics and Electronic Properties of the Resulting Polymer
Synthetic Metals, N°46, 53-69, (1992)

- 45 B. TIAN AND G. ZERBI
Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of Pristine and Doped Polypyrrole :
Effective Conjugation Coordinate
J. Chem. Phys., N°6, 3392-3398, (1990)
- 46 G.B. STREET, T.C. CLARKE, M. KROUNBI, K. KANASAWA, V. LEE,
P. PFLUGER, J.C. SCOTT AND G. WEISER
Preparation and Characterization of Neutral and Oxidized Polypyrrole Films
Mol. Crystal, Liq. Crystal, Vol. 83, 253-264, (1982)
- 47 F. GENOUD, M. GUGLIELMI, M. NECHSTEIN, E. GENIES AND M. SALMON
ESR Studies of Electrochemical Doping in the Conducting Polymer Polypyrrole
Physical Review Letters, Vol. 55, N°1, 118-121, (1985)
- 48 B. SIEGMAR ROTH AND H. BLEIER
Solitons in Polyacétylène
Advances in Physics, Vol. 36, N°4, 432-436, (1987)
- 49 M. LE BRAS, S. BOURBIGOT, C. DELPORTE, C. SIAT and Y. LE TALLEC
New Intumescent Formulations of Fire-Retardant Polypropylène
Discussion of the Free Radical Mechanism of Formation of Carbonaceous
Protective Material During the Thermo-Oxydative Treatment of the Additives
Fire and Materials, Vol. 20, 191-203, (1996)
- 50 R.S. ALGER
Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications
Interscience, New-York (1968)
- 51 M.G. KANATZIDIS
Conductive Polymers
C and Eng, Special Report, (1990)
- 52 K.K. KANAZAWA, A.F. DIAZ, M. KROUNBI
A chemical Route to Pyrrole Films
Journal of Polymer Science, Vol. 20, 187-193, (1982)
- 53 L. CHIERICI and G.P. GARDINI
The Structure of the Product of Oxydation of Pyrrole $C_8H_{10}N_2O$
Tetrahedron, Vol.22, 53-56, (1966)
- 54 V. BOCCHI, L. CHIERICI and G.P. GARDINI
On Pyrrole Oxydation with Hydrogen Peroxyde
Tetrahedron, Vol.26, 4073-4082, (1970)
- 55 S. GOTTESFELD, F.A. URIBE, S.P. ARMES
The Application of a Polypyrrole Precoat for the Metallization
of Printed Circuit Boards
Journal Electrochemie Society, (1992), Vol. 139, N°1, L14-L15

RESUME

L'émergence de nouveaux matériaux, les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) a ouvert la voie à de nouvelles possibilités de rendre conducteurs les alliages de polymères.

Notre contribution concerne un procédé de traitement de surface, à base de Polypyrrole obtenu par polymérisation in situ de Pyrrole imprégné, pour un alliage PPO/PA.

La nature du solvant de la solution de Pyrrole et la mouillabilité de la solution oxydante influencent fortement la conductivité de surface. La phase d'enrichissement en monomère Pyrrole joue un rôle essentiel et dépend de nombreux facteurs opératoires. De manière inattendue, une concentration élevée en oxydant Fe^{3+} confère à l'alliage un faible niveau de conductivité de surface, vraisemblablement attribuable à l'ouverture du cycle pyrrolique et à la diminution concomitante de la longueur de conjugaison des chaînes. La Résonance Paramagnétique Electronique et l'analyse des profils de diffusion en Chlore et Fer mettent en évidence que les porteurs de charge sont de nature polaronique et que les contre-ions associés sont Cl^- . La présence d'oxygène est responsable de la formation probable d'oligomères solubles qui altèrent rapidement la solution oxydante et empêche la pérennité du traitement de surface. Un antioxydant du type Tertio Butyl Catechol dans la solution de Pyrrole conduit à un traitement durable.

L'étude électrochimique de l'interface [PPO/PA conducteur-Solution] est initiée en assimilant un échantillon d'alliage rendu conducteur à une électrode métallique. La courbe potentiocinétique en milieu NaCl 3% ne met en évidence la participation de l'électrode à un quelconque processus électrochimique. Le dépôt d'une peinture par cataphorèse est suivie par impédancemétrie pour quantifier la croissance du film.

Le traitement de surface mis au point constitue une réelle innovation dans le domaine de l'électrodéposition d'une peinture sur un alliage de polymères. Il peut s'ouvrir à d'autres applications.

Mots clés : Polypyrrole - Conducteur - Traitement de surface - Alliage de polymères
Électrodéposition

ABSTRACT

The apparition of new materials, the « Intrinsic Conductive Polymers » (ICP) has opened a new way for rendering plastics conductive. Our contribution concerns the study of a Polypyrrole based surface treatment for a PPO/PA alloy obtained by in situ Pyrrole polymerisation. The nature of the solvent of the Pyrrole solution and the wettability of the oxydative solution both influence the surface conductivity. The enrichment of the surface in Pyrrole plays an essential role and depends on several process factors.

A high Fe^{3+} concentration surprisingly induces a poor surface conductivity, probably due to the opening of some Pyrrole units and the concomitant decrease of the conjugation length.

Electron Spin Resonance study and Fe and Cl profiles of conductive samples show that the charge carriers are

of polaronic nature and that Cl^- are the counter-ion.

Oxygen is responsible for the formation of soluble oligomers which quickly effect the oxydant solution. An antioxydant like tertio Butyl Catechol incorporated in Pyrrole solution allow to get a durable treatment.

The electrochemical study of [conductive PPO/PA-Solution] is initiated by comparing a treated alloy sample as a metallic electrode. The potentiokinetic plot in NaCl 3% does not show the participation of the electrode to any electrochemical process.

The coating of the surface by a cataphoretic paint is followed by impedancemetry in order to quantify the growth of the film.

This new surface treatment is a real innovation in the field of electrodeposited paints for polymers alloys. It could be the starting point for new applications

Key words : Polypyrrole - Conductive - Surface treatment - Polymers alloy
Electrodeposition

