



**HAL**  
open science

# Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques

Sandrine Martins

► **To cite this version:**

Sandrine Martins. Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00424834

**HAL Id: tel-00424834**

**<https://theses.hal.science/tel-00424834>**

Submitted on 18 Oct 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I**  
**SCIENCES ET GEOGRAPHIE**

---

**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I**

*Discipline: CHIMIE*

*Spécialité: SCIENCES DES POLYMERES*

Présentée et soutenue publiquement par

**Sandrine MARTINS**

Le 21/02/2007

---

**TETRA- ET POLY(ANILINE) DOPEES  
PAR DES ACIDES N-ALCANESULFONIQUES:  
STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES**

---

Directeur de Thèse: **Adam PRON**

**JURY**

**MME R. AUZELY** (Présidente)  
**MM. O. CHAUVET**  
**I. ILIOPOULOS** (Rapporteur)  
**J.F. LEGRAND** (Rapporteur)  
**A. PRON**  
**P. RANNOU**



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-François Legrand, Jean-Pierre Travers et David Djurado de m'avoir accueillie au sein du SPrAM/LEMOH pour la réalisation de cette thèse ainsi que Patrice Rannou et Adam Pron pour leur encadrement. Ils m'ont permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions, dans un environnement scientifique de qualité. En particulier je remercie Patrice Rannou pour le suivi quotidien et toutes les opportunités qui ont jalonné ces 3 ans. Je remercie chaleureusement Adam Pron pour son humour permanent, et l'honneur qu'il m'a fait en m'aidant à la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté de juger mes travaux. En particulier je remercie chaleureusement Ilias Iliopoulos et Jean-François Legrand pour m'avoir fait l'honneur de rapporter mes travaux de thèses, ainsi que pour les discussions riches que nous avons entretenues et les commentaires pour la version finale du manuscrit. Je remercie de même Rachel Auzely pour avoir présider la soutenance ainsi que Olivier Chauvet pour ses conseils minutieux sur le manuscrit.

Tous mes remerciements vont ensuite aux différentes personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer :

- Henrick Janecek pour les expériences de DSC et de MOP, ainsi que ses connaissances précieuses sur les cristaux liquides. Egalement je tiens à remercier Agnieszka Ivan et Piotr pour leur accueil chaleureux lors de nos visites à Zabrze.
- Arnaud de Geyer pour avoir accepté de modifier sa ligne de diffraction des rayons X aux petits angles en moyens voir grands angles. Un grand merci à Arnaud pour son expertise et ses précieux conseils!
- Isabelle Schuster et toute l'équipe du SGX pour m'avoir permis de réaliser les expériences de WAXD.
- Jérôme Planes pour les mesures de transport électronique et toutes nos discussions fructueuses.
- Marc Bee et David Djurado pour les expériences neutrons que nous avons réalisées ensemble à l'ILL et au LLB, et les nombreuses discussions qui s'en sont suivies. Egalement je remercie Eloisa Bordallo et Jean-Marc Zanotti qui furent d'une grande aide et sympathie en tant que contact local sur les différents appareils.
- Jean-Jacques Allegrau pour m'avoir permis de réaliser les mesures d'ATG et de façon général l'équipe de PCI pour leur accueil scientifique et caféier.
- Pierre-Alain Bayle, Yann Kervella et Guillaume Gerbaud pour l'utilisation de la RMN.
- Stéphane Roche pour son expertise en modélisation des propriétés électroniques et structurales de la PANI.
- Christian Lombard et Majoub Fakir pour leur très précieuse aide technique de la mécanique à l'informatique, sans qui tout serait beaucoup plus difficile...

Une pensée particulière va à Julia de Girolamo avec qui partager un bureau fut un vrai plaisir et une expérience enrichissante aussi bien sur le plan scientifique que humain, grand merci à Julia pour son aide et son amitié! De même je remercie chaleureusement Mustapha Chouiki

pour son soutien à Grenoble et même par delà les montagnes. Grand merci également à Renaud Payerne, Gaëlle Quemard et Nicolas Jaussaud pour l'entraide et l'ambiance au labo!

Il y a tant de monde à remercier que cela devient difficile de les nommer tous, bien évidemment je remercie les différents acteurs du LEMOH et plus généralement du SPrAM: Jean-Pierre Bonnet, Claudia Querner, Myriam Protiere, Pierre Marcoux, Jean-Marie Verilhac, Amrit Puzari, Fabrice Mathevet, Lorette Scifo, Renaud Demadrille, Peter Reiss, Dmitry Aldakov, Kczistoph Bienkowski, Francois Quemeneur, Frederic Chandezon, Brigitte Pepin-Donat, Solenn Berson, Mike Robitzer, Benjamin Grevin, Françoise Genoud, Martial Billon, Mickael Brun, Fabien Teulon, Mickael Delalande, Delphine Boutry, Olivier Diat, Gérard Gebel, Jeremy Chabe, Jean-Christophe Perrin, Carine Perrot, Yves Maréchal, Ferdinand Volino, Thierry Livache, Gérard Bidan, Sébastien Laurent... sans oublier les chercheurs de passages Raphau Pokrop et Sacha Fisiuk.

Enfin je remercie ma famille pour son soutien même à distance, ainsi que Fabian Rol, Bertrand Holveck, Damien Artero, Yann Lamy, Alaistair Walker, Hubert Calemard, Daniel Bellet, Jerome Ligozat, Alain Farchi, Julien Lopez-Rios, Stanislas Leclercq et bien d'autres si nombreux en la capitale des Alpes qui m'ont rendu ce séjour si agréable et profitable.

Last but not least, je remercie les trois massifs Belledonne, Chartreuse et Vercors pour leur soutien quasi quotidien dans les bons comme les mauvais moments.

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction: Contexte et Motivations</b> .....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	6
<hr/>	
A. La poly(aniline) : un polymère conducteur électronique.....	7
1. La poly(aniline) parmi les polymères conducteurs électroniques.....	7
2. Structure électronique et dopage des polymères $\pi$ -conjugués.....	8
3. Cas particulier de la poly(aniline).....	13
4. Applications.....	17
B. Structuration à différentes échelles.....	25
1. Polymères et copolymères aux topologies variées.....	25
2. La chimie supramoléculaire : Concepts et applications à la PANI dopée.....	27
3. Les cristaux liquides.....	30
C. Transport électronique à différentes échelles.....	41
1. Echelle moléculaire: transport intra-chaîne.....	41
2. Transport inter-chaîne et passage à l'échelle méso/macrosopique.....	43
Références.....	45
<b>Chapitre II : Synthèses et caractérisations des 'briques de base'</b> .....	61
<hr/>	
A. Synthèse et caractérisations des dérivés d'aniline.....	61
1. La tétra(aniline) (TANI).....	61
2. La Poly(aniline) (PANI).....	64
B. Synthèse et caractérisations des dopants : les acides <i>n</i> -alcanesulfoniques (Cx).....	67
1. Synthèse et caractérisations chimiques.....	67
2. Comportement thermotrope.....	69
3. Influence de l'eau sur l'organisation structurale.....	75
C. Dopage et mise en œuvre.....	88
Références.....	90
<b>Chapitre III : Etude des supramolécules Tétra(aniline) dopées</b> .....	93
<hr/>	
A. Stabilité thermique.....	93
B. Transitions de phase.....	94
1. Transition vers l'état isotrope.....	96
2. Mésophases.....	98
3. Transition vitreuse.....	102
4. Schéma de comportement.....	103
C. Organisation structurale.....	105
1. A température ambiante.....	105
2. Evolution de la structure avec la température.....	109
D. Etude dynamique par Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (IQNS).....	114
1. Dispositif expérimental.....	114

2. Résultats et analyse.....	116
3. Conclusions.....	120
Références.....	122

**Chapitre IV: Etude des propriétés thermiques et structurales des supramacromolécules de Poly(aniline) dopées.....** 125

---

A. Stabilité thermique.....	125
B. Transitions de phases.....	126
C. Structure à température ambiante.....	130
D. Cristaux liquides thermotropes.....	133
E. Influence du solvant sur la structure et l'agrégation supramoléculaire.....	136
F. Conclusion: polymère vs. Tétramère.....	138
Références.....	140

**Chapitre V: Propriétés électroniques.....** 141

---

A. Etude spectroscopique de la structure électronique.....	142
1. Cas des PANI dopées.....	142
2. Cas des TANI dopées par les acides <i>n</i> -alcanesulfoniques : TANI[Cx].....	143
3. Cas des PANI dopées par les acides <i>n</i> -alcanesulfoniques : PANI[Cx].....	145
B. Propriétés de transport électronique.....	146
1. Principe des mesures.....	146
2. Modèles de transport électronique.....	148
3. Conductivité à température ambiante des films de poly(aniline) dopées.....	153
4. Dépendance thermique de la conductivité.....	155
5. Conclusions.....	168
Références.....	169

**Conclusions et perspectives.....** 173

**Annexes.....** 179

---

A. Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (IQNS).....	179
1. Théorie de la diffusion des neutrons.....	179
2. Interprétation des données – Modélisation des mouvements moléculaires.....	181
3. Calcul de la fonction de diffusion.....	183
B. Techniques expérimentales de caractérisation.....	189
C. Formations, Collaborations, Communications.....	190

# Introduction :

## Contexte et motivation

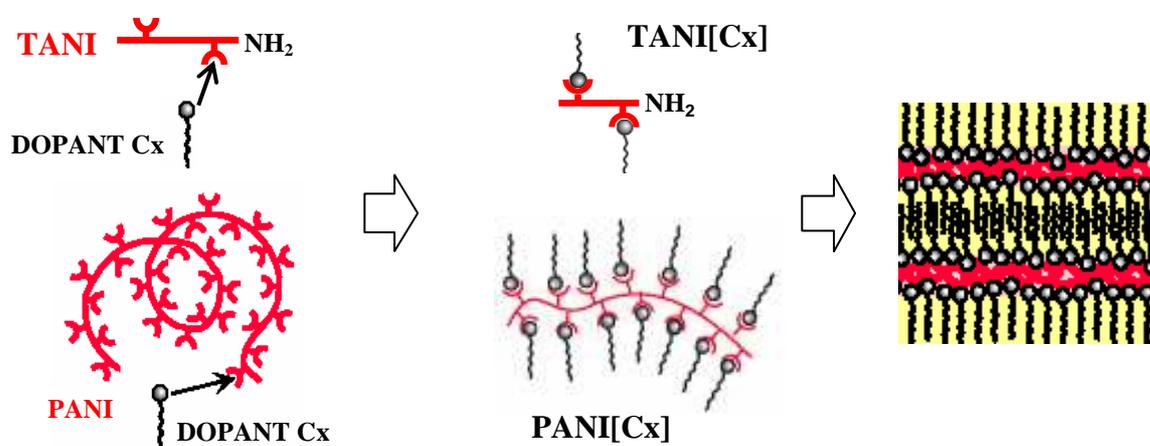
En 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs découvrent que la conductivité des films auto-supportés de *trans*-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes [1-2] et élucident les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Cette découverte majeure marque le début des 'métaux synthétiques' et est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie [3-5]. Depuis lors, de nombreux polymères  $\pi$ -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. Ils constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en œuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...) donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques, notamment dans le domaine émergent de l'électronique plastique [6].

Parmi eux, la poly(aniline) (PANI) est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ . Ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee *et al.* [7].

De plus la poly(aniline) constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base, par exemple par protonation depuis son état semi-oxydé. Ce type de dopage permet une grande souplesse d'amélioration des propriétés de mise en œuvre et de transport électronique si on tient compte de la grande variété de dopants pouvant ainsi être introduits dans la matrice polymère. Ainsi depuis la découverte de l'utilisation de l'acide (+)/(-) camphre-10-sulfonique (CSA) [8] qui le premier permettait de mettre en œuvre la PANI par voie solvant et d'obtenir des films présentant une conductivité électronique supérieure à  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ , s'est développé le concept de

dopants bi-fonctionnels, voire multi-fonctionnels: il s'agit de molécules capables de doper la PANI au moyen d'une fonction acide, et apportant des propriétés supplémentaires. Ainsi les "plastdopants" [9-13] permettent de plastifier la PANI et de lui conférer de bonnes propriétés mécaniques, les thermodopants [14] d'améliorer la thermostabilité du polymère dopé, et ce tout en conservant une conductivité électronique supérieure à  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Au cours des différentes études sur la PANI dopée [9-14] mais également sur d'autres polymères  $\pi$ -conjugués [15], il est apparu que le contrôle de la structure aux différentes échelles, de la molécule/macromolécule au matériau macroscopique, était nécessaire pour améliorer et expliquer les propriétés de transport électronique sur des échantillons macroscopiques. Aussi avons-nous cherché à synthétiser des dopants possédant un fort pouvoir structurant afin d'obtenir des matériaux à structure contrôlable. Notre choix s'est alors tourné vers les arrangements de type cristal-liquide présentant une organisation structurale caractérisée par un désordre local mais par un ordre à plus grande échelle [16]. De plus, les organisations structurales obtenues peuvent avoir la particularité d'être influencées par des stimuli externes comme la température, les champs électriques ou magnétiques [17]. Nous avons donc synthétisé une nouvelle famille de dopants bifonctionnels de la poly(aniline), les acides *n*-alcanesulfoniques (notés Cx), et étudié l'organisation des édifices supramoléculaires formés par interactions ioniques entre la PANI et les dopants (cf. Figure1). Afin de mieux comprendre ces systèmes, notre étude a également porté sur la tétra(aniline) (TANI), qui constitue un composé modèle du polymère par sa similarité de structure chimique, par sa petite taille et sa monodispersité. Ces nouveaux dopants, conférant des propriétés cristal-liquide aux édifices supramoléculaires formés par interaction ionique avec la PANI et la TANI, constituent une nouvelle famille de dopants bifonctionnels: les "LC-dopants".



**Figure 1: Formation des édifices supramoléculaires par auto-assemblage lors d'interactions ioniques entre les dopants Cx d'une part et la PANI et la TANI d'autre part. Les supramolécules obtenues s'organisent à plus grande échelle et forment à l'état solide des matériaux nanostructurés.**

Nous souhaitons ainsi adresser plusieurs problématiques fondamentales: Tout d'abord, peut-on obtenir un comportement cristal-liquide à partir de la poly(aniline)? Si oui, que devient alors le transport électronique dans les mésophases? En effet le modèle généralement adopté pour décrire le transport électronique dans le cas de la poly(aniline) dopée est une adaptation phénoménologique du modèle de "désordre hétérogène" [18] qui tient compte de la nature

semi-cristalline de ces polymères : le matériau est décrit à l'échelle mésoscopique comme constitué d'îlots cristallins très conducteurs plongés dans une matrice amorphe moins conductrice. Le transport électronique s'effectue alors par saut entre ces îlots. On peut donc se demander si les modèles jusqu'à présents développés permettent encore de rendre compte des propriétés électroniques dans un système cristal-liquide.

Le présent mémoire s'organise donc de la façon suivante:

- Le premier chapitre, dédié à l'étude bibliographique, s'articule en 3 points. Ce chapitre commence par une présentation générale des polymères conducteurs électroniques qui constituent une famille originale dans le monde des polymères, en s'attachant plus particulièrement au cas de la poly(aniline). Un accent est ensuite mis sur les applications technologiques de ce polymère. Le second point s'attache aux différentes stratégies de structuration couramment utilisées pour les polymères et pour le cas particulier de la poly(aniline). Le dernier point fait état du caractère multi-échelle du transport électronique mettant en évidence le lien entre l'organisation structurale et les propriétés de transport électronique.
- Le second chapitre rassemble les synthèses et caractérisations des briques de base des systèmes étudiés, à savoir la tétra(aniline) (TANI), la poly(aniline) (PANI), et les acides *n*-alcanesulfoniques (Cx). Les facultés d'auto-organisation de ces derniers sont également étudiées.
- Le troisième chapitre est consacré aux tétra(aniline)s dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques, les TANI[Cx]. Sont présentées et discutées les propriétés thermiques, structurales et dynamiques de ces supramolécules.
- Le quatrième chapitre relate ensuite les propriétés thermiques et structurales des poly(aniline)s dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques, les PANI[Cx].
- Enfin le cinquième chapitre s'attache aux propriétés électroniques des édifices supramoléculaires formés. Une grande partie de ce chapitre est dédiée aux propriétés de transport électronique des films de PANI[Cx], à la discussion des modèles utilisées pour rendre compte des observations expérimentales et à l'impact de l'organisation structurale des PANI[Cx] sur les propriétés de transport électroniques.

**Références:**

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, **Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, CHx**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 578, (1977).
- [2] C. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098, (1977).
- [3] A.J. Heeger, **Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591, (2001).
- [4] A.G. Mac Diarmid, **'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2581, (2001).
- [5] H. Shirakawa, **The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2574, (2001).
- [6] S. R. Forrest, **The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic**, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [7] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., **Metallic transport in polyaniline**, *Nature*, **441**, 65, (2006).
- [8] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, **Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers**, *Synth. Met.*, **48**, 91, (1992).
- [9] T.E. Olinga, J. Fraysse, J.P.Travers, A. Dufresne, A. Pron, **Highly conducting and solution processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups**, *Macromolecules*, **33**, 2107, (2000).
- [10] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, M. Bée, A. Pron, **Doping-induced Stretchability of metallic poly(aniline)**, *Synth. Met.*, **135**, 323, (2003).
- [11] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.P. Travers, A. Pron, **Low Tg, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties**, *Chem. Mater.*, **15**, 1587, (2003).
- [12] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline**, *Chem. Mater.*, **13**, 4032, (2001).

- 
- [13] P. Rannou, B. Dufour, J.P. Travers, and A. Pron, D. Djurado, H. Janeczek, D. Sek, **Temperature-Induced Transitions in Doped Polyaniline: Correlation between Glass Transition, Thermochromism and Electrical Transport**, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10553 (2002).
- [14] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, (2004).
- [15] J.M. Verilhac, G. Le Blevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)**, *Synth. Met.*, **156**, 815, (2006).
- [16] P.G. de Gennes, J. Prost, **The Physics of Liquid Crystals**, *Clarendon Press, Oxford*, (1993).
- [17] D. Demus, J. Goodbye, J.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vil, **Handbook of liquid crystals**, ed. *Wiley VCH*, vol. **1**, (1998).
- [18] A.B. Kaiser, **Electronic Transport Properties of conducting polymers and carbon nanotubes**, *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 1, (2001).



# Chapitre I

## Etude bibliographique

### *A. La poly(aniline) : un polymère conducteur électronique*

#### **1. La poly(aniline) parmi les polymères conducteurs électroniques**

Le terme de *polymère conducteur* englobe à la fois les conducteurs *ioniques et électroniques* selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons [1].

Les conducteurs ioniques trouvent des applications notamment en tant qu'électrolytes solides dans les batteries au lithium ou membranes de pile à combustible [2] et ne seront pas discutés dans cette thèse.

Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles (système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) permettant un recouvrement orbitalaire de type  $\pi$  étendu sur plusieurs atomes allant de paire avec une certaine géométrie de la macromolécule. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système  $n$ - $\sigma$ - $\pi$ ),

Les principales familles de polymères  $\pi$ -conjugués sont regroupées sur la Figure 2. On y distingue :

- Les polymères polyéniques comme le poly(acétylène) *cis ou trans* (PA)
- Les polymères aromatiques : comme le poly(*para*-phénylène) (PPP)
- Les polymères aromatiques hétérocycliques comme le poly(thiophène) (PT) ou le poly(pyrrole) (PPy)

- Les polymères aromatiques contenant des hétéroatomes dans leur structure comme la poly(aniline) (PANI) ou le poly(*para*-phénylène sulfide) (PPS)
- Les polymères "mixtes" qui sont des copolymères alternés issus des groupes mentionnés ci-dessus comme le poly(*para*-phénylènevinylène) (PPV) ou le poly(*para*-thiénylènevinylène) (PTV).

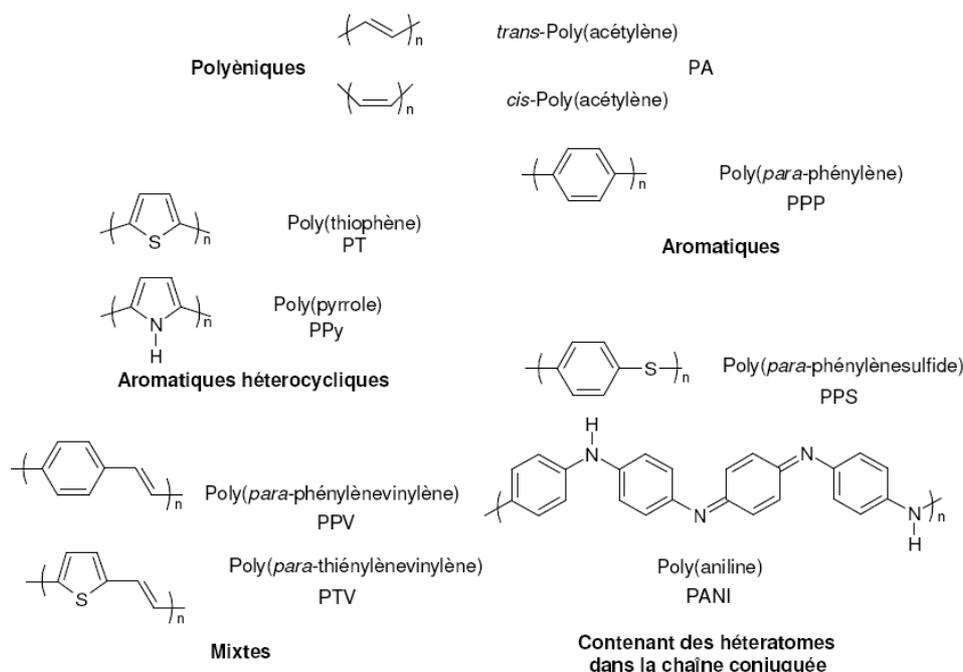


Figure 2: Principaux polymères  $\pi$ -conjugués

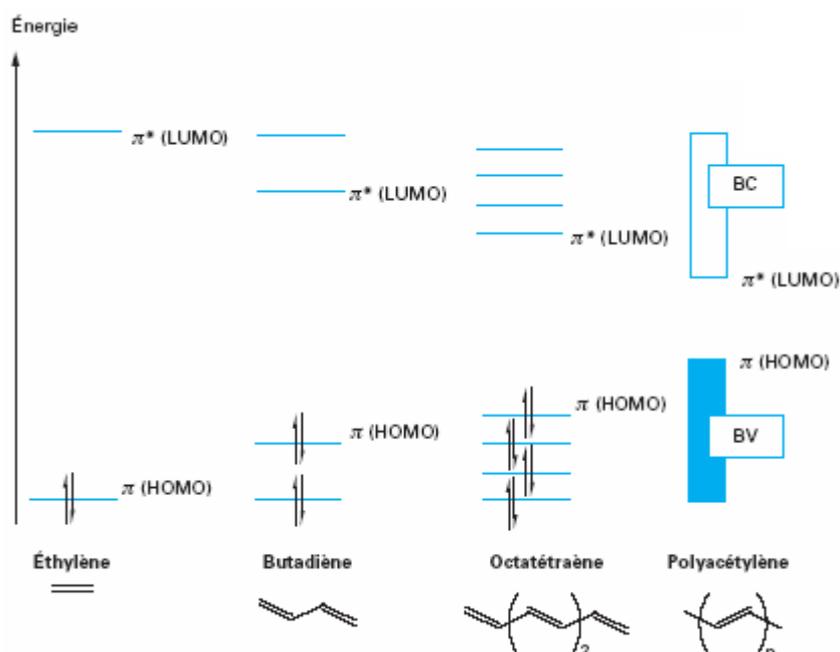
Une conséquence importante de cette structure  $\pi$ -conjuguée, qui induit une rigidité significative de la chaîne, est que les polymères  $\pi$ -conjugués non substitués sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles. Ces caractéristiques ont non seulement, dans un premier temps, beaucoup limité leur étude par les techniques de caractérisations qui nécessitaient une mise en solution, mais aussi retardé leurs applications technologiques. Aussi de nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisants ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

## 2. Structure électronique et dopage des polymères $\pi$ -conjugués

### Structure électronique à l'état non dopé

La structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués peut être décrite par une structure de bande [3]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas simple du poly(acétylène) comparé à des composés modèles appropriés, comme illustré sur la Figure 3. Si on considère la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO :

Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont les orbitales liante  $\pi$  et antiliante  $\pi^*$ . L'ajout de motifs  $-\text{CH}=\text{CH}-$  conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type  $\pi$  ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Ainsi, quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et antiliants discrets sont de moins en moins discernables et on peut décrire le système par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée *Bande de Valence* (BV) et celle issue de la LUMO, *Bande de conduction* (BC).



**Figure 3: Diagramme des orbitales moléculaires ( $\pi$ ) du polyacétylène et de ses composés modèles : Pour l'éthylène, le butadiène, l'octatétraène, les  $2N$  orbitales atomiques  $2p_z$  (contenant chacune un électron non apparié) se recouvrent pour donner  $N$  orbitales moléculaires liantes  $\pi$  et  $N$  orbitales moléculaires antiliantes  $\pi^*$ . Les  $2N$  électrons  $\pi$  se placent sur les  $N$  orbitales  $\pi$  qui sont donc totalement occupées. Le poly(acétylène) constitue la limite infinie [3].**

Qualitativement, il en va de même pour la structure électronique des autres polymères  $\pi$ -conjugués, la détermination de la structure exacte augmentant avec la complexité de la chaîne macromoléculaire (structure chimique, conformations).

A l'état neutre, la bande de valence des polymères  $\pi$ -conjugués est pleine et la bande de conduction est vide. Si le gap est grand, la probabilité pour qu'un électron ait assez d'énergie pour se trouver dans la bande de conduction est quasiment nulle : le matériau est isolant. Si le gap est petit, l'agitation thermique peut permettre à certains électrons de passer dans la bande de conduction : le matériau est semi-conducteur. Si on peut réduire ce gap à une valeur inférieure à l'énergie thermique  $kT$ , ou introduire des charges dans la bande de conduction de façon significative, on obtient un conducteur électronique. A l'état neutre, les polymères  $\pi$ -

conjugués non dopés sont des semi-conducteurs voire des isolants avec une conductivité électronique  $\sigma_{dc}$  de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup>.

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction, notamment lors du greffage de groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs qui modifient la densité électronique de la structure  $\pi$ -conjuguée. Cependant ce genre de modification sur les polymères  $\pi$ -conjugués n'a pas à ce jour permis d'obtenir un métal synthétique. C'est donc l'ajout de charge qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques on appelle *dopage* le processus qui consiste à introduire ces charges sur la chaîne pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

### **Dopage des polymères $\pi$ -conjugués**

Le dopage des polymères  $\pi$ -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas en une réaction acide/base. Le dopage *redox* peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système.

Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage *redox* est réversible. De plus, le dopage des polymères conducteurs diffère de celui des semi-conducteurs inorganiques, en ce que l'ajout de charges (minoritaires) dans les composés inorganiques se faisant par dopage par substitution, entraîne une déformation du réseau cristallin qui est légère et localisée alors que lorsqu'une charge est introduite sur une chaîne polymère, elle engendre une déformation de la chaîne. Dans le premier cas, la structure de bande est conservée et le dopage de type n (ou p) revient à introduire un électron (ou un trou) délocalisé dans la BC (ou la BV), alors que dans le second le changement de conformation de la chaîne modifie le recouvrement orbitalaire et donc la structure électronique de l'ensemble : l'ajout de charges se marque par l'apparition d'états localisés dans le gap accompagné d'un remaniement des bandes de valence et de conduction (cf. Figure 4). Lorsque le taux de dopage augmente, ces états discrets créés dans le gap peuvent alors également former des bandes, caractéristiques de la délocalisation des porteurs de charge.

L'interaction entre les charges introduites (électrons ou trous) et les chaînes  $\pi$ -conjuguées provoque une déformation de ces dernières qui modifie le transport des charges: c'est le *couplage électron-phonon*. Ainsi lorsqu'une charge se déplace sur une chaîne polymère, elle en modifie la structure énergétique qui influe alors sur la distribution des charges et ainsi de suite, ce qui rend la modélisation des phénomènes de transport électronique plus ardue que dans le cas des métaux.

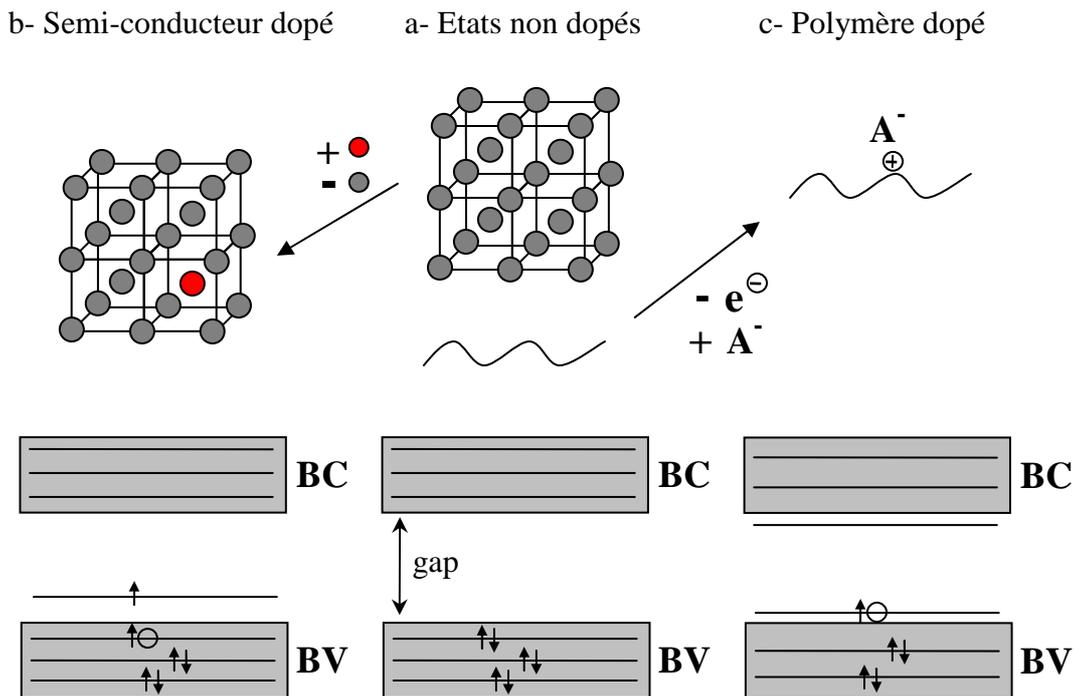


Figure 4: Comparaison entre dopage de type p de matériaux inorganiques et polymères  $\pi$ -conjugués: le remplacement dans un réseau cristallin inorganique (a) d'un atome par un atome de valence moindre crée l'apparition d'un trou dans la bande de valence (b), le retrait d'un électron d'un polymère  $\pi$ -conjugué crée l'apparition d'un état discret dans le gap contenant un électron et un trou (c).

### Porteurs de charges

Le type de porteur de charge créé lors du dopage dépend de la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le squelette  $\pi$ -conjugué et de leur géométrie.

Le dopage de polymère dont l'état électronique fondamental est doublement dégénéré comme le poly(acétylène), conduit à la formation de *solitons*. Lors d'un dopage de type p par exemple, le retrait d'un électron du système  $\pi$  de la chaîne  $\pi$ -conjuguée crée un radical cation. Quand plusieurs radicaux cations coexistent, ils interagissent et se recombinent pour former des cations de spin nul, appelé soliton (cf. Figure 5). La formation d'un soliton se caractérise par l'apparition d'un état discret au milieu du gap qui peut se transformer en bande lorsque le taux de dopage augmente. Les solitons peuvent également être décrits comme les frontières entre des parties de chaînes de même énergie ou la délocalisation  $\pi$  est en opposition de phase.

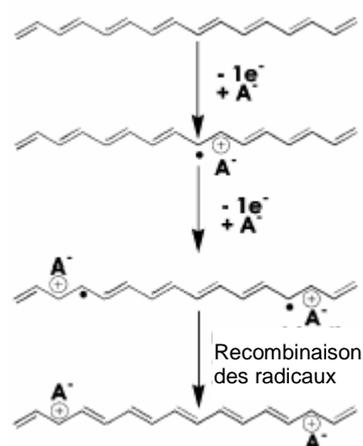


Figure 5: Formation de solitons par dopage de type p du poly(acétylène) [4].

Dans le cas des polymères hétérocycliques, l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré et la formation de solitons n'est pas possible car des segments de topologies différentes mais d'énergies égales ne peuvent coexister. Par exemple lors du dopage de type p du poly(thiophène) (cf. Figure 6), le retrait d'un électron conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs, appelé *polaron* qui est une particule paramagnétique (spin  $\frac{1}{2}$ ). La déformation locale de la chaîne créée par ce porteur de charge se manifeste par la formation d'unités de type quinonique. Quand deux polarons coexistent, ils peuvent interagir en tant que radical cations, ou se recombiner en un dication diamagnétique appelé *bipolaron* (spin nul). Ces polarons et bipolarons se manifestent également par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus forte concentration de bandes polaroniques ou bipolaroniques.

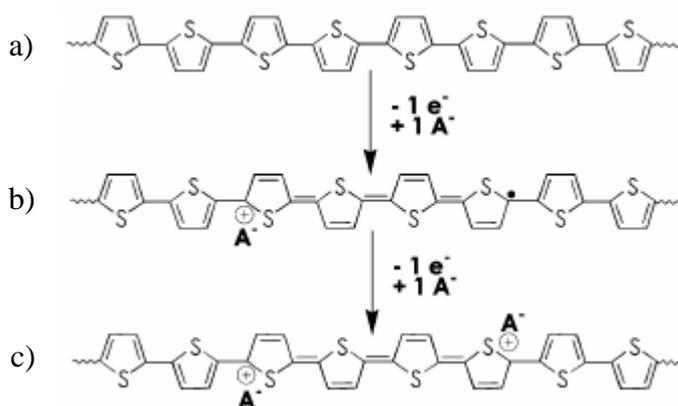


Figure 6: Formation d'un polaron (b) puis d'un bipolaron (c) par dopage de type p du poly(thiophène) depuis l'état neutre (a) [4].

Ces porteurs de charges peuvent être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques (dans l'UV-visible et le proche IR) qui permettent de sonder les différents états d'énergie ainsi que par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui permet de détecter les particules de spin non nul [5-6].

### 3. Cas particulier de la poly(aniline)

La Poly(aniline) (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique [7-8], ou par catalyse enzymatique [9] à partir de l'aniline ou par polycondensation [10].

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (cf. Figure 7). Les 3 états principaux sont :

- la leucoéméraldine : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- l'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.
- la pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

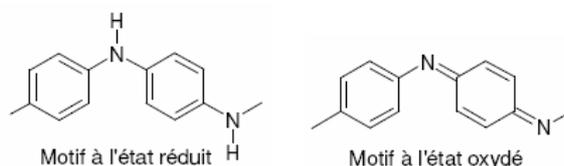


Figure 7: Motifs réduit et oxydé de la PANI.

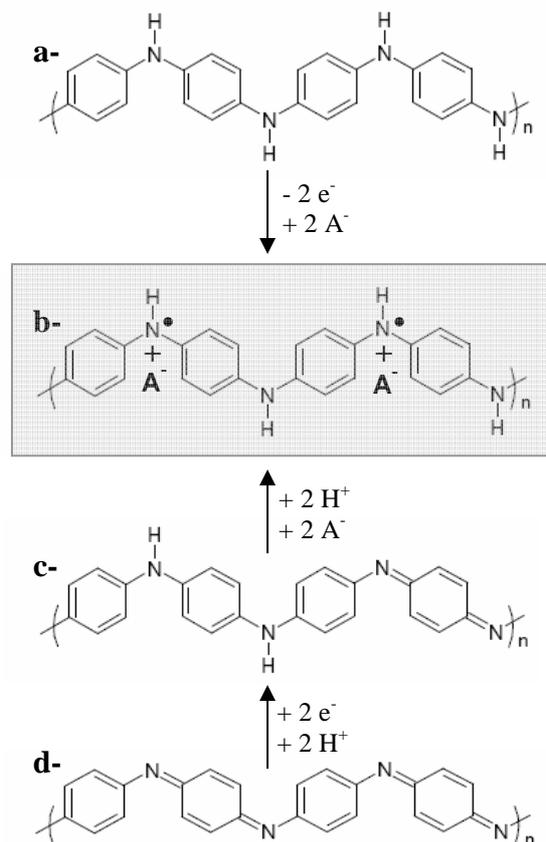
Sous sa forme éméraldine base, la PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4eV par Vignolo *et al.* [11], valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2,0eV [12-15].

La forme conductrice de la PANI est un sel d'éméraldine qui peut être obtenu par dopage *redox* à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique, comme pour la plupart des polymères  $\pi$ -conjugués. Lors du dopage *redox*, le nombre d'électrons  $\pi$  de la chaîne varie alors que le nombre de protons reste inchangé.

Par ailleurs, de par la présence des atomes d'azote, la PANI présente la particularité de pouvoir également être dopée par interaction avec un acide de Lewis [16-20] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönstedt [21]. Dans ce dernier cas qui nous intéresse, le dopage *acido-basique* consiste en la protonation des azotes des sites imines. En effet les pKa de 2,5 et 5,5 [22-23] correspondants respectivement aux motifs benzène diamines et quinone diimines, favorisent la protonation des sites imines [24] par des acides forts. Ce type de dopage acido-basique s'effectue alors sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  ni de l'état d'oxydoréduction de la chaîne : seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel obtenu est un polymère de type semi-radical cation (ou poly(radical semiquinone)) en interaction avec les contre-ions, exactement comme dans le cas du dopage *redox* (cf. Figure 8). Ce dopage protonique (de type p) offre la possibilité de doper et dédoper la PANI autant de fois qu'on le souhaite par un stimuli extérieur qui est le pH.

Dans le cas de la PANI dopée, les porteurs de charge peuvent être des polarons ou des bipolarons. Différentes études expérimentales (notamment par spectroscopie RPE qui permet de

mettre en évidence les polarons pourvus d'un spin) [25-26] et théoriques [11] convergent vers le fait qu'à faible taux de dopage, les polarons dominent et que la compétition entre les deux types de porteurs de charge augmente avec le taux de dopage [27]. Cependant même à fort taux de dopage, le transport électronique dans la PANI dopée demeure majoritairement attribué aux polarons, dont la répartition est décrite comme un réseau polaronique avec une délocalisation plus ou moins étendue des porteurs de charges [28-29].

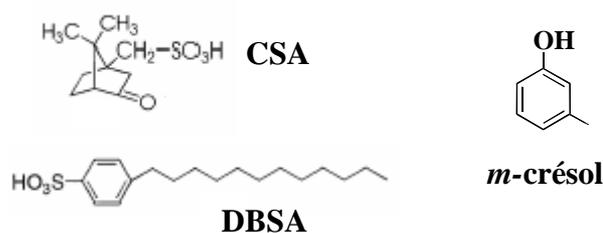


**Figure 8: dopage redox et acido-basique de la poly(aniline): le sel d'éméraldine (ES) (b) peut être obtenu par oxydation de la leucoemeraldine base (LEB) (a), ou par protonation de l'éméraldine base (EB) (c). La forme 100% oxydée est la pernigraniline base (PNB) (d).**

Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ . Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelques dizaines de  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Afin d'améliorer la solubilité de la PANI furent alors synthétisées des PANI greffées par des groupements pendants alkyles et alkoxy. La solubilité fut en effet améliorée mais les propriétés de transport électronique demeurèrent médiocres [30-32].

L'utilisation d'acides organiques fut introduite en 1992 par Cao *et al.* [33] qui montrèrent que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le

rôle de dopant et de surfactant. Ainsi l'acide *n*-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) (cf. Figure 9) a permis de solubiliser la PANI directement à l'état dopé [33]. Par la même, la PANI dopée par l'acide *DL*-camphre-10-sulfonique (CSA) a pu également être mise en forme à partir de solution dans le *m*-crésol (cf. Figure 9), les films obtenus permettant de plus d'atteindre de fortes conductivités pour un matériau polymère (de 100 à 400 S.cm<sup>-1</sup>). Le système PANI/CSA/*m*-crésol est alors devenu le système de référence et a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les différentes propriétés de ce matériau [33-36]. Il est notamment apparu que les propriétés mécaniques du système de référence PANI[CSA] étaient mauvaises avec un allongement à la rupture de l'ordre de 4%, et que la conductivité électronique se dégradait relativement rapidement par élévation de température.

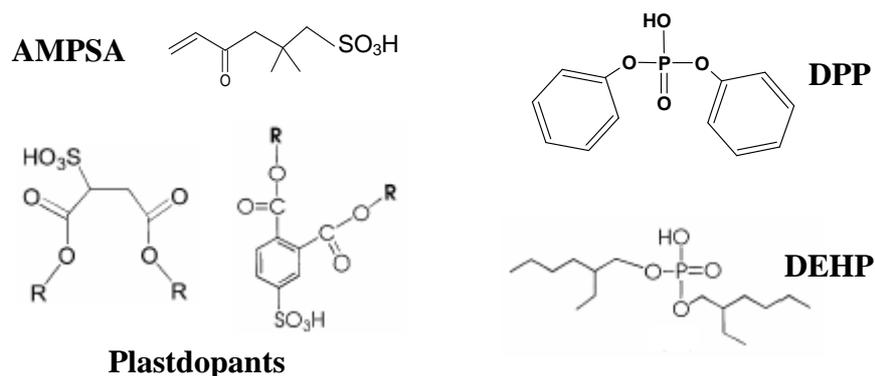


**Figure 9: Exemple de dopants protoniques de la PANI et solvants : acide *DL*-camphre-10-sulfonique (CSA) [33], acide *n*-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) [33] et *m*-crésol.**

Depuis lors, de nombreux dopants protoniques de la PANI (cf. Figure 10) ont été synthétisés afin d'améliorer les propriétés des films obtenus tout en conservant de bonnes propriétés de transport électronique. Sur le principe du dopant-surfactant s'est ainsi développé le concept de dopants bi-fonctionnels, voire multi-fonctionnels, constitués d'une fonction acide pour le dopage et d'une autre fonction spécifique conférant certaines propriétés à la PANI dopée. Ainsi l'utilisation de l'acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique (AMPSA) permet non seulement de doper et mettre en œuvre la PANI à partir de solution dans l'acide 2,2'-dichloroacétique (DCA), mais également d'obtenir des films présentant de bonnes propriétés mécaniques tout en conservant une conductivité électronique supérieure à 200S.cm<sup>-1</sup> [37-38]. Sur ce même principe furent notamment synthétisés au LEMOH :

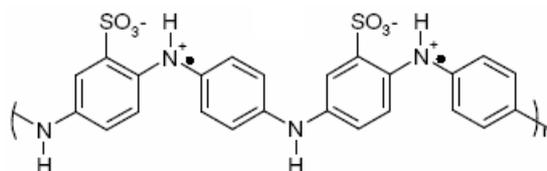
- les *plastodopants* à base de diesters de l'acide-4-sulfophtalique et de l'acide sulfosuccinique qui plastifient le matériau palliant ainsi aux mauvaises propriétés mécaniques de PANI[CSA] (l'allongement à la rupture passe de 4 à 200%) tout en conservant une conductivité de l'ordre de 100-200S.cm<sup>-1</sup> [39-44]
- les *thermodopants*, conférant au matériau une stabilité thermique accrue tout en conservant une conductivité élevée de 10 à 400S.cm<sup>-1</sup> [45].

Parmi les fonctions dopantes acides, on trouve principalement le groupement acide sulfonique [33-37] qui permet en général un bon dopage et une mise en œuvre aisée, mais également les dopants phosphoriques qui ont un effet plastifiant comme le diphénylphosphate (DPP) [48] et le di-2-ethylhexyl phosphate (DEHP) [49-50]. Les acides phosphoniques et boroniques ont également été testés mais les films obtenus ne présentent ni de bonnes conductivités ni de bonnes propriétés mécaniques [51].



**Figure 10: Exemple de dopants protoniques de la PANI améliorant les propriétés mécaniques des films : acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique (AMPSA) [37-38], Diesters de l'acide-4-sulfophtalique et sulfosuccinique (plastdopants) [39-44], diphénylphosphate (DPP) [48] et di-2-ethylhexyl phosphate (DEHP) [49-50].**

On peut également citer le cas des PANI auto-dopées (cf. Figure 11) constituées de chaînes de poly(aniline) greffées par des groupements dopants acides sulfoniques [52-53], phosphoriques [54] ou boroniques [55]. Les PANI autodopées présentent une meilleure solubilité avec l'avantage d'être soluble dans l'eau, et surtout restent conductrices sur une large gamme de pH. En effet la PANI dopée par un dopant extérieur se dédope vers des pH de 4-5 alors que les PANI auto-dopées peuvent rester dopées jusque des pH très basique. Cependant, elles présentent une mauvaise stabilité mécanique et la conductivité demeure largement plus faible (plusieurs ordre de grandeur) en raison d'effets stériques.



**Figure 11: Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques [52-53].**

Enfin, il faut également souligner l'importance du solvant utilisé pour le dopage et la mise en œuvre [34]. En effet les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également du mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants. Pour expliquer l'influence du solvant de mise en œuvre, MacDiarmid *et al.* [56] introduisirent la notion de *dopage secondaire* qui rend compte des interactions du solvant avec la PANI et/ou le dopant favorisant une certaine organisation des chaînes dans le matériau. Ainsi Rannou *et al.* [57] ont montré que la délocalisation électronique des porteurs de charge pouvait être ajustée en sélectionnant le couple dopant/solvant de façon appropriée.

## 4. Applications

En considérant l'ensemble des polymères  $\pi$ -conjugués, à l'état neutre ou dopé, seuls ou en mélanges avec des polymères conventionnels, les polymères conducteurs permettent d'accéder à toute une gamme de propriétés électroniques, de l'isolant au conducteur. De plus, ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faible coût, combinée à une grande flexibilité.

En particulier la mise en œuvre à partir de solutions permet d'utiliser des procédés tels que l'évaporation de solvant (dip-casting, drop-casting ou spin-coating) relativement peu coûteux [58-59]. En plus des méthodes classiques utilisées en microélectronique comme la photolithographie [60], des motifs précis peuvent également être obtenus par des méthodes classiques d'imprimerie (lithographie, flexographie, gravure) [61-62], et surtout l'impression jet d'encre qui permet de recouvrir rapidement et précisément une grande surface à moindre coût [63]. Ces procédés offrent également l'avantage de se faire à pression et température ambiante, comparé aux techniques actuelles de microélectronique. D'autres procédés comme l'impression thermique à sec [64] ou la polymérisation électrochimique *in situ* [65] permettent également de réaliser des dispositifs.

Aussi les applications des polymères  $\pi$ -conjugués notamment en électronique plastique sont ces dernières années de plus en plus nombreuses [66-67], que ce soit en tant que semi-conducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (cf. Tableau 1).

A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques (cf. Figure 12) [68-70], les transistors à effet de champ (FET) [71-72], les diodes électroluminescentes organiques (OLED, cf. Figure 13) [73] notamment pour réaliser des écrans souples [74], ou comme matrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères [75-76].



Figure 12: Cellules photovoltaïques souples réalisées par Sariciftci *et al* [77].



Figure 13: Ecran polychrome tout polymère à base de OLED réalisé par Philips Electronics [66].

A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction électronique :

- En électronique plastique, ils constituent des circuits [78] et électrodes diverses (anode transparente dans les OLED [79], cathode dans les condensateurs électrolytiques)[80].
- Ils entrent également dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique [81].

Ils peuvent également être utilisés précisément pour l'influence des processus de dopage/dédopage sur leurs propriétés. En effet la différence de potentiel, la température, le pH, où l'adsorption de molécules peut se traduire par une différence de conductivité électronique ou de couleur qui peut être mis à profit dans les détecteurs biologiques [82-83], chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes [84-85], ou en tant qu'électrodes dans les batteries [86-87]. Toutes ces applications se basent sur leur capacité à changer de degré d'oxydation de façon réversible.

Enfin, les matériaux  $\pi$ -conjugués sont non seulement utilisés pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique (dans les revêtements) ou microscopique (en micro-électronique) mais également pour leur application en électronique moléculaire, où les fonctions de contacts, interrupteurs, détecteurs ne sont plus assurées par un dispositif mais par des molécules uniques [88-89].

<b>Applications à l'état conducteurs (dopé)</b>	<b>Applications utilisant le dopage/dédopage</b>	<b>Applications à l'état semi-conducteurs (non dopé)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (Electrodes et circuits)</li> <li>- Adhésifs conducteurs</li> <li>- Blindage électromagnétique</li> <li>- Revêtement antistatique</li> <li>- Peinture conductrice</li> <li>- Revêtement anticorrosion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dispositifs électrochromes</li> <li>- Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques</li> <li>- Batteries rechargeables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques)</li> <li>- Dispositifs d'affichage (OLED)</li> <li>- Laser polymère</li> <li>- Isolation de câbles à haute tension</li> </ul>

**Tableau 1: Principales applications des polymères conducteurs.**

Parmi les polymères  $\pi$ -conjugués utilisés à l'état dopé, on trouve principalement le Poly(3,4-EthyleneDiOxyThiophene) en dispersion aqueuse avec du PolyStyrène Sulfonate (PEDOT/PSS, ou nom commercial BAYTRON®) utilisé surtout comme électrode transparente [90] et la poly(aniline) dopée. Cette dernière se révèle industriellement particulièrement intéressante de par ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, un dopage et une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique, une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement. De plus son utilisation seule ou en mélanges [91-92] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de  $10^{-12}$  à  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>. Aussi l'existence de 3 degrés d'oxydation et d'un dopage adaptable permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications dont nous allons décrire les principales.

## Revêtements

### *Blindage électromagnétique/revêtement antistatique*

La prolifération d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de protéger les appareils afin d'éviter les interférences électromagnétiques. Cette fonction est traditionnellement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants, les blindages sont peu flexibles et surtout ont une masse élevée. Les polymères conducteurs [93] et plus particulièrement la PANI présentant une forte conductivité et une forte constante diélectrique, peuvent répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion. Ainsi Joo *et al.* [94] ont montré que la PANI dopée par le CSA dans le *m*-crésol pouvait protéger contre ces radiations. Pour améliorer les propriétés mécaniques et de mise en œuvre, la PANI dopée peut également être dispersée dans une matrice plus souple. Ainsi Dhavan *et al.* [95] ont montré l'efficacité de blindage de la PANI dopée par l'acide *p*-toluène sulfonique (PTSA) et l'acide *n*-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) dispersé dans une matrice de poly(métacrylate de méthyle) (PMMA) ou poly(styrène) (PS) avec une atténuation des interférences pouvant atteindre 58dB pour une fréquence de 101GHz dans les mélanges riches en PANI. Ils ont par ailleurs montré qu'à faible teneur en PANI, le matériau de plus faible conductivité permettait de dissiper les charges électrostatiques pouvant ainsi être utilisé en tant que *revêtement antistatique*. Parmi les applications de revêtements antistatiques on peut notamment citer l'utilisation de la PANI comme dissipateur de charge dans les résists pour photolithographie [96].

### *Revêtement anticorrosion*

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985 quand De Berry montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [97]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état Émeraude Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer  $Fe_2O_3$  stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en Leucoéméraude Base (LEB). La PANI retrouve alors son état Émeraude Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et stabilisation de cette couche d'oxyde [98-102].

Dans le cas de l'aluminium et du cuivre, la formation d'une couche passive est impossible. De la PANI électrodéposée sur des alliages d'aluminium riches en cuivre permet cependant de limiter le couplage galvanique entre le cuivre et l'aluminium et d'améliorer la résistance à la corrosion [103]. Kendig *et al.* proposent également un revêtement anticorrosion "intelligent" à base de PANI dopée qui utilise l'énergie de la surface corrodée pour relâcher un inhibiteur de corrosion selon le même principe que la délivrance contrôlée de médicaments [104]. En effet le dopant de la PANI utilisé a la particularité d'être un inhibiteur de la Réaction de Réduction de l'Oxygène (ORR). Le métal est alors recouvert d'un revêtement protecteur qui empêche la diffusion d'oxygène et qui contient cette PANI dopée. Si une brèche se forme dans le revêtement, l'oxygène de l'air va oxyder le métal mis à nu. Celui-ci constitue alors l'anode alors que le film forme la cathode. L'oxydation anodique entraîne la réduction du film

de PANI qui provoque alors la libération du dopant et stoppe l'oxydation du métal par ses propriétés inhibitrices [105-106]. Lorsque la corrosion a lieu, elle engendre donc d'elle-même la protection du métal.

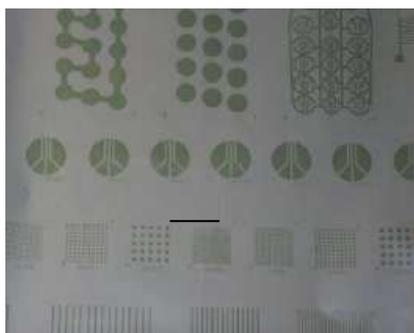
#### *Métallisation/Encre conductrice*

La PANI dopée peut entrer dans la composition de *revêtements conducteurs* pour diverses applications industrielles sous forme de peintures ou adhésifs quand l'utilisation de métal est difficile, coûteuse ou inadaptée [81]. Elle peut également être utilisée dans les encres conductrices par exemple pour les billets de banques [107] ou la réalisation de dispositifs en électronique plastique.

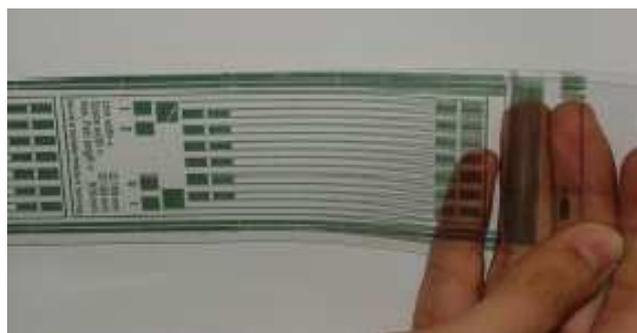
### **Electronique plastique: Réalisation de circuits et contacts dans différents dispositifs**

Pour réaliser des connections électriques, les polymères doivent, en plus de pouvoir être déposés selon une certaine géométrie, présenter une forte conductivité électronique. Aussi l'utilisation de polymères conducteurs en micro-électronique pour remplacer les matériaux inorganiques va-t-elle de paire avec les avancées technologiques de mise en œuvre [108]. Ceci est particulièrement vrai quand il s'agit d'obtenir des motifs bien définis à l'échelle microscopique/nanométrique. Parmi les méthodes d'imprimerie classique, les deux méthodes les plus à l'étude sont la flexographie et la gravure qui ont l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre technologiquement que l'impression jet d'encre, même si cette dernière offre un avenir des plus prometteurs.

Mäkelä *et al.* [109] ont par exemple imprimé par gravure des *circuits* à partir de solution de PANI dopée par le DBSA dans le xylène, dont la largeur des motifs atteint  $60\mu\text{m}$  et présentent une conductivité de  $10\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (cf. Figure 14). Karwa [110] a également réussi à imprimer par flexographie de la PANI dopée par le DBSA sur des substrats souples de PET dont la résistance carrée  $R_{\square}$  est inférieure à  $1\Omega$  (cf. Figure 15).



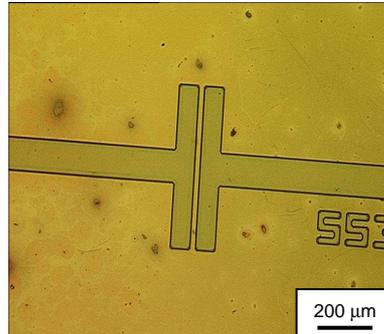
**Figure 14: Structures de PANI dopée par le DBSA imprimées par gravure à une vitesse de 100m/min [109].**



**Figure 15: Circuit en PANI dopée le DBSA imprimé par flexographie sur une feuille de PET réalisé par A. Karwa [110].**

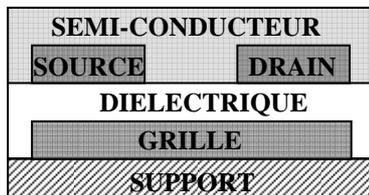
La PANI dopée comme le PEDOT/PSS sont également utilisés en tant que *contacts* dans les dispositifs 'tout organique' ou hybrides. Dans les dispositifs hybrides organique/inorganique on peut déposer de la PANI dopée à l'interface entre des électrodes en métal et les couches actives organiques semi-conductrices afin d'améliorer l'injection de charge [65] et donc

diminuer les tensions d'utilisation [111]. Les électrodes sont généralement réalisées par photolithographie (cf. Figure 16), impression ou par électropolymerisation et les semi-conducteurs déposés par évaporation de solvant (dip-, drop-, spin-coating).



**Figure 16: Electrode de transistor en Poly(aniline) dopée par le DBEPPSA réalisée par photolithographie par M. Chouiki au LEMOH.**

Les exemples de réalisation de dispositifs organiques sont de plus en plus nombreux [60,112-114]. Parmi les dispositifs tout polymère, on peut citer les *transistors* à effet de champ réalisés par Gelink *et al.* [112] dans la configuration 'bottom gate' (cf. Figures 17-18) : le support est une feuille de poly(imide), les électrodes de grille, drain et source sont en poly(aniline) dopée, le semi-conducteur est soit du poly(3-hexylthiophene) ou du poly(parathienylènevinylène) et le diélectrique un mélange polymère commercial qui sert également de photoresist lors de l'étape de photolithographie.



**Figure 17: schéma d'un transistor à effet de champ 'bottom gate' en coupe verticale [112].**



**Figure 18: Premier "wafer" souple de transistors 'tout organique' réalisé par Philips [113].**

Chen *et al.* [115] ont également réalisé des *condensateurs* tout polymère par impression jet d'encre de PEDOT/PSS et PANI comme polymère conducteur électronique et de poly(4-vinylphenol) (PVPh) comme diélectrique à partir de solution dans la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP). La PANI dopée et le PEDOT/PSS sont également utilisés comme anodes transparentes dans les diodes électroluminescentes [79] ou cathodes dans les condensateurs électrolytiques (de type métal-oxyde) [80].

Enfin, on peut également mentionner l'existence d'une autre technique de reproduction de dispositifs par imagerie thermique. La réalisation des motifs se fait par transfert ablatif séquentiel de films solides de matériaux polymères. Cette technique permet également

d'imprimer sur une large surface flexible légère à une vitesse de  $1000\text{cm}^2/\text{min}$ , comme cette plaque, présentée sur la Figure 19, de  $4000\text{cm}^2$  contenant 5000 transistors dont les électrodes de source et drain sont un mélange de nanotube de carbone simple paroi (SWNT) et de PANI dopée par l'acide dinonylnaphtalène sulfonique (DNNSA) qui supporte bien les hautes températures nécessaires pour la mise en oeuvre. Le substrat est du mylar, la grille de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), le diélectrique une couche de poly(métacrylate de méthyle) et le semi-conducteur du pentacène évaporé [64].

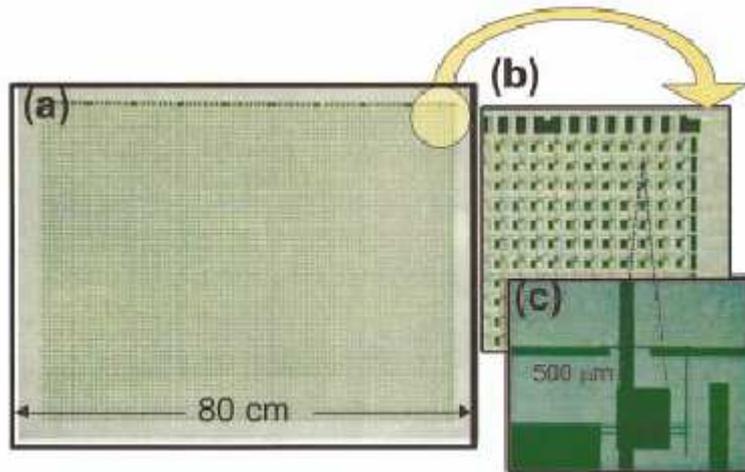


Figure 19: surface flexible contenant 5000 transistors réalisée par impression thermique [64].

Les applications finales visées sont les circuits souples dans les vêtements "intelligents", e-book, écrans souples... et notamment les étiquettes intelligentes d'identification par radio fréquence (RFID) (cf. Figure 20).

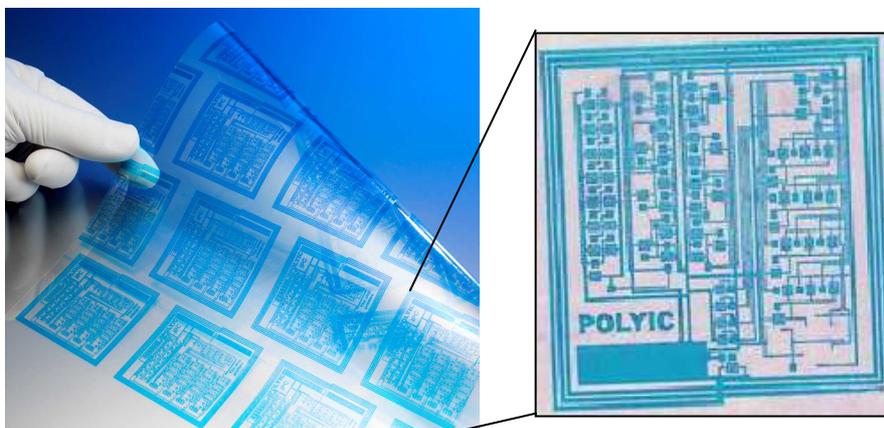


Figure 20: Prototype d'étiquette RFID 13.56 MHz par impression gravure de transistors organiques fins (TFTs Thin Film Transistors) réalisés par PolyIC.

### Détecteurs et dispositifs 'intelligents'

Ces utilisations se basent sur la forte influence de l'environnement (pH, température, différence de potentiel, humidité, molécules en interaction) sur les propriétés de la PANI. En

particulier, les différents états d'oxydation des formes dopées ou non dopés ont une structure électronique différente et donc des propriétés optiques et de transport électronique différentes. Ainsi une modification de l'environnement peut par exemple être marquée par un changement de couleur ou de conductivité électronique.

#### *Influence du milieu sur les propriétés optiques*

La couleur de la PANI peut tout d'abord être régulée par le taux d'oxydation de la PANI et donc par une différence de potentiel. On parle alors d'*électrochromisme* [84-85]. En effet, la PANI est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé et peut donc être utilisée dans des dispositifs dont on souhaite changer la couleur ou la transparence par un stimulus électrique comme par exemple dans les vitres "intelligentes" qui se teintent pour faire baisser la luminosité selon la tension appliquée [116-117]. Dans un tel dispositif, un électrolyte est pris en sandwich entre l'électrode électrochrome en PANI (ou un autre polymère conducteur électronique) et une contre-électrode de façon à équilibrer les charges. Le tout est ensuite encapsulé entre deux électrodes transparentes permettant d'appliquer la différence de potentiel. Comme en électronique plastique, il est également désormais possible de réaliser des dispositifs électrochromes tout organique [118].

Sur le même principe, les optodes sont des dispositifs permettant de mesurer optiquement le pH. En effet, le taux de dopage de la PANI est dépendant du pH du milieu d'une part [119-120], et d'autre part la variation du taux de dopage modifie le spectre d'absorption UV-Vis-Proche IR : une variation de pH peut donc être caractérisée par des changements spectraux. Un des avantages de ce système vient du fait que les changements spectraux les plus significatifs induits par le dopage se produisent dans le proche infrarouge (PIR), une zone où peu de composés absorbent. Le suivi du pH du milieu consiste alors à mesurer la valeur de l'absorbance d'une ou quelques longueurs d'ondes sélectionnées dans le PIR.

Enfin des variations optiques peuvent également être induites par des variations de température. Les propriétés *thermochromes* ont par exemple été observées sur les PANI plastdopées par Rannou *et al.* [43]. Au niveau industriel, VTT a récemment développé un indicateur température à base d'encre de poly(aniline) thermochrome dont la couleur et la conductivité change avec la température. Les techniques d'impression utilisées permettent d'appliquer ce capteur sur une grande surface voire sur des emballages plastiques. [121]. On peut ainsi imaginer un emballage "intelligent" capable de déceler si les conditions thermiques de stockage sont bonnes ou si la chaîne du froid a été rompue.

#### *Capteurs/Détecteurs chimiques: Transduction en signal électrique ou optique*

Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsque une interaction moléculaire se crée entre la PANI et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau [122]. Il a par exemple été observé que la conductivité électronique augmente avec le taux d'humidité [123], la poly(aniline) peut donc être utilisée dans des *indicateurs d'humidité* [124]. De même l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme *détecteur de gaz* (NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, éthanol, amines) [125] (cf. Figure 21). Selon la nature de la PANI utilisée, il est également possible de détecter des ions métalliques et des molécules biologiques [126]. Parmi les *détecteurs biologiques* on peut mentionner les

détecteurs de sucres [127] tels que le glucose [128], ou des neurotransmetteurs comme la dopamine [129].

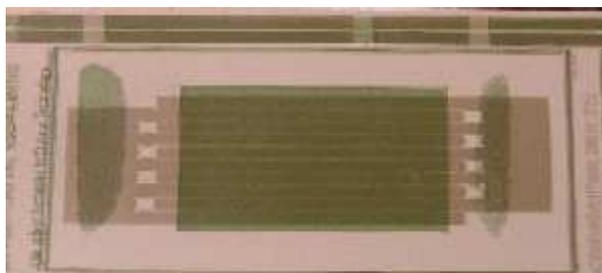


Figure 21 : Détecteur de gaz tout imprimé réalisé par impression flexographique de PANI dopée par le DBSA sur des électrodes interdigitées d'argent réalisé par A. Karwa [110].

Pour la transduction dans les détecteurs on utilise souvent des PANI auto-dopées qui permettent une meilleure détection du signal que les PANI dopées classiquement. Dans le cas des détecteurs d'amine gazeuse par exemple, des films d'acide poly(anilineboronique) sont électrochimiquement déposés sur des réseaux d'or interdigités. Lors de l'exposition à la butylamine, celle-ci interagit avec l'acide boronique diminuant ainsi le dopage, et la résistance globale augmente. Il est alors possible de détecter cette molécule par une mesure électrique à 10 ppb, ce qui est 10 fois plus bas que la détection humaine [130].

### Electronique moléculaire

Dans le but d'étudier les propriétés électroniques de molécules uniques, Guo *et al.* ont récemment connecté différentes molécules  $\pi$ -conjuguées entre deux nanotubes de carbones dont des oligomères d'aniline [131]. En réalisant des cycles de pH acide/basique pour protoner/déprotoner l'oligomère, les auteurs montrent ainsi que le passage de la forme semi-conductrice à la forme conductrice est détectable sur une molécule unique par mesure du courant traversant la jonction moléculaire à potentiel imposé (cf. Figure 22). En connectant ainsi des oligomères d'aniline les auteurs proposent les prémices d'un interrupteur moléculaire.

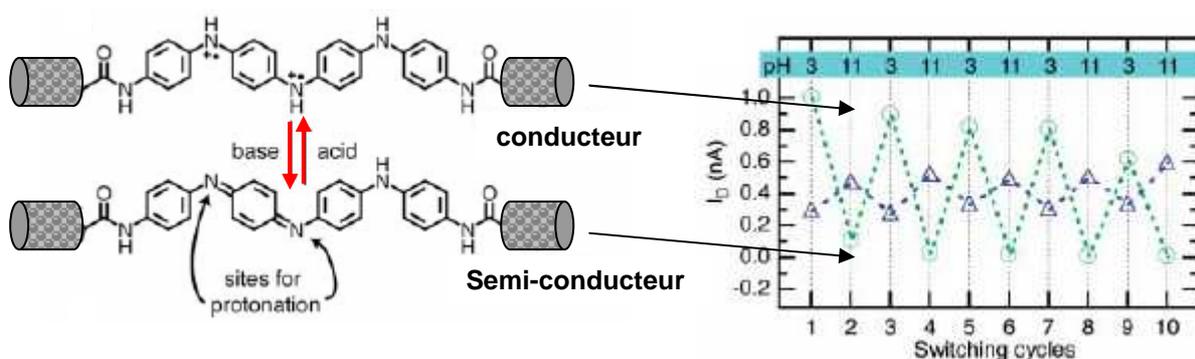


Figure 22: oligo(aniline) connectée entre deux nanotubes de carbones monoparois et mesure du courant traversant la jonction lorsque le pH varie [131].

Les polymères conducteurs électroniques, et en particulier la PANI, peuvent donc trouver de nombreuses applications, notamment dans les domaines émergents de l'électronique organique [66-68]. Cependant les mécanismes de transport électronique restent encore à ce jour mal connus. Il a de plus été mis en évidence que la structure influençait grandement les propriétés de transport électronique [59]. Aussi est-il capital de contrôler la structure à différentes échelles afin d'évaluer l'impact de la structure sur les propriétés électroniques, pour pouvoir ainsi améliorer les performances des polymères conducteurs électroniques dans les différents dispositifs.

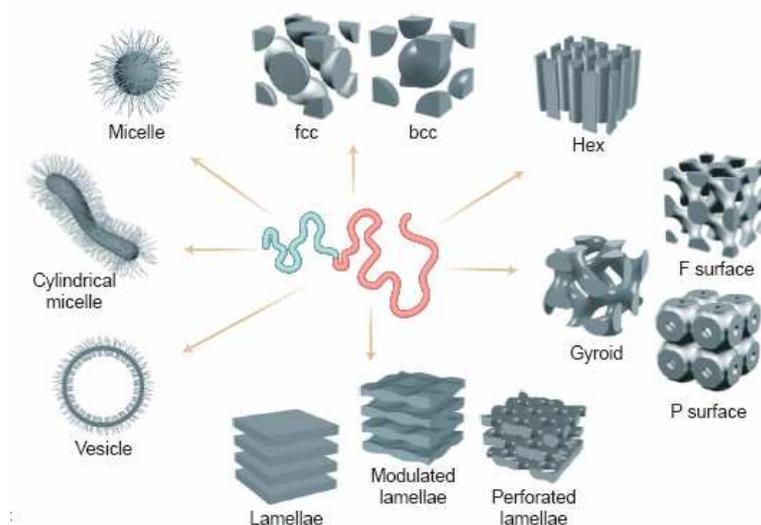
Avant de discuter le lien entre la structure et les propriétés électroniques de la PANI dopée, nous allons détailler les principales voies de structuration des polymères à différentes échelles.

## ***B. Structuration à différentes échelles***

### **1. Polymères et copolymères aux topologies variées**

#### **Cas général**

Les polymères peuvent former une grande variété d'aggrégations supramoléculaires plus ou moins ordonnées selon leur composition chimique et la topologie de la macromolécule. Le cas des copolymères constitués de 2 blocs ou plus, de structure chimique profondément différentes est un cas exemplaire dans la mesure où cette différence de nature chimique est fréquemment le moteur de l'auto-organisation des macromolécules et des processus de micro-ségrégation de phase.



**Figure 23: Exemple des différentes structures obtenues par auto-organisation de copolymères diblocs A-B linéaires : micelles sphériques ou cylindriques, sphères arrangées en réseau cubique face centrée ou cubique centré, en cylindres en arrangement hexagonal, en phase gyroïde, lamellaire, lamellaire modulée ou perforée [132].**

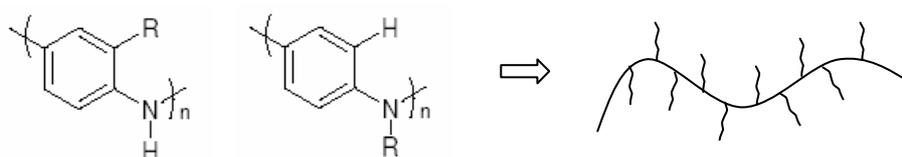
Les copolymères diblocs constituent un exemple caractéristiques de ce phénomène. En fonction de leur structure chimique, de la nature des blocs, de leur rigidité et du rapport des longueur des blocs A et B, les copolymères peuvent se structurer selon toute une variété de type d'organisation (cf. Figure 23) [132-133]. Cette auto-organisation donne ainsi lieu à un matériau homogène à l'échelle macroscopique, et structuré à l'échelle nano- ou microscopique.

Les polymères en peigne qui nous intéressent peuvent également s'auto-organiser en formant généralement des structures lamellaires (en mono- ou bi-couche) ou hexagonales [134].

### Les PANI fonctionnalisées

Dans le cas des polymères  $\pi$ -conjugués, la synthèse de polymères en peigne permettant de conserver un squelette  $\pi$ -conjugué n'est possible que pour certains polymères comme le poly(thiophène) (PT) [135-136] ou le poly(*p*-phénylène vinylène) (PPV) mais ne peut s'appliquer à d'autres comme en particulier le poly(acétylène) ou la poly(aniline) sans dégrader significativement leurs propriétés électroniques.

En effet, des copolymères en peigne à base de poly(aniline) avec des chaînes pendantes alkyles ou alkoxy ont déjà été synthétisés, dans le but principal d'améliorer la solubilité de la PANI en milieu organique comme en milieu aqueux (cf. Figure 24).



**Figure 24: Fonctionnalisation de la PANI sur le cycle benzénique ou sur l'atome d'azote.**

La fonctionnalisation par des groupements alkoxy sur des cycles benzéniques permet d'obtenir des poly(2-alkoxyaniline)s qui sont solubles dans le THF et le chloroforme à l'état dopé. Cependant dans tous les cas, la conductivité électronique mesurée pour les polymères, dopés dans des conditions identiques, est plus faible que celle de la PANI non substituée et diminue avec l'augmentation de la taille du groupement alkoxy [30] :  $\sigma_{dc}$  passe de  $5 \text{ S.cm}^{-1}$  pour la PANI à  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  pour la poly(2-méthoxyaniline) et  $1. 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la poly(2-hexyloxyaniline). Dans le cas des PANI fonctionnalisées par des groupements alkyles sur le cycle benzénique, la perte de conductivité est plus importante encore avec une conductivité de  $7. 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la poly(2-hexylaniline) [31]. De même les poly(aniline)s en peigne N-substituées par des chaînes alcanes présentent de très mauvaises propriétés de conduction électronique qui se dégradent également avec l'augmentation de la taille de la chaîne latérale : ainsi la conductivité mesurée pour la poly(N-méthyl aniline) n'est que de  $7.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  et de  $9.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  dans le cas de la poly(N-propyl aniline) [32].

Cette baisse de conductivité électronique à l'état dopé lors du greffage peut s'expliquer par une torsion des cycles aromatiques les uns par rapport aux autres induite par la présence de ces chaînes latérales limitant ainsi la délocalisation électronique intra-chaîne. D'autre part,

nous pouvons aussi supposer que l'augmentation de la taille des groupements latéraux accroît la distance inter-chaîne ce qui diminue le transfert des porteurs de charges d'une chaîne à l'autre (conductivité inter-chaîne) et donc diminue la conductivité globale [30].

La fonctionnalisation (par liaison covalente) du squelette macromoléculaire de la PANI ne semble donc pas être adaptée si l'on souhaite maintenir une bonne conductivité électronique du polymère dopé. Ainsi, pour contrôler et ajuster la structuration des polymères conducteurs électroniques, paraît-il judicieux et pertinent de faire appel aux concepts de la chimie supramoléculaire permettant de structurer les matériaux moléculaires, macromoléculaires et supramoléculaires.

## 2. La chimie supramoléculaire : Concepts et applications à la PANI dopée

### Généralités

Le concept de chimie supramoléculaire fut introduit par Jean-Marie Lehn en 1978 pour formaliser et transposer à la chimie en général les idées qui prévalaient dans le domaine en plein essor de la chimie biologique [137-138]. «Tout comme il existe un domaine de la *chimie moléculaire* caractérisée par la liaison covalente, il existe un domaine de la *chimie supramoléculaire*, qui est la chimie des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire» [139]. En somme, «on peut définir la chimie supramoléculaire comme 'la chimie au-delà de la molécule', portant sur les entités plus complexes qui résultent de l'association d'au moins deux espèces chimiques liées par des forces intermoléculaires» [139].

Ces forces intermoléculaires regroupent les interactions ioniques, liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, interactions dipolaires, liaisons de coordination... dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2. Contrairement à la liaison covalente très énergétique qui fait intervenir l'idée de spécificité, de stoechiométrie et de directionnalité, les forces intermoléculaires sont généralement plus "faibles", centrales dans la plupart des cas et manquent de spécificité, de stoechiométrie et de directionnalité.

Type d'interaction	Force en kJ.mol <sup>-1</sup>	Portée	Caractéristiques
Liaison covalente	100-400	courte	Spécifique et directionnelle
Ionique	50-250	longue	Non sélective
Liaison de coordination	50-200	courte	Directionnelle
Reconnaissance	10-100	courte	Très sélective
Amphiphile	5-50	courte	Non sélective
Liaison H	5-65	courte	Sélective et directionnelle
Van der Waals	51	courte	Non sélective et non directionnelle

Tableau 2: Les différentes interactions et leurs caractéristiques [140].

Ces forces, également regroupées sous le terme de forces physiques ou abusivement d'interactions faibles, sont généralement individuellement d'énergie moindre que la liaison

covalente. La chimie supramoléculaire utilise ces forces intermoléculaires pour construire des édifices bien définis, en les appliquant à des molécules spécialement sélectionnées. En se servant du concept de *reconnaissance moléculaire* (complémentarité stérique et interactionnelle des molécules) et en recherchant à multiplier les sites d'interaction sur les molécules (associations moléculaires globalement fortes), elle parvient à consolider les forces intermoléculaires et à exalter leur spécificité, stoechiométrie et directionnalité. De cette manière, elle permet, par *auto-assemblage* dirigé, de générer des entités bien définies, les supramolécules, qui peuvent être discrètes ou polymères. Selon des processus de hiérarchisation, on peut ainsi obtenir des matériaux très structurés à différentes échelles [141-143]. La somme des énergies mises en jeu peut alors être du même ordre de grandeur que celle engagée dans les liaisons covalentes.

Les concepts de chimie supramoléculaire sont de plus en plus utilisés pour comprendre et contrôler l'organisation des systèmes  $\pi$ -conjugués où, notamment, les forces de Van der Waals entre systèmes  $\pi$ -conjugués jouent un grand rôle dans l'organisation structurale des systèmes [144]. A titre d'exemple on peut mentionner les architectures réalisées par Lecommandoux *et al.* [145] composées d'un segment rigide et d'une partie dendritique. Selon la taille et la forme de chaque partie, certaines molécules s'assemblent en faisceaux qui s'auto-organisent en phases cubiques, lamellaires ou colonnaires (cf. Figure 25). La géométrie observée est alors dominée par l'anisotropie des interactions entre les segments rigides qui sont principalement constitués de cycle aromatiques en interaction  $\pi$ .

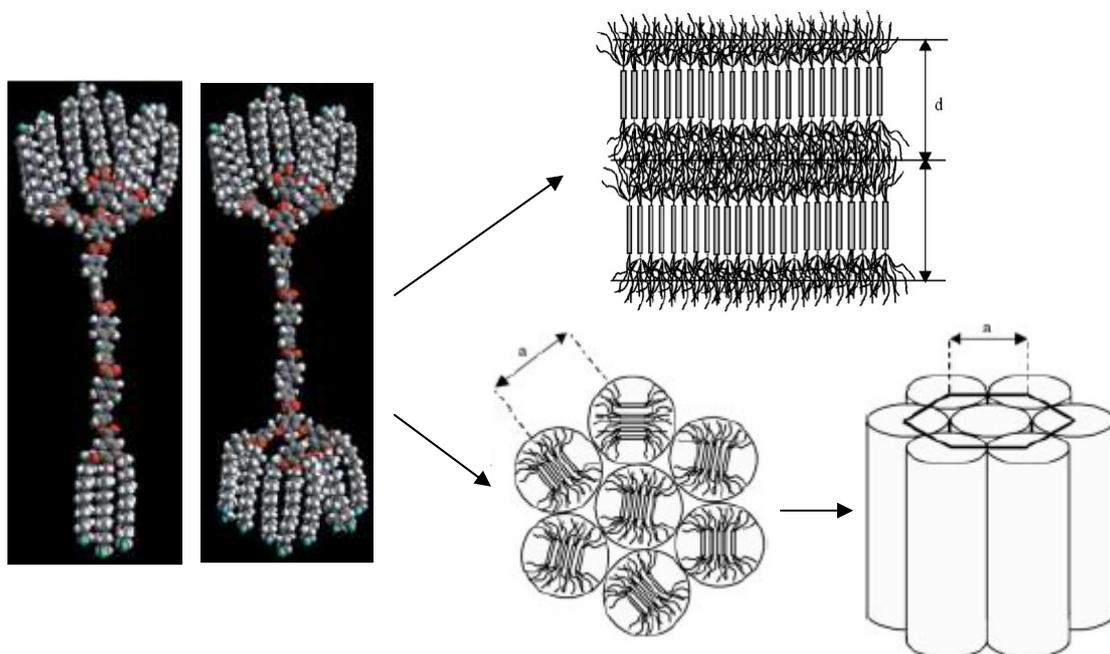


Figure 25: Exemple de molécule composée d'une partie rigide liée à deux dendrons s'auto-assemblant en faisceaux, puis en réseaux lamellaires ou colonnaires [145].

### Structure supramoléculaire des PANI dopées

Si on s'intéresse à l'organisation à l'échelle macromoléculaire, une chaîne de PANI dopée par un acide peut être décrite comme un complexe auto-assemblé par interaction ionique entre la PANI et le dopant. La supra(macro)molécule ainsi obtenue est alors comparable à un polymère en peigne dont les groupements latéraux ne sont pas liés de façon covalente au squelette macromoléculaire mais par interaction ionique (cf. Figure 26).

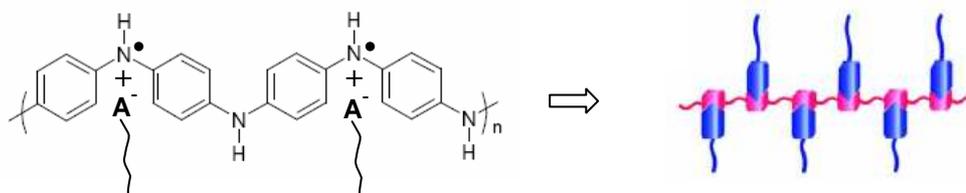


Figure 26: Auto-assemblage par interaction ionique entre la PANI et le dopant.

De plus, il existe entre les noyaux benzéniques de la chaîne de PANI, des interactions  $\pi$  qui tendent à favoriser l'empilement des cycles benzéniques. Dans le cas très étudié de PANI[CSA] mis en oeuvre à partir du *m*-crésol, s'ajoute les interactions par liaison H entre le dopant CSA et le solvant *m*-crésol dont le cycle aromatique peut également interagir avec les cycles benzéniques de la PANI (cf. Figure 27). Le système est donc maintenu par un jeu d'interactions spécifiques entre les différents constituants [34,35,56].

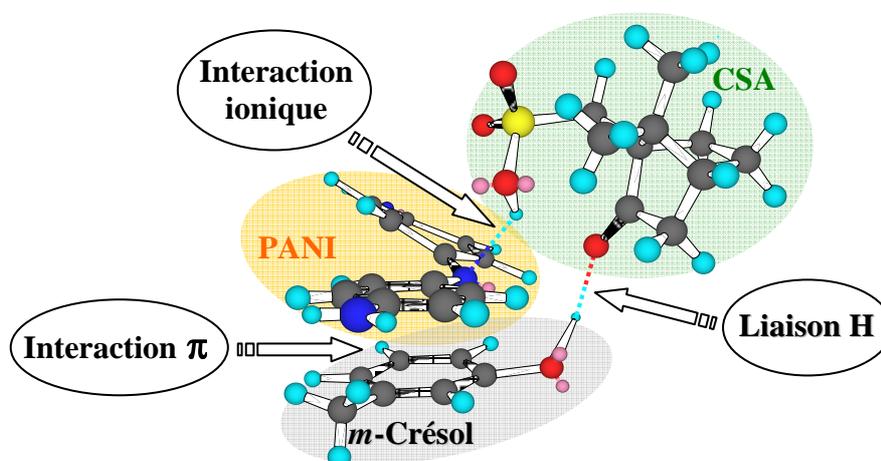


Figure 27: Interactions spécifiques dans le système PANI/CSA/MC.

Enfin dans le cas de dopant contenant un chaîne aliphatique comme le DBSA [146] ou les plastodopants [39-44], les interactions de type van der Waals entre chaînes aliphatiques sont également un moteur de structuration. En effet, elles induisent la formation d'une organisation structurale dans laquelle les chaînes de PANI sont séparées par une bicouche de dopants.

L'aggrégation des supramacromolécules en peigne obtenues donne alors lieu à des structures plus ou moins ordonnées, semblables à celles obtenues à partir de polymères en peigne. Ces

structures sont de type lamellaires comme dans le cas de la PANI dopé par le DBSA [146] ou les plastdopants [39-44] ou hexagonale dans le cas du dopage par l'acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique (AMPSA) [147] ou par le di-2-ethylhexyl phosphate (DEHP) [148]. Du fait de la longueur des chaînes de PANI et de la présence de défauts chimiques, l'ordre ne peut cependant pas se propager à travers tout le matériau comme dans le cas des monocristaux de petites molécules, et on obtient un matériau semi-cristallin, avec des zones cristallines ordonnées et des zones amorphes désordonnées. Ces deux types de zones coéxistantes peuvent être décrites comme présentant le même ordre structural local mais une longueur de persistance de l'ordre structural (également appelée longueur de corrélation ou longueur de cohérence) plus grande dans le cas des zones cristallines [149].

Le dopage protonique permet donc non seulement de rendre la PANI conductrice, mais également d'induire une structuration par le biais d'interactions supramoléculaires. De plus, le caractère non-covalent des liaisons limite les torsions de la chaîne principale et permet de conserver une bonne conductivité électronique. Agir sur les caractéristiques du dopant apparaît donc un moyen efficace pour structurer la PANI sans détériorer les propriétés de transport électronique. Cependant le matériau reste hétérogène aux échelles méso- et macroscopiques et les interfaces entre les différents domaines restent difficiles à maîtriser.

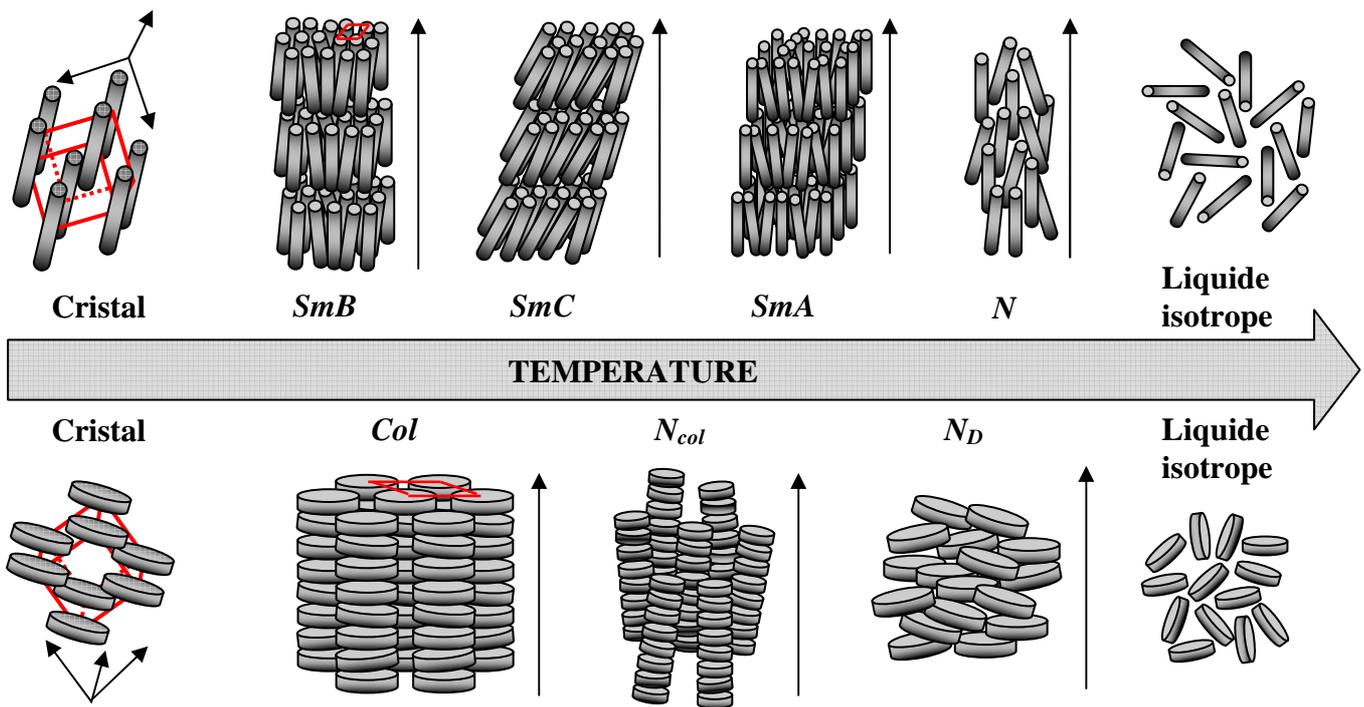
En recourant à une approche supramoléculaire, l'effort d'ingénierie est donc placé au niveau de la molécule dont la structure chimique permet une organisation locale (moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire) qui, de proche en proche, se propage sur de plus grandes échelles. Cependant, dans le cas des polymères, la propagation de cet ordre est limité par les défauts (structure chimique, polydispersité, désordre conformationnel). Une approche alternative, et potentiellement complémentaire, est celle des cristaux liquides qui se caractérisent non pas par un ordre local défini mais par un ordre qui peut se propager au-delà de la molécule/macromolécule/supramolécule.

### 3. Les cristaux liquides

#### Les mésophases

Les phases cristal-liquides, également appelées mésophases, constituent des états thermodynamiquement stables, intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope. Elles possèdent à la fois certaines propriétés des liquides, comme la fluidité et le désordre conformationnel des molécules, tout en étant anisotrope et présentant certaines propriétés des cristaux, comme l'ordre orientationnel à grande distance et parfois un ordre positionnel à une, deux ou trois dimensions [150-151]. Les interactions non-covalentes qui régissent la formation de telles mésophases sont généralement de type Van der Waals, dipolaire ou  $\pi$ - $\pi$ .

Ces mésophases peuvent être obtenues soit par variation de la température, et sont alors qualifiées de *thermotropes*, soit alors par addition d'un solvant approprié, et sont qualifiées de *lyotropes*. On s'intéresse ici aux cristaux liquides *thermotropes*. Dans ce cas, le passage, par élévation de température, d'un cristal ordonné à un liquide isotrope, peut se faire par une succession de mésophases de plus en plus désordonnées (cf. Figure 28).



**Figure 28:** Représentation schématique de l'organisation thermotrope des cristaux liquides calamitiques et discotiques dans leurs principales mésophases.

Suivant leur structure chimique, les cristaux liquides thermotropes appartiennent à trois familles distinctes, schématiquement représentées sur la Figure 28 :

- Dans les mésophases *nématiques* ( $N$ ), les objets sont orientés parallèlement à une direction commune ou axe directeur (ordre orientationnel), mais leur centre de gravité est libre de se déplacer dans l'espace. Il n'y a pas d'ordre positionnel à grande distance. C'est la mésophase la plus désordonnée et la plus proche du liquide isotrope.
- Dans les mésophases *smectiques* ( $Sm$ ), les cristaux liquides sont, comme précédemment, orientés parallèlement les uns aux autres, mais de plus, ils sont disposés en couches parallèles et équidistantes, libres de glisser les uns sur les autres, soumis de fait à un ordre positionnel à une dimension. On y distingue les smectiques désordonnées et ordonnées. Dans la première catégorie, les objets sont auto-assemblés dans les couches de manière désordonnée comme dans un liquide à deux dimensions : dans les Smectiques A ( $SmA$ ) les objets sont orientés perpendiculairement aux couches formant un système uniaxial, alors que dans les smectiques C ( $SmC$ ), ils sont inclinés formant un système biaxial.[152-153]. Dans la seconde catégorie, beaucoup plus riche et plus proche du cristal (et souvent confondu avec celui-ci !), les objets sont auto-assemblés latéralement de manière périodique, selon des réseaux cristallins bidimensionnels de différentes symétries : dans les smectiques B ( $SmB$ ) ou hexatiques, par exemple, les objets sont assemblés suivant un réseau bidimensionnel hexagonal et orientés perpendiculairement aux couches [150,153-154].
- Dans les mésophases *colonnaires* ( $Col$ ), les objets s'assemblent en colonnes juxtaposées périodiquement suivant un réseau bidimensionnel, conduisant ainsi à des édifices caractérisés par un ordre positionnel à deux dimensions. Les colonnes peuvent s'arranger selon un réseau hexagonal ( $Col_h$ ), rectangulaire ( $Col_r$ ) ou oblique ( $Col_o$ ). La phase colonnaire nématique ( $N_{col}$ )

est constituée de petites colonnes agencées selon l'ordre nématique précédemment défini. Il faut distinguer cette phase collonnaire nématique de la phase nématique discotique ( $N_D$ ) dans laquelle ce sont les disques constitutifs qui sont arrangés selon un ordre nématique [151].

Enfin, l'utilisation de cristaux liquides asymétriques permet également d'obtenir des mésophases chirales comme par exemple les mésophases cholestériques [155].

### Les molécules mésogènes

Les molécules qui peuvent former des phases cristal liquides sont généralement des molécules anisotropes, classiquement soit en forme de bâtonnets dites molécules *calamitiques* soit en forme de disque aplati dites *discotiques* [151].

Parmi les molécules discotiques qui forment des mésophases colonnaires ou nématiques, on trouve principalement des molécules avec un cœur ionique ou rigide aromatique entouré de chaînes hydrophobes comme par exemple certains savons tel le dodécanoate de sodium  $C_{11}H_{23}COONa$  qui s'auto-assemble en disques [151] ou le 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène (cf. Figure 29) [156-157].

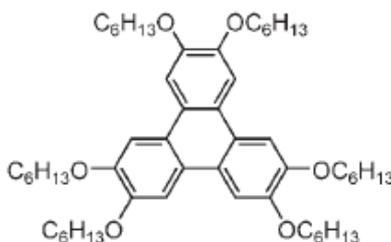


Figure 29: Structure chimique du 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène qui s'empile en colonnes [156-157].

Dans la suite nous nous intéresserons surtout aux molécules calamitiques.

Les molécules rigides de forme anisotrope étirées en bâtonnets comme le 4,4'-bis-*n*-pentylazoxybenzène [158] donnent généralement des phases cristal liquides nématiques (cf. Figure 30).

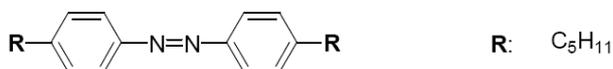
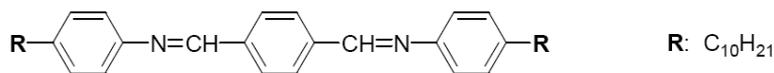


Figure 30: Formule chimique du 4,4'-bis-*n*-pentylazoxybenzène.

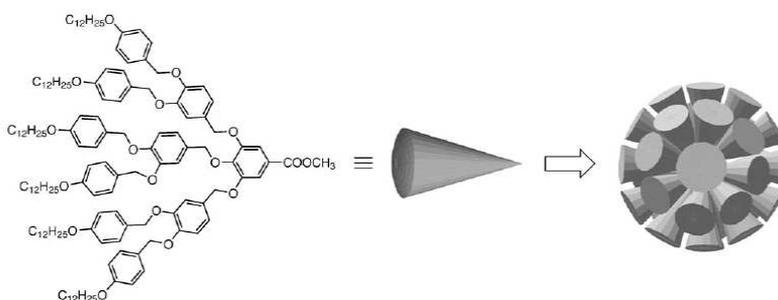
Les cristaux liquides smectiques sont généralement obtenus avec des molécules possédant un caractère amphipathique, c'est-à-dire formées de deux parties de nature différentes covalentement liées : par exemple une partie apolaire, constituée d'une chaîne aliphatique liée à une autre polaire, formée d'un groupe ionique ou d'un tronçon aromatique rigide et allongé.

On peut par exemple citer les savons [151] et le téréphtalaldéhyde-bis-(4-*n*-décylphénylimine) [159-160] (cf. Figure 31).

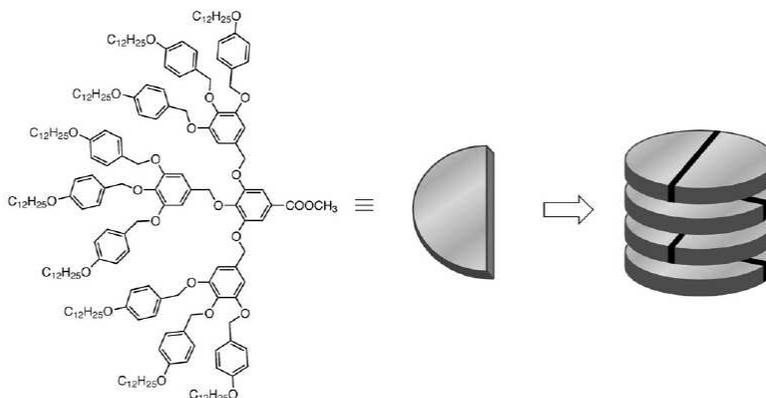


**Figure 31: Formule chimique du téréphtalaldéhyde-bis-(4-*n*-décylphénylimine) présentant des phases smectiques.**

Enfin d'autres formes plus exotiques ont récemment été synthétisées [161] comme des molécules en forme de bananes, d'anneaux, de cône, d'altères plates dissymétriques dites molécules de Janus, de volant de badminton, de bâtonnet chevelu... souvent à base de dendrimères (cf. Figures 32-33) donnant lieu à des mésophases originales [161].



**Figure 32: Dendron en forme de cône formant des supramolécules sphériques présentant une phase micellaire cubique [162-164].**



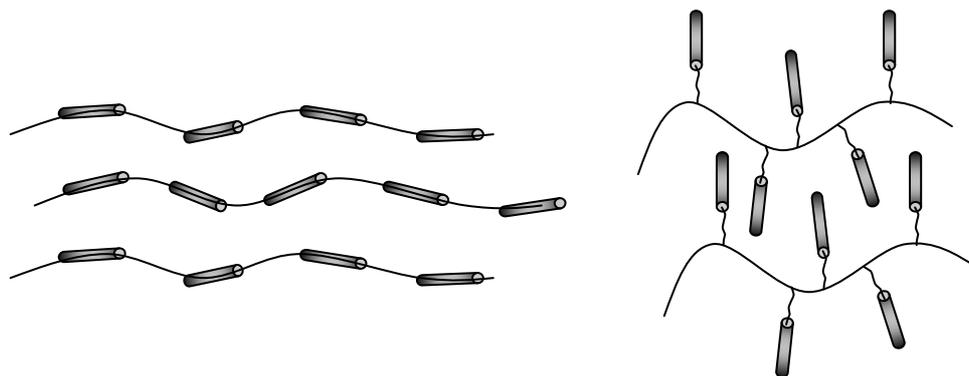
**Figure 33: Dendron en forme de demi-disque formant des phases colonnaires [162-164].**

### Les Polymères Cristaux Liquides (PCL)

Les polymères cristaux liquides (PCL) sont des polymères contenant des groupements mésogènes. Il y a communément deux façons d'introduire les entités mésogènes dans les polymères pour leur conférer des propriétés cristal-liquides (cf. Figure 34) :

- soit dans la chaîne principale,
- soit par greffage de groupements pendants mésogènes.

Par la suite on s'intéresse principalement aux PCL à chaînes pendantes.



**Figure 34: Représentations schématiques de PCL à chaîne principale et à chaîne pendante.**

Selon la nature du mésogène greffé, les polymères peuvent présenter différents types de mésophases, principalement smectiques, nématiques ou colonnaires [134]. Il est cependant important de noter qu'il n'est pas nécessaire que le groupement introduit soit cristal-liquide pour conférer un comportement cristal liquide au polymère obtenu.

Une différence de comportement essentiel des PCL par rapport aux petites molécules cristal-liquide est que les polymères, du fait de leur longueur et polydispersité, ont une dynamique plus complexe et donc des phases et transitions de phase plus difficile à observer. De plus, ils présentent un état vitreux à basse température si bien que le refroidissement d'une mésophase peut permettre de la figer sans obtenir pour autant un solide cristalin.

Parmi les PLC à chaînes latérales mésogènes, les systèmes les plus étudiés sont constitués d'un squelette flexible, comme une chaîne aliphatique. Les mésogènes en s'auto-organisant induisent alors la structure globale du système et le squelette flexible est contraint à s'organiser entre les zones ordonnées de mésogènes (cf. Figure 35). Ainsi Noirez *et al.* [165] ont montré que la conformation de la chaîne principale peut être décrite par une marche au hasard auto-évitante dans l'état isotrope puis par une marche gaussienne dans la phase smectique.

Dans le cas des polymères  $\pi$ -conjugués contenant des groupes latéraux mésogènes, la chaîne principale n'est pas souple et empêche dans une certaine mesure le groupement mésogène d'adopter son organisation préférentielle. Il y a alors une compétition entre les interactions entre mésogènes qui tentent à ordonner le copolymère et la rigidité du squelette qui par interactions  $\pi$  contraint le copolymère à conserver un certain ordre.

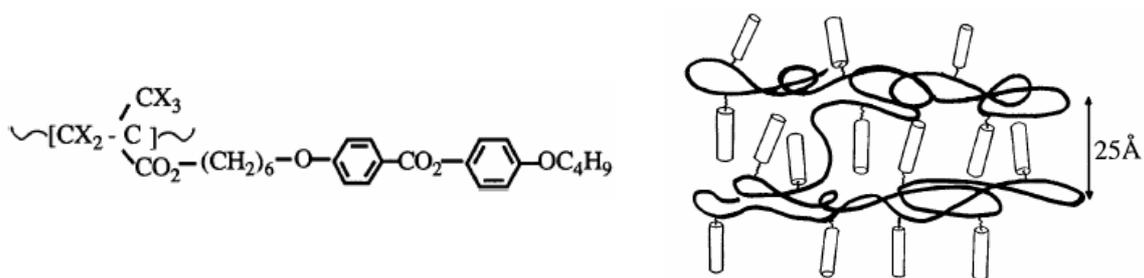


Figure 35: Exemple de PCL à chaîne principale flexible et groupements latéraux mésogènes [165].

Dans le cas du polypyrrole relativement flexible, le polymère s'organise de façon anisotrope dans la phase smectique de même que les polymères fonctionnalisés par des cristaux liquides dont la chaîne principale est non-conductrice. Cette anisotropie structurale va de paire avec l'anisotropie du transport électronique [166].

Dans le cas de la PANI, de nombreux substituants mésogènes ont été greffés mais peu d'auteurs relatent des propriétés mésogènes des matériaux obtenus. On peut cependant citer la poly(o-{10[trans-4-n-(pentylcyclohexyl)phenoxy]decane}aniline) (cf. Figure 36a) qui présente une phase smectique A mise en évidence par RX, DSC et MOP, qui est orientable sous champ magnétique. La conductivité électronique demeure cependant très faible ( $\sigma_{dc}=3.5 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [167-169]. De la PANI auto-dopée à caractère lyotrope a également été obtenue par polymérisation de monomères d'anilino-N-alcanesulfonate de sodium (cf. Figure 36b). Ces polymères présentent des phases cristal liquide de type smectique A dans l'eau mais leur conductivité reste également faible entre  $6 \text{ et } 9 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . [170].

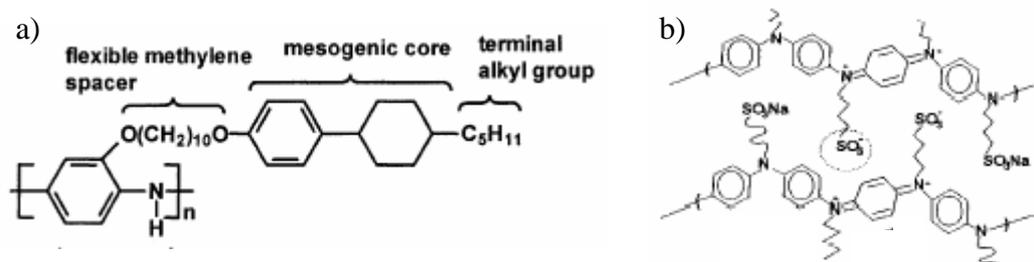


Figure 36: Exemple de polyaniline cristal liquide: a) la poly(o-{10[trans-4-n-(pentylcyclohexyl)phenoxy]decane}aniline) [167-169] et b) la poly(anilino-N-alcanesulfonate de sodium) [170].

En résumé, la démarche de fonctionnalisation par des groupements mésogènes afin de structurer le polymère permet en effet, dans la plupart des cas, d'organiser le matériau, mais détériore les propriétés de conduction électronique dans le cas particulier des PANIs fonctionnalisées. Aussi nous intéressons-nous par la suite aux cristaux liquides faisant intervenir des liaisons non-covalentes.

### Les cristaux liquides ioniques

Il existe un très grand nombre de cristaux liquide ioniques [151]. Les exemples les plus courants de cristaux liquides ioniques sont les tensioactifs ioniques généralement utilisés comme savons. Leur formule générale est  $C_nH_{2n+1}COO^-M^+$ , avec  $M=Li, Na, K, Rb$  ou  $Cs$ . Ces savons sont solubles dans l'eau. A forte concentration ils présentent des mésophases lyotropes mais également thermotropes. Skoulios a réalisé une étude systématique des savons de métaux alcalins [151] et a mis en évidence l'existence de phases colonnaires ou smectiques selon la longueur de la chaîne alcane et la nature de l'ion métallique. Il a également montré que le processus de fusion s'effectuait en 2 étapes : tout d'abord la fusion des chaînes alcanes puis celle de la tête polaire carboxylate liée au métal. En général, la température de fusion des chaînes alcane est d'autant plus élevée que la chaîne est longue alors que celle du passage à l'état liquide isotrope ne dépend pas de la longueur de la chaîne et est donc attribuée à la fusion de la tête polaire. En d'autres termes, l'état cristal-liquide est caractérisé par la fluidité induite du mouvement des chaînes alcanes dont la dynamique moléculaire permet une structuration maintenue par les interactions polaires.

Le contre-ion dans le cas précédent est un ion inorganique mais peut également être une molécule organique [171-173]. Dans ce second cas on parle alors d'auto-assemblage par interactions ioniques comme dans le cas des sulfonates de guanidium qui présentent des mésophases smectiques (cf. Figure 37) [172-173].

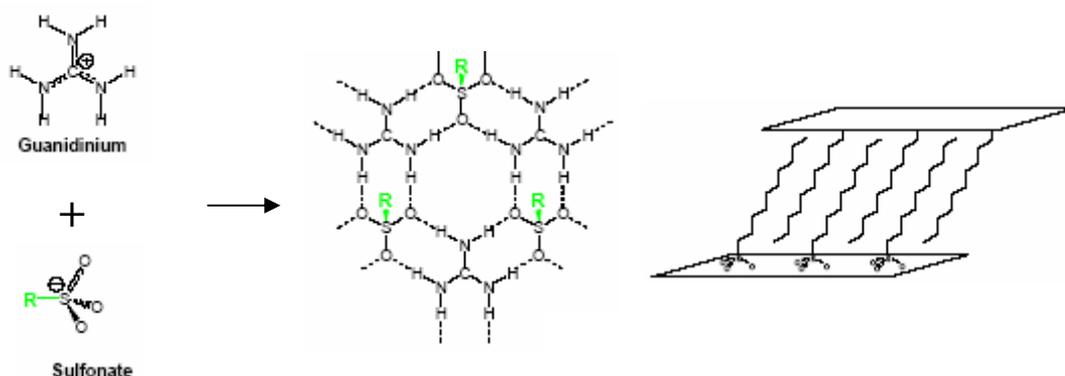


Figure 37: Auto-assemblage par interaction ionique des sulfonates de guanidium [172-173].

### Cristaux liquides supramoléculaires

En combinant les approches supramoléculaire et cristal-liquide, il est possible d'obtenir des édifices auto-assemblés cristal-liquides (cf. Figure 38) [161,174-175] dont les organisations structurales peuvent être expliquées selon:

- les interactions intermoléculaires spécifiques mises en jeu (par liaisons H, interactions ioniques, de Van Der Waals,  $\pi$ ),
- la nano-ségrégation entre les éléments constitutifs (comme dans le cas des copolymères diblocs ou des molécules amphipathiques),
- la forme des motifs et des supramolécules (gène stérique, 'tetris' moléculaire).

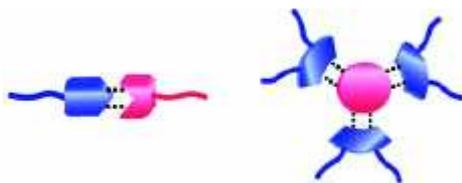


Figure 38: Exemple d'édifices supramoléculaires mésogènes.

Une des spécificités des cristaux liquides supramoléculaires est le caractère dynamique de la structure [176] puisque les interactions faibles présentent une certaine souplesse dynamique et structurale. Une telle souplesse peut ainsi permettre à ces édifices supramoléculaires d'avoir la faculté de se restructurer après déformation voire rupture.

De plus l'avantage des cristaux liquides obtenus par auto-assemblage est de pouvoir générer des structures complexes à partir de différentes petites entités moléculaires. Une grande variété de mésogènes peut ainsi être obtenue par combinaison d'un petit nombre de composants, généralement obtenus lors d'auto-assemblage par liaison H ou par interaction ionique.

Ainsi la complexation 2:1 par liaison H entre deux composés non-mésogènes comme l'acide 4-méthoxybenzoïque et la 4,4'-bipyridine mène à un édifice supramoléculaire mésogène présentant une phase nématique entre 153°C et 163°C [177-178]. En remplaçant l'acide méthoxybenzoïque par un autre acide carboxylique, fonctionnalisé à son extrémité par un groupement 3,4,5-trialkoxybenzène (cf. Figure 39), on obtient alors un complexe présentant une phase colonnaire stable jusque 98°C [179].

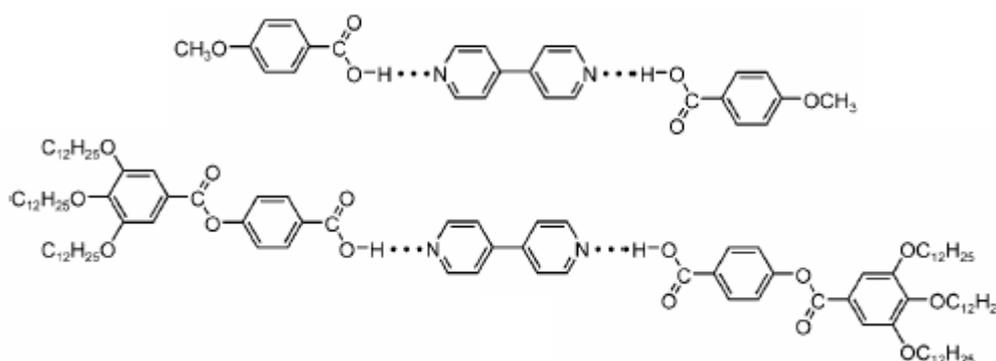


Figure 39: Supramolécules mésogènes à base d'un cœur de 4,4'-bipyridine [177-179].

Dans le cas des auto-assemblages par interactions ioniques, on peut citer le cas remarquable des complexes 1:3 de tri(2-aminoéthyl)amine et d'acides 3,4,5-trialkoxybenzoïques contenant des chaînes alcanes de 5 à 16 carbones (cf. Figure 40). Les supramolécules de symétrie  $C_3$  obtenues s'auto-assemblent alors en des superstructures colonnaires hexagonales aux propriétés cristal-liquide ajustables selon la longueur de la chaîne aliphatique [180]. A basse température le système est figé dans un état cristallin, puis lors d'un chauffage on obtient successivement la mésophase colonnaire puis le liquide isotrope (cf Figure 41a-b). Comme dans le cas des savons ioniques, la température de transition mésophase/liquide isotrope

dépend peu de la longueur de la chaîne alcane alors que celle-ci influence plus fortement la transition entre le cristal et la mésophase (cf. Figure 41c).

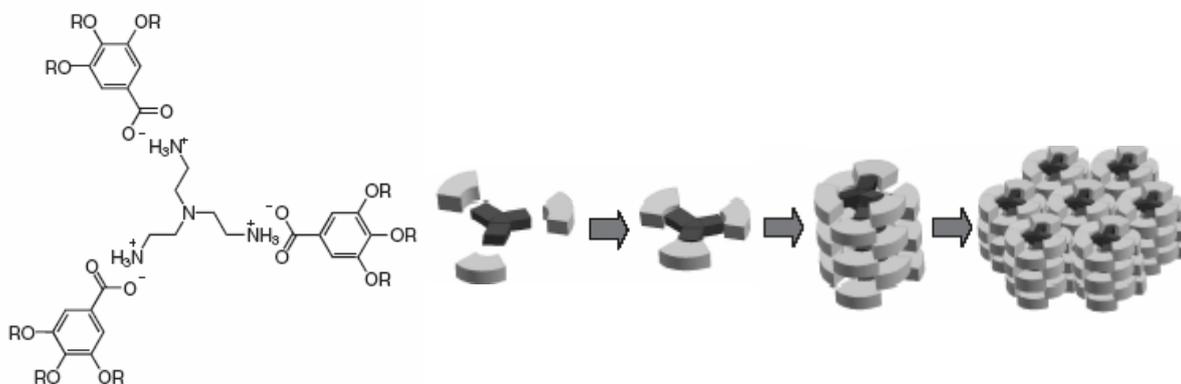


Figure 40: Mésophases colonnaires obtenues par auto-assemblage par interaction ionique entre la tri(2-aminoéthyl)amine et des acides 3,4,5 trialkoxybenzoïques [180].

Enfin, un autre trait caractéristique des cristaux liquides ioniques est l'énergie mise en jeu lors des transitions. En effet, dans les cristaux liquides non ioniques, la transition mésophase/cristal est généralement plus énergétique que celle entre le liquide isotrope et la mésophase. Ceci s'explique par le fait que la cristallisation (des chaînes alcanes notamment) est très exothermique alors que les variations structurales entre la mésophase et le liquide isotrope sont faibles (la rupture des interactions de Van Der Waals requiert peu d'énergie). Cependant, dans le cas des cristaux liquides ioniques, la transition mésophase/liquide isotrope s'accompagne généralement de la rupture de certaines interactions ioniques qui peuvent alors être très énergétiques. Aussi dans le cas présent, l'énergie mise en jeu lors de la transition entre la mésophase colonnaire et l'état isotrope peut être 4 à 5 fois supérieure à celle nécessaire à la transition entre le cristal et la mésophase.

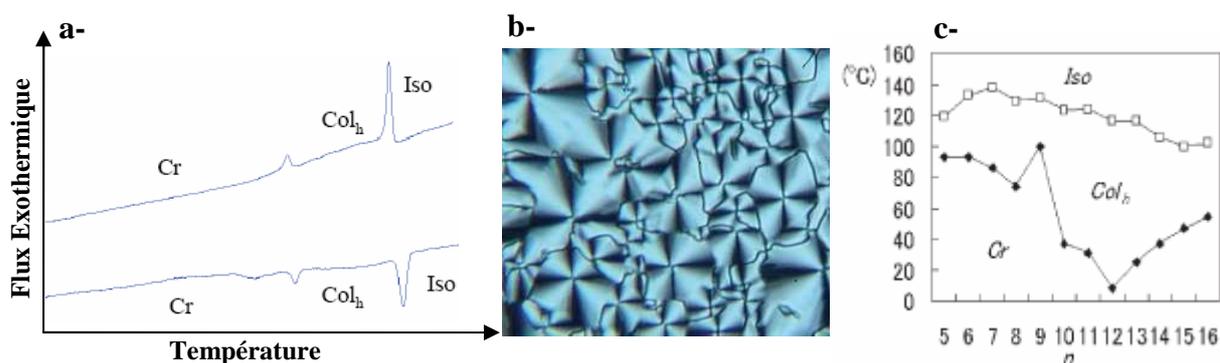
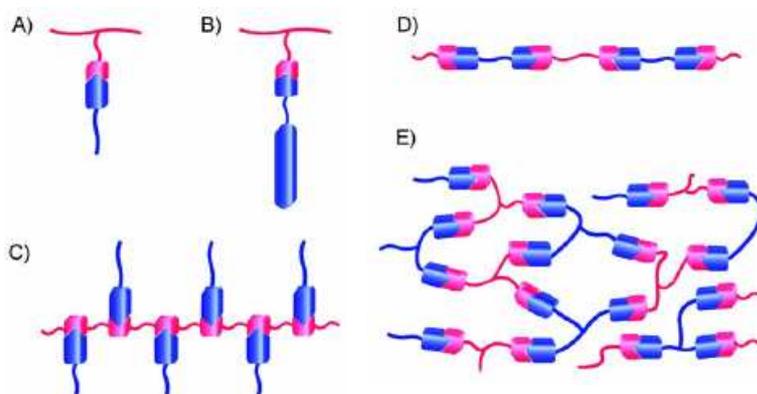


Figure 41: a- Thermogrammes DSC réalisés à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur le composé dont chaîne aliphatique compte 5 carbones, b- Texture obtenue par Microscopie optique polarisée (MOP) pour ce composé dans la mésophase colonnaire (X200), c- Diagramme de phase selon le nombre de carbone de la chaîne alkoxy [180].

### Polymères Cristaux liquides auto-assemblés par interactions ioniques

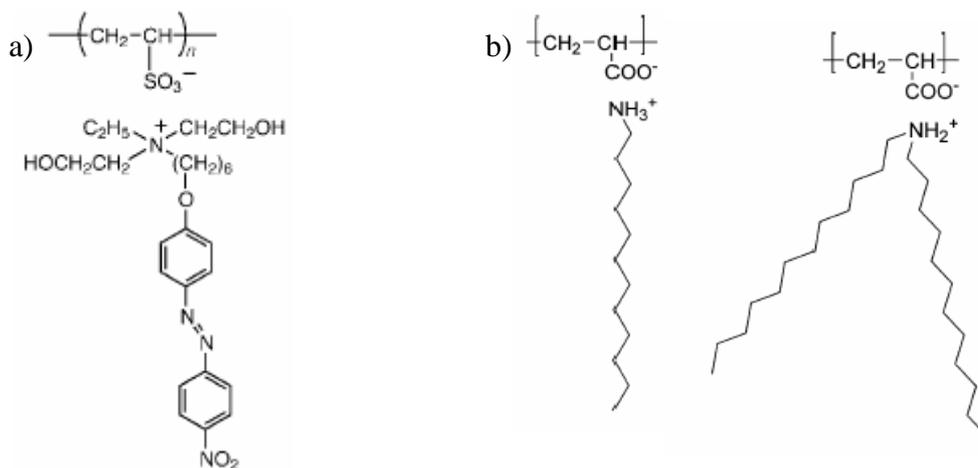
Tout comme on peut obtenir des supramolécules cristal-liquides par auto-assemblage par interactions ioniques, par liaison H ou la complexation, on peut également utiliser ces facultés d'auto-assemblage pour former des polymères. Comme dans le cas des polymères cristaux liquides obtenus par liaison covalente, les groupement mésogènes peuvent alors se trouver assemblés sur la chaîne principale ou en groupement latéral (cf. Figure 42) [161].

Dans le cas qui nous intéresse des polymères cristaux liquides dont les substituants latéraux sont liés par interactions ioniques, les études portent principalement sur des architectures macromoléculaires dont la chaîne principale est flexible [181].



**Figure 42: Exemples d'obtention de polymères cristaux liquides auto-assemblés: (A-C) mésogènes sur les chaînes latérales, (D-E) mésogènes sur la chaîne principale [161].**

Un des premiers exemples de polymère cristal liquide auto-assemblé par interactions non-covalentes fut introduit par Ujiie et Imura en 1992 [182]. Ces auteurs ont étudié le complexe formé entre un poly(vinyle sulfonate) et un ammonium quaternaire contenant un groupement mésogène de type nitroazobenzène (cf. Figure 43a). Ils observèrent la formation d'une phase smectique A formée de bicouches partiellement interdigitées ayant une forte tendance à l'alignement homéotrope entre deux surfaces de verre. Contrairement aux sels d'ammonium quaternaire contenant un groupement pendant mésogène qui s'organisent généralement en des phases smectiques très ordonnées, le polymère cristal liquide auto-assemblé par interaction ionique présente une phase désordonnée Smectique A [183]. De même, les complexes obtenus à partir de différents squelettes anioniques ou cationiques en interaction avec un contre-ion, présentent généralement des phases smectiques désordonnées.



**Figure 43: Exemples de polymères cristaux liquides obtenus par autoassemblage ionique : a-complexe étudié par Ujiie [182] b- complexes entre le poly(acrylate) et ammonium d'alcane et dialcane [184-185].**

Dans le cas des chaînes latérales alcanes on peut citer par exemple les poly(acrylate)s en interaction ionique avec des alcanes et dialcane ammonium obtenus en neutralisant les fonctions COOH du polymère par une amine primaire ou secondaire (cf. Figure 43b) : les complexes contenant un alcane à 12 ou 14 carbones, ou le dialcane de 12 carbones forme une phase smectique A jusqu'à dégradation du composé alors que les alcanes à 16 et 18 carbones ainsi que le dialcane à 18 carbones forment une phase Smectique B ou cristal E à basse température puis une phase Smectique A [184-186]. Comme pour les polymère cristaux liquides, ces composés illustrent bien le fait que deux entités non cristal liquides en interaction ionique peuvent former un édifice supramoléculaires mésogène.

Parmi les polymères  $\pi$ -conjugués, Wernet *et al.* ont observés, sur des polypyrrole dopés par des *n*-alkylsulfates et *n*-alkylsulfonates, une structure en bicouche, pour des chaînes alcanes entre 4 et 16 carbones [187]. La longueur de cohérence correspond seulement à quelques couches. La conductivité est comprise entre 1 et 160 S.cm<sup>-1</sup> et varie peu avec la température (dépendance en T<sup>-1/4</sup> entre 10K et 300K).

Dans le cas des PANI dopées, plusieurs supramacromolécules présentent une structure lamellaire ou hexagonale par auto-assemblage par interactions ioniques avec un dopant amphiphile [40-42,146-148]. Ces structures ne sont pas purement cristallines car les pics de diffraction des rayons X sont larges et s'apparentent donc plus à une structure de type cristal-liquide. Les signatures d'un comportement de type cristal-liquide lyotrope ont été mises en évidence par dopage de la PANI avec l'acide (+)/(-)camphre-10-sulfonique (CSA) et l'acide *n*-dodecylbenzènesulfonique (DBSA) [188-191,33], mais aucune donnée de la littérature ne fait état d'un comportement thermotrope. Parmi les oligomères d'aniline, on peut cependant mentionner les travaux récents réalisés par Whei *et al.* [148] qui mettent en évidence, sur la tétra(aniline) dopée par le di(undecenyl)phosphate, une corrélation, quand la température augmente, entre la diminution de la conductivité et la diminution de l'intensité du pic lamellaire mesuré par diffraction des rayons X, associée à une perte de biréfringence (cf. Figure 44).

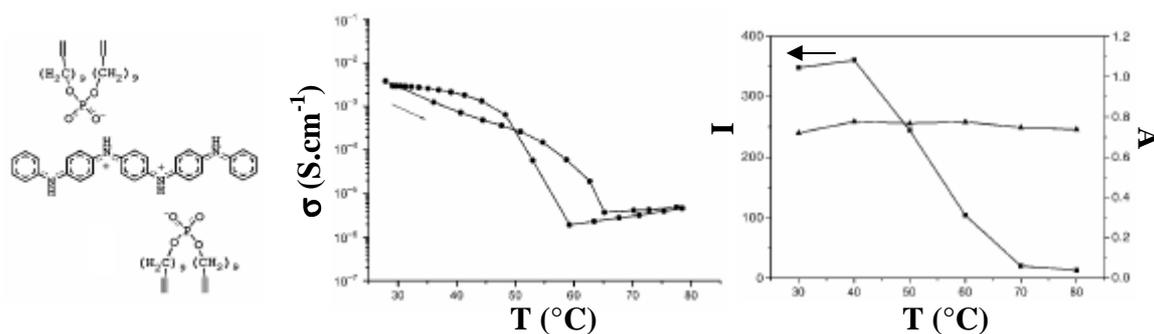


Figure 44: Tétr(a)aniline (TANI) dopée par le di(undecenyl)phosphate [148].

Ce dernier exemple illustre la corrélation entre l'organisation structurale du matériau et la conductivité électronique. Aussi allons-nous dans la dernière partie de cette étude bibliographique nous pencher sur les caractéristiques multiéchelles du transport électronique dans les polymères conducteurs.

## C. Transport électronique à différentes échelles

Les propriétés électroniques macroscopiques des polymères conducteurs à l'état dopé sont influencées par des facteurs de diverses origines et intervenant à différentes échelles, qui se révèlent parfois difficiles à identifier et à contrôler. A l'échelle moléculaire, c'est majoritairement la nature chimique, la régularité structurale de la chaîne et le degré d'oxydation induit pas le dopage qui sont mis en jeu. A plus grande échelle, le transport électronique est influencé par l'organisation structurale et dynamique des supramolécules. Le transport électronique est donc gouverné par des lois différentes selon l'échelle de distance et de temps à laquelle on l'étudie expérimentalement.

### 1. Echelle moléculaire: transport intra-chaîne

A l'échelle moléculaire, le transport électronique se fait principalement le long de la chaîne  $\pi$ -conjuguée. Le transport électronique est donc influencé par la nature chimique de la chaîne de PANI (la régularité des enchainements) et sa conformation [192]. Cette dernière dépend alors de la nature du squelette  $\pi$ -conjugué bien sûr, mais également de la nature du dopant et éventuellement du solvant résiduel à la mise en forme (notamment de *m*-crésol) qui vont définir la géométrie et la dynamique locale. La modélisation des propriétés électroniques, basée sur la structure chimique (par des méthodes de chimie quantique *ab initio* principalement de type Hartree Fock, ou à partir de la Théorie de Fonctionnelle-Densité DFT

[193]), doit donc tenir compte des différents isomères de position pour et des différentes conformations.

Pour décrire la structure locale de la chaîne de PANI, les modélisations se basent sur des oligomères qui servent de composés modèles. En effet, des études semi-empiriques ont montré une faible évolution des propriétés électroniques et optiques quand la taille de la chaîne augmente [194-195]. D'un point de vue expérimental, des oligo(aniline)s contenant 7 à 24 cycles ont été synthétisées et il apparaît que les spectres d'absorption des formes neutres (non dopées) dans le DMF ne changent pas avec la taille de l'oligomère [196]. Cette invariance avec la taille de l'oligomère s'expliquerait par la faible délocalisation des orbitales  $\pi$  à cause de la présence des atomes d'azote le long de la chaîne et d'angles de torsion importants entre les cycles benzéniques induits par des effets stériques [194]. Les études semi-empiriques sur des tétramères et octamères d'aniline terminés par un groupement phényle, (toujours à l'état non dopé), montrent également que l'ajout d'un solvant polaire diminuerait les interactions stériques et rendrait ces oligomères plus flexibles [195]. Les auteurs proposent également les diagrammes d'énergie des oligomères en fonction de l'angle de torsion des benzènes dans les 3 états d'oxydation. Des études théoriques sur le trimère et le pentamère à différents états d'oxydation, mais non dopés, [197] montrent par optimisation de la géométrie du pentamère que l'état Émeraude du polymère peut être traité de façon générale comme composé d'unités Pernigraniline et Leucoéméraude interconnectées.

Cependant la modélisation à l'état dopé se révèle ensuite plus complexe du fait de l'interaction ionique et du grand nombre de configurations et conformations possibles. En ne tenant compte que du désordre positionnel et en faisant abstraction des torsions entre les cycles et des variations de longueur de liaisons, Vignolo *et al.* [11] ont calculé la structure de PANI dans les 3 états d'oxydation non dopés puis du sel d'émeraude, dans les configurations polaronique et bipolaronique. Les auteurs décrivent les électrons  $\pi$  de la chaîne de PANI au moyen d'un Hamiltonien effectif unidimensionnel de 'Tight Binding' (Liaisons Fortes). La méthode de dynamique moléculaire utilisée, basée sur un hamiltonien de type 'Tight Binding' est très utile pour étudier la structure dynamique et les propriétés électroniques des systèmes covalents. En effet, cette méthode introduit les calculs de structure électronique dans la dynamique moléculaire au moyen d'un hamiltonien empirique qui permet de faire le lien entre la dynamique moléculaire déterminée par des calculs *ab initio* et les simulations utilisant des potentiels empiriques classiques. Les calculs mènent pour le sel d'émeraude à une structure électronique où la HOMO découle des orbitales de l'atome d'azote dans les sites amines et des carbones benzoïques et la LUMO des orbitales de l'azote imines et des carbones quinoïques. Ces auteurs montrent également que le désordre (répartition plus ou moins aléatoire des unités benzènes diamines et quinones diimines dans le cas de réseaux polaroniques et bipolaroniques) se marque par une fragmentation du spectre électronique, un élargissement de la densité des états électroniques et la présence d'états énergétiques dans des zones interdites dans le cas d'un système ordonné.

Toujours en utilisant un modèle de 'Tight Binding' pour décrire les propriétés électroniques de la chaîne polymère, Hey *et al.* [198] ont étudié la conductance de chaîne unidimensionnelle de PANI en fonction de la température. Ces auteurs considèrent la chaîne comme un réseau polaronique unidimensionnel parfait [199]. Quand la température diminue des paires polaroniques se créent correspondant à des défauts dans la structure. Quand la température

diminue encore ces paires polaroniques peuvent se recombinaison en bipolarons [200]. En introduisant un temps de vie  $\tau$  pour caractériser les processus dissipatifs dus aux défauts, les auteurs montrent que les défauts polaroniques puis bipolaroniques augmentent la rétrodiffusion des électrons et diminuent ainsi la probabilité de transmission électronique à travers la chaîne de PANI [201].

## 2. Transport inter-chaîne et passage à l'échelle méso/macrosopique

Au-delà de la chaîne unique, Zupiroli *et al.* [28] ont montré que le transport électronique était également gouverné par une composante inter-chaîne dans la mesure où les électrons peuvent passer par saut (hopping) d'une chaîne à l'autre, ce passage s'effectuant d'autant mieux que les chaînes sont proches et bien ordonnées. Le modèle développé met alors en évidence la coexistence dans le matériau de deux types de zones non-équivalentes d'un point de vue de la structure: des zones fortement dopées qui sont interprétées comme des amas polaroniques (grains conducteurs) et d'autres moins dopées moins conductrices. Le contre-ion (dopant) agirait comme un potentiel attractif sur le porteur de charge et stabiliserait les nouvelles espèces polaroniques transverses. De plus, il agirait comme un pont facilitant l'effet tunnel entre les chaînes polymères voisines et par conséquent améliorerait grandement la délocalisation des porteurs de charge dans l'amas. La présence de ces deux types de zones, l'une fortement conductrice de type métallique et l'autre moins conductrice aux propriétés semi-conductrices, a également été mise en évidence par microscopie à effet tunnel sur des films de PANI[HCl] [201]. D'autre part, Laridjani *et al.* [149] ont montré que la PANI était composée de zones amorphes et cristallines qui présentaient le même ordre local mais dans lesquelles la longueur de corrélation entre les chaînes variait (longueur de cohérence). La diminution de cette longueur de corrélation dans les zones amorphes peut alors s'expliquer par un fort désordre conformationnel. En tenant compte de la nature semi-cristalline des PANI dopées, les amas polaroniques décrits par Zupiroli *et al.* peuvent alors être interprétés comme des zones bien ordonnées (cristallines) et les zones moins conductrices comme des zones amorphes. D'où une amélioration du transport électronique dans les zones cristallines par rapport à des zones moins ordonnées ou amorphes.

On pourrait alors s'attendre à ce que la conductivité augmente avec le taux de cristallinité des films de PANI dopée, ce qui peut être expérimentalement observé [36]. Cependant, il apparaît également que les films présentant la plus forte cristallinité ne sont pas forcément les films les plus conducteurs [202-203]. C'est donc que d'autres paramètres gouvernent le transport électronique, comme par exemple la taille et la forme des cristallites, la nature de leur dispersion, la nature de la phase amorphe ou de l'interface entre les 2 types de zones... En effet, différents modèles sont développés pour rendre compte des propriétés de transport électronique dans le système à l'échelle méso- puis macrosopique (cf. Chapitre V-2).

Les études expérimentales de Fedorko *et al.* [204] suggèrent que ce sont les zones amorphes qui limitent le transport électronique. En effet, ces auteurs montrent que la transition métal-insolant peut être induite dans PANI[CSA] par l'ajout de plastifiant. Ces plastifiants étant exclus des zones cristallines, c'est donc la modification de la structure de la zone amorphe qui est responsable de la transition observée. Les plastifiants ayant la particularité d'ajouter de la mobilité dans les matériaux polymères, leur incorporation dans les zones amorphes

permettrait la suppression des torsions sur la chaîne lors de la mise en forme. Cette réduction du désordre augmenterait alors la longueur de délocalisation intra-chaîne et améliorerait la conductivité en permettant un meilleur couplage entre "grains" métalliques par effet tunnel. Les efforts de structuration pourraient donc se tourner vers une amélioration de l'ordre dans les zones amorphes.

D'autre part, pour évaluer l'importance des zones amorphes et cristallines sur le transport du matériau dans son ensemble, on peut citer la modélisation réalisée par Johansson *et al.* [205]. Les auteurs étudient l'influence du désordre sur le transport inter-chaîne dans les systèmes  $\pi$ -conjugués désordonnés. Ils différencient les zones amorphes désordonnées des zones cristallines ordonnées par la valeur du coefficient de couplage inter-chaîne. Ils considèrent alors 8 chaînes alignées parallèlement. Un champ électrique est ensuite appliqué perpendiculairement à l'axe des chaînes pour observer le transport inter-chaîne. Entre les 4 premières chaînes le couplage inter-chaîne est fort entre les 4 suivantes le couplage inter-chaîne est faible. En absence de différence de potentiel, ils observent que les charges se trouvent délocalisées sur plusieurs chaînes dans les zones de fort couplage : la diffusion à travers les zones de faible couplage inter-chaîne n'est pas possible. Si le champ appliqué n'est pas assez fort, la charge reste alors bloquée en bordure de zone ordonnée. Si le champ appliqué est suffisamment fort, les électrons peuvent traverser les zones amorphes par effet tunnel. Le temps moyen de résidence de la charge dans les zones désordonnées est alors négligeable devant le temps passé dans les zones ordonnées.

Selon cette analyse pour deux systèmes ayant un même taux de cristallinité, celui constitué de gros cristallites peu nombreux serait donc plus conducteur que celui composé d'un grand nombre de petits cristallites. Il paraît donc également important de limiter les interfaces entre les deux types de zones.

Enfin les études expérimentales sur les PANI plastdopées [40,42] ont montré une corrélation nette entre la dynamique moléculaire et les propriétés de transport électronique. En effet, la température de transition vitreuse correspond à la température en-deçà de laquelle le transport dans les films de PANI plastdopée est gouverné des processus de type hopping, et au-delà de laquelle la conduction est de type métallique. Le transport électronique est donc également affecté par la mobilité des dopants. Un équilibre serait donc à trouver entre un ordre structural et une certaine dynamique pour obtenir des matériaux de forte conductivité.

## Références

- [1] J.C. Dubois, P. Michel, **Polymères conducteurs**, *Techniques de l'ingénieur, Traité d'électronique*, E1860, 1, (1993).
- [2] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, **Transport in Proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions and phenomenology**, *Chem. Rev.*, **104**, 4637, (2004).
- [3] A.J. Attias, **Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques**, *Techniques de l'ingénieur*, E 1862, (2002).
- [4] A. Pron, P. Rannou, **Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors**, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 135, (2002).
- [5] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, **Electron-Spin-Resonance Study Of Electrochemical Doping In The Conducting Polymer Polypyrrole**, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 118, (1985).
- [6] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J.M. Pernaut, E. Genies, **Polarons, Bipolarons And Charge Interactions In Polypyrrole – Physical And Electrochemical Approaches**, *Synth. Met.*, **15**, 59, (1986).
- [7] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre II, p40, (2004).
- [8] P. Rannou, **Poly(aniline) : Synthèse, mise en œuvre et vieillissement**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, chapitre I p26, (1998).
- [9] A. L. Cholli, M. Thiyagarajan, J. Kumar, V.S. Parmar, **Biocatalytic approaches for synthesis of conducting polyaniline nanoparticles**, *Pure Appl. Chem.*, **77**, 339, (2005).
- [10] X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, **Efficient Synthesis of Well-Defined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination**, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7606, (2000).
- [11] P. Vignolo, R. Farchioni, and G. Grosso, **Tight-Binding Effective Hamiltonians for the Electronic States of Polyaniline Chains**, *Phys. Stat. Sol.*, **223**, 853, (2001).
- [12] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, **Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films**, *Synth. Met.*, **32**, 263, (1989).
- [13] R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, **Spectroscopy and defect states in polyaniline**, *Phys. Rev. B*, **41**, 5202, (1990).

- [14] Y. Cao, **Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms**, *Synth. Met.*, **35**, 319, (1990).
- [15] M. Scully, M.C. Petty, A.P. Monkman, **Optical properties of polyaniline thin films**, *Synth. Met.*, **55**, 183, (1993).
- [16] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, A. Bedel, J.L. Oddou, C. Jeandey, and A. Pron, **Lewis Acid Doped Polyaniline. Part II: Spectroscopic Studies of Emeraldine Base and Emeraldine Hydrochloride Complexation with FeCl<sub>3</sub>**, *Chem. Mater.*, **12**, 744, (2000).
- [17] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.W. Sobczak, **Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization**, *Chem. Mater.*, **11**, 552, (1999).
- [18] D. Chaudhuri, A. Kumar, I. Rudra, D. D. Sarma, **Synthesis and Spectroscopic Characterization of Highly Conducting BF<sub>3</sub>-Doped Polyaniline**, *Adv. Mater.*, **13**, 1548, (2001).
- [19] O.P. Dimitriev, **Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology**, *Synth. Met.*, **142**, 299, (2004)
- [20] K. Bienkowski, **Polyaniline and its derivatives doped with lewis acids -synthesis and spectroscopic properties**, *Thèse en co-tutelle entre Warsaw University of Technology et Joseph Fourier University-Grenoble I*, (2006).
- [21] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, **'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime**, *Synth. Met.*, **13**, 193, (1986).
- [22] F. Genoud, C. Ménardo, M. Nechtschein, J. P. Travers, P. Hany, *Springer Series in Solid States*, Eds. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Springer-Verlag, Heidelberg, **76**, 244, (1987).
- [23] M. Dioromedof, F. Hautier-Cristofini, R. De Surville, M. Jozefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, **68**, 1005, (1971).
- [24] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, **Polyaniline-interconversion of metallic and insulating forms**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173, (1985).
- [25] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, F. Genoud and J.P. Travers, **New insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques**, *Synth. Met.*, **152**, 193, (2005).
- [26] R. Payerne, **Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre IV, p113, (2004).

- [27] M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H.H.S. Javadi, A.J. Epstein, J.P. Pouget, X. Tang, A.G. MacDiarmid, **Multiple lattice phases and polaron-lattice-spinless-defect competition in polyaniline**, *Phys. Rev. B*, **39**, 12958, (1989).
- [28] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, **Hopping in disordered conducting polymers**, *Phys. Rev. B*, **50**, 5196, (1994).
- [29] R. Farchioni, P. Vignolo, G. Grosso, **Transport properties of emeraldine salts: the nature of the metallic state**, *Phys. Rev. B*, **60**, 15705, (1999).
- [30] G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, G. Schiavon, **Synthesis and Characterization of Polyaniline Derivatives: Poly(2-alkoxyanilines) and Poly(2,5-dialkoxyanilines)**, *Chem. Mater.*, **7**, 33, (1995).
- [31] M. Geniès, P. Noel, **Synthesis and polymerization of *o*-hexylaniline : Characterization of the corresponding polyaniline**, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 89, (1991).
- [32] J.W. Chevalier, J.Y. Bergeron, L.H. Dao, **Synthesis, characterization, and properties of poly(N-alkylanilines)**, *Macromolecules*, **25**, 3325, (1992).
- [33] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, **Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers**, *Synth. Met.*, **48**, 91, (1992).
- [34] O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi, **On The Molecular Recognition and Associations Between Electrically Conducting Polyaniline and Solvents**, *J. Chem. Phys*, **103**, 9855, (1995).
- [35] O.T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm, **Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking**, *Synth. Met.* **84**, 55 (1997).
- [36] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., **Metallic transport in polyaniline**, *Nature*, **441**, 65, (2006).
- [37] P.N. Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abell, A.P. Monkman, **A new acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics**, *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 8293, (1998).
- [38] S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, **Inherently Electrically Conductive FibersWet Spun from a Sulfonic Acid Doped Polyaniline Solution**, *Adv. Mater.* **10**, 1351, (1998).

- [39] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, M. Bée, A. Pron, **Doping-induced Stretchability of metallic poly(aniline)**, *Synth. Met.*, **135**, 323, (2003).
- [40] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.P. Travers, A. Pron, **Low T<sub>g</sub>, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties**, *Chem. Mater.*, **15**, 1587, (2003).
- [41] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p85, (2002).
- [42] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline**, *Chem. Mater.*, **13**, 4032, (2001).
- [43] P. Rannou, B. Dufour, J.P. Travers, and A. Pron, D. Djurado, H. Janeczek and D. Sek, **Temperature-Induced Transitions in Doped Polyaniline: Correlation between Glass Transition, Thermochromism and Electrical Transport**, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10553 (2002).
- [44] T.E. Olinga, J. Fraysse, J.P. Travers, A. Dufresne, A. Pron, **Highly conducting and solution processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups**, *Macromolecules*, **33**, 2107, (2000).
- [45] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, (2004).
- [46] R.K. Paul, C.K.S. Pillai, **Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acids dopants and its thermoplastic blends**, *Synth. Met.*, **114**, 27, (2000).
- [47] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, J. Niziol, A. Pron, W. Luzny, **Esters of 5-sulfo-*i*-phthalic acid as new dopants improving solution processibility of polyaniline: spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer**, *Synth. Met.*, **114**, 125, (2000).
- [48] A. Pron, W. Luzny, J. Laska, **Thermally processable polyaniline protonated with diphenylphosphate: preparation and structural aspects**, *Synth. Met.*, **80**, 191, (1996).
- [49] A. Pron, J. Laska, J.E. Osterholm, P. Smith, **Processable conducting polymers obtained via protonation of polyaniline with phosphoric acids diester**, *Polymer*, **34**, 4230, (1993).
- [50] Z. Wei, T. Laitinen, B. Smarsly, O. Ikkala, C.F.J. Faul, **Self-Assembly and Electrical Conductivity Transitions in Conjugated Oligoaniline-Surfactant Complexes**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 751, (2005).

- [51] Y.H. Geng, Z.C. Sun, J. Li, X.B. Jing, X.H. Wang, F.S. Wang, **Water soluble polyaniline and its blend films prepared by aqueous solution casting**, *Polymer*, **40**, 5723, (1999).
- [52] J. Yue, A.J. Epstein, **Synthesis of Self-Doped Conducting Polyaniline**, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2800, (1990).
- [53] X.L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, **Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline**, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545, (1996).
- [54] H.S.O. Chan, P.K.H. Ho, S.C. Ng, B.T.G. Tan, K.L. Tan, **A New Water-Soluble, Self-Doping Conducting Polyaniline from Poly(o-aminobenzylphosphonic acid) and Its Sodium Salts: Synthesis and Characterization**, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8517, (1995).
- [55] B.A. Deore, I. Yu, M.S. Freund, **A Switchable Self-Doped Polyaniline : Interconversion between Self-Doped and Non-Self-Doped Forms**, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 52, (2004).
- [56] A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein, **The concept of secondary doping as applied to polyaniline**, *Synth. Met.*, **65**, 103, (1994).
- [57] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, **Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols**, *Macromolecules*, **31**, 3007, (1998).
- [58] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, **Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating**, *Synth. Met.*, **146**, 127, (2004).
- [59] J.M. Verilhac, G. LeBlevenec, D. Djurado, F. Rieutord, M. Chouiki, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene)**, *Synth. Met.*, **156**, 815, (2006).
- [60] T.G. Bäcklund, H. G.O. Sandberg, R. Osterbacka, H. Stubb, T. Mäkelä, S. Jussila, **Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials**, *Synth. Met.*, **148**, 87, (2005).
- [61] S. Pienimaa, R. Ronkka, **Towards Printed Products**, *Printed Electronics Europe 2005*, Cambridge, UK, April 19-20, 2005.
- [62] T. Remonen, **Organic Electronics: From Basic Research to Production**, *Printed Electronics*, September 14-15, 2004.
- [63] B.J de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, **Inkjet Printing of Polymers : State of the Art and Future Developments**, *Adv. Mater.*, **16**, 203, (2004).

- [64] G.B. Blanchet, Y.L. Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher, **Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics**, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 463, (2003).
- [65] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, **Electrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: Injection enhancement in organic transistors**, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 113501, (2005).
- [66] S. R. Forrest, **The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic**, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [67] M. Angelopoulos, **Conducting polymers in microelectronics**, *IBM J. Res. & Dev.*, **45**, 57, (2001).
- [68] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, **Plastic electronics devices: From materials design to device applications**, *Bell Labs Tech. J.*, **10**, 87, (2005).
- [69] N. S. Sariciftci, **Plastic photovoltaic devices**, *Materials Today*, **7**, 36, (2004).
- [70] R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, **Plastic Solar Cells Based on Fluorenone-Containing Oligomers and Regioregular Alternate Copolymers**, *Adv. Funct. Mat.*, **15**, 1547, (2005).
- [71] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, Z. Bao, **Organic thin film transistors**, *Materials Today*, **7**, 20, (2004).
- [72] H. Sirringhaus, **Device Physics of Solution Processed Organic Field-Effect Transistors**, *Adv. Mater.*, **17**, 2411, (2005).
- [73] P. Destruel, P. Jolinat, **Diodes électroluminescentes organiques (OLED)**, *Techniques de l'ingénieur*, **IN25**, (2005).
- [74] J. Cornil, D. Beljonne, R. Lazzaroni, **Écrans d'affichage enroulables**, *Techniques de l'ingénieur*, **IN22**, (2005).
- [75] M. D. McGehee, A. J. Heeger, **Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers**, *Adv. Mater.*, **12**, 1655, (2000).
- [76] I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, **Polymer Lasers: Recent advances**, *Materials Today*, **7**, 28, (2004).
- [77] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, **Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells**, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 5374, (2001).

- [78] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Siringhaus, **Inkjet Printing of Functional Materials -Inkjet Printing of Polymer: Thin-Film Transistor Circuits**, *MRS Bull.*, **28**, (2003).
- [79] L. Akcelrud, **Electroluminescent polymers**, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 875, (2003).
- [80] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, **Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode**, *Synth. Met.*, **102**, 973, (1999).
- [81] En Europe deux comangnies développent et commercialisent des produits à base de PANI: PANIPLAST ([www.paniplast.com](http://www.paniplast.com)) et PANIPOL ([www.panipol.com](http://www.panipol.com)).
- [82] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, **Application of conducting polymers to biosensors**, *Biosensors & Bioelectronics*, **17**, 345, (2002).
- [83] D. Beljonne, J. Cornil, **Senseurs chimiques et biologiques basés sur des polymères conjugués**, *Techniques de l'ingénieur*, RE69, 9, (2006).
- [84] A.A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds, **Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices**, *Chem. Mater.*, **16**, 4401, (2004).
- [85] C.M. Lampert, **Chromogenic smart materials**, *Materials Today*, **7(3)**, 28, (2004).
- [86] E.M. Genies, P. Hany, C. Santier, **A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate-LiClO<sub>4</sub>/Li-Al**, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 751, (1988).
- [87] F. Cheng, T. Wei, L. Chunsheng, C. Jun, L. Huakun, S. Panwen, D. Shixue, **Conducting Poly(aniline) Nanotubes and Nanofibers: Controlled Synthesis and Application in Lithium/Poly(aniline) Rechargeable Batteries**, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3082, (2006).
- [88] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, **Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices**, *Nature*, **408**, 541, (2000).
- [89] G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi, **Projecting the nanoworld: Concepts, results and perspectives of molecular electronics**, *J. Mater. Chem.*, **14**, 542, (2004).
- [90] S. Kirchmeyer, K. Reuter, **Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)**, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077, (2005).
- [91] B. Wessling, **Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)**, *Synth. Met.*, **93**, 143, (1998).
- [92] M.S. Cho, S.Y. Park and J.Y. Hwang, **Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles**, *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 15, (2004).

- [93] T. Taka, **EMI shielding measurements on poly(3-octyl thiophene) blends**, *Synth. Met.*, **41-43**, 1177, (1991).
- [94] J. Joo, A.J. Epstein, **Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers**, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2278, (1994).
- [95] S. K. Dhawan, N. Singh and D. Rodrigues, **Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites**, *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**, 105, (2003).
- [96] M. Angelopoulos, J.M. Shaw, M.A. Lecorre, M. Tissier, **Conducting Polyaniline: Removable SEM discharge layer**, *Microelec. Eng.*, **13**, 515, (1991).
- [97] D.W. DeBerry, **Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with an electroactive coating**, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022, (1985).
- [98] M. Kraljic, Z. Mandic, L. J. Duic, **Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings**, *Corros. Sci.*, **45**, 181, (2003).
- [99] S. de Souza, J.E. Pereira da Silva, S.I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, R.M. Torresi, **Polyaniline Based Acrylic Blends for Iron Corrosion Protection**, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, B27, (2001)
- [100] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, **Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline**, *Synth. Met.*, **71**, 2163, (1995).
- [101] B. Wessling, **Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes**, *Adv. Mater.*, **6**, 226, (1994).
- [102] T. Viswanathan, **Corrosion prevention of cold rolled steel using water dispersible lignosulfonic acid doped polyaniline**, *United States Patent 6972098*, (2001).
- [103] D. Huerta-Vilca, S.R. Moraes, A.J. Motheo, **Electrosynthesized polyaniline for the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3**. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 52, (2003).
- [104] J.M. Pernaut, J.R. Reynolds, **Use of Conducting Electroactive Polymers for Drug Delivery and Sensing of Bioactive Molecules. A Redox Chemistry Approach**, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4080, (2000).
- [105] M. Kendig, M. Hon, L. Warren, **'Smart' corrosion inhibiting coatings**, *Progress In Organic Coatings*, **47**, 183, (2003).
- [106] M. Kendig, M. Hon, **Environmentally triggered release of oxygen-reduction inhibitors from inherently conducting polymers**, *Corrosion*, **60**, 1024, (2004).
- [107] Des encres conductrices pour les billets de banque sont développées par la compagnie SICPA ([www.sicpa.com](http://www.sicpa.com)).

- [108] D.R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang, **Printed Organic and Molecular Electronics**, Kluwer Academic Publishers (Boston/Dordrecht/New York/London), Springer, (2004).
- [109] T. Mäkelä, S. Jussila, M. Vilkmann, H. Kosonen, R. Korhonen, **Roll to roll method for producing polyaniline patterns on paper**, *Synth. Met.*, **135**, 41, (2003).
- [110] A. Karwa, **Printing Studies with Conductive Inks and Exploration of New Conducting Polymer Compositions**, Master of Science in Materials Science and Engineering thesis, Center for Materials Science and Engineering, Rochester Institute of Technology, New York, March 2006.
- [111] N. Koch, A. Elschner, J. Schwartz, A. Kahn, **Organic molecular films on gold versus conducting polymer : influence of injection barrier height and morphology on current-voltage characteristics**, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2281, (2003).
- [112] G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw, **High-performance all-polymer integrated circuits**, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1487 (2000).
- [113] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, **High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits**, *Science*, **290**, 2123, (2000).
- [114] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, **High-Resolution Ink-Jet Printing of All-Polymer Transistor Circuits**, *MRS Bull.*, **26**, 539, (2001).
- [115] B. Chen, T. Cui, Y. Liu, K. Varshney, **All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology**, *Solid-state Electron.*, **47**, 841, (2003).
- [116] R.J. Mortimer, **Organic electrochromic materials**, *Electrochim. Acta*, **44**, 2971, (1999).
- [117] E. Kim, Y. Kim, **Layer-by-Layer Assembled Electrochromic Film Based on an Alkylsulfonated Polyaniline**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **447**, 173, (2006).
- [118] A.A. Argun, A. Cirpan, J.R. Reynolds, **The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices**, *Adv. Mater.*, **15**, 1338, (2003).
- [119] E. Pringsheim, E. Terpetschnig, O.S. Wolfbeis, **Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines**, *Anal. Chim. Acta*, **357**, 247, (1997).
- [120] E. Pringsheim, D. Zimin, O.S. Wolfbeis, **Fluorescent Beads Coated with Polyaniline: A Novel Nanomaterial for Optical Sensing of pH**, *Adv. Mater.*, **13**, 819, (2001).
- [121] T. Mäkelä, H. Kosonen, M. Vilkmann, S. Jussila, **Comparison between gravure, flexo and UV-lithography produced polyaniline patterns**, *TAGA MicroTech 2003*, 10-12 Novembre 2003.

- [122] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, **Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors**, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 314, (2003).
- [123] M. Nechtschein, C. Santier, J.P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, M. Ripert, **Water Effects In Polyaniline - NMR and Transport-Properties**, *Synth. Met.*, **18**, 311, (1987).
- [124] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, **The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol ) composite film**, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2363, (1997).
- [125] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, **Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors**, *Anal. Chim. Acta.*, **475**, 1, (2003).
- [126] Z.M. Tahir, E.C. Alocilja, D.L. Grooms, **Polyaniline synthesis and its biosensor application**, *Biosens Bioelectron.*, **20**, 1690, (2005).
- [127] E. Shoji, M.S. Freund, **Potentiometric Saccharide Detection Based On The Pka Changes Of Poly(Aniline Boronic Acid)**, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12486, (2002).
- [128] Y. Ma, N. Li, C. Yang, X. Yang, **One-Step Synthesis Of Water-Soluble Gold Nanoparticles/Polyaniline Composite And Its Application In Glucose Sensing**, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, **269**, 1, (2005).
- [129] B. Fabre, L. Taillebois, **Poly(Aniline Boronic Acid)-Based Conductimetric Sensor Of Dopamine**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **24**, 2982, (2003).
- [130] Joseph T. English, Bhavana A. Deore, Michael S. Freund, **Biogenic amine vapour detection using poly(anilineboronic acid) films**, *Sensors and Actuators B*, **115**, 666, (2006)
- [131] X. Guo, J.P. Small, J.E. Klare, Y. Wang, M.S. Purewal, I.W. Tam, B.H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O'Brien, J. Yan, R. Breslow, S.J. Wind, J. Hone, P. Kim, C. Nuckolls, **Covalently Bridging Gaps in Single-Walled Carbon Nanotubes with Conducting Molecules**, *Science*, **311**, 356 (2006).
- [132] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, **Block Copolymers-Designer Soft Materials**, *Physics Today*, **52**, 32 (1999).
- [133] D.G. Bucknall and H.L. Anderson, **Polymers Get Organized**, *Science*, **302**, 1904, (2003).
- [134] N.A. Platé, V.P. Shibaev, **Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals**, *Plenum Publishin Corp.*, (1987).
- [135] J. Roncali, **Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications**, *Chem. Rev.*, **92**, 711, (1992).

- [136] J. Roncali, **Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems**, *Chem. Rev.*, **97**, 173, (1997).
- [137] J.M. Lehn, **Cryptates - inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules**, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 871 (1978).
- [138] J.M. Lehn, **Cryptates: the chemistry of macropolycyclic inclusion complexes**, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49 (1978).
- [139] J.M. Lehn, **La chimie supramoléculaire : concepts et perspective**, *De Boeck Université*, (1997).
- [140] J.A.A.W. Elemans, A.E. Rowan, R.J.M. Nolte, **Mastering molecular matter. Supramolecular architectures by hierarchical self-assembly**, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2661 (2003).
- [141] C.F.J. Faul, M. Antonietti, **Ionic Self-Assembly: Facile Synthesis of Supramolecular Materials**, *Adv. Mater.*, **15**, 673, (2003).
- [142] J.M. Pollino, M. Weck, **Non-covalent side-chain polymers: design principles, functionalization strategies, and perspective**, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 193, (2005).
- [143] H. Offmeier, U.S. Schubert, **Combination of orthogonal supramolecular interactions in polymeric architectures**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2423, (2005).
- [144] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, **About Supramolecular Assemblies of  $\pi$ -Conjugated Systems**, *Chem. Rev.*, **105**, 1491, (2005).
- [145] S. Lecommandoux, H.-A. Klok, M. Sayar, S. I. Stupp, **Synthesis and Self-Organization of Rod-Dendron and Dendron-Rod-Dendron Molecules**, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **41**, 3501, (2003).
- [146] K. Levon, K. H. Ho, W.Y. Zheng, J. Laakso, T. Karna, T. Taka, J.E. Osterholm, **Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid without auxiliary solvents**, *Polymer*, **36**, 2733-2738, (1995).
- [147] M. Tiitu, N. Volk, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, **Cylindrical Self-Assembly and Flow Alignment of Comb-Shaped Supramolecules of Electrically Conducting Polyaniline**, *Macromolecules*, **37**, 7364, (2004).
- [148] Z. Wei, T. Laitinen, B. Smarsly, O. Ikkala, C. F. J. Faul, **Self-Assembly and Electrical Conductivity Transitions in Conjugated Oligoaniline-Surfactant Complexes**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 751, (2005).
- [149] M. Laridjani, J.P. Pouget, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, **Amorphography - the relationship between amorphous and crystalline order. 1. The structural origin of memory effects in polyaniline**, *Macromolecules*, **25**, 4106, (1992).

- [150] P.G. de Gennes, J. Prost, **The Physics of Liquid Crystals**, Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [151] K. Binnemans, **Ionic Liquid Crystals**, *Chem. Rev.*, **105**, 4148, (2005).
- [152] G. W. Gray, J. Goodby, **Smectic Liquid Crystals ; Textures and Structures**, Leonard Hill ; USA/Can : Heyden & Son Inc, Philadelphia, **1984**.
- [153] J. Simon, J.J. André, A. Skoulios, **Molecular materials .1. Generalities**, *Nouveau Journal de Chimie*, **10**, 295, (1986).
- [154] J. Doucet, A.M. Levelut, M. Lambert, **Polymorphism of the Mesomorphic Compound Terephthal-bis-Butylaniline (TBBA)**, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 301, (1974).
- [155] P. Oswald, P. Pieranski, **Nematic and Cholesteric Liquid Crystals – Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments**, Taylor & Fancis books, (2005).
- [156] C. Destrade, N.H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthête, A.M. Levelut, **Disc-like mesogens - a classification**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**, 111, (1981).
- [157] C. Destrade, M.C. Mondonbernaud, N.H. Tinh, **Mesomorphic polymorphism in some disc-like compounds**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 169, (1979).
- [158] J. van der Veen, W. H. de Jeu, A.H. Grobber, J. Boven, **Low melting liquid crystalline p,p'-di-n-alkylazoxy-and azo-benzenes**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17**, 291, (1972).
- [159] M. E. Neubert, L. J. Maurer, **Preparation and mesomorphic properties of homologous series of terephthal-bis-normal-alkylaniline**, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **43**, 313, (1977).
- [160] L. Richter, D. Demus, H. Sackmann, **Relations of isomorphism in liquid-crystalline phases .25. Liquid-crystalline phases in the homologous series of terephthalylidene-bis-[4-normal-alkylanilines]**, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **71**, 269, (1981).
- [161] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, **Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 38, (2006).
- [162] V. Percec, W.D. Cho, G. Ungar, **Increasing the Diameter of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers by Decreasing the Solid Angle of Their Monodendrons via Periphery Functionalization**, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10273, (2000).
- [163] V. Percec, W.D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, **Structural Analysis of Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers Quantifies the Concept of Monodendron Shape Control by Generation Number**, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11061, (1998).

- [164] G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W.D. Cho, **Giant Supramolecular Liquid Crystal Lattice**, *Science*, **299**, 1208, (2003).
- [165] L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud-Aladine, **Scaling Laws in Side-Chain Liquid Crystalline Polymers: Experimental Evidence of Main-Chain Layer Hopping in the Smectic Phase**, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1453, (1998).
- [166] F. Vicentini, L. Noirez, G. Pépy, M. Mauzac, **Bulk conformation of a conductive polymer substituted with lateral liquid crystalline groups**, *Europhys. Lett.*, **32**, 8, 657, (1995).
- [167] H. Goto, K. Akagi, K. Itoh, **Synthesis of liquid crystalline polyaniline derivatives and their orientational behaviors under magnetic field**, *Synth. Met.*, **117**, 91, (2001).
- [168] H. Goto, K. Akagi, K. Itoh, **Orientalional behavior of mono-substituted liquid crystalline polyaniline derivative**, *Synth. Met.*, **119**, 351, (2001).
- [169] H. Goto, K. Akagi, **Synthesis and Properties of Polyaniline Derivatives with Liquid Crystallinity**, *Macromolecules*, **35**, 2545, (2002).
- [170] E. Kim, M. Lee, M.H. Lee, S.B. Rhee, **Liquid Crystalline Assemblies from Self-Doped Polyanilines**, *Synth. Met.*, **69**, 101, (1995).
- [171] Y. Zakrevskyy, B. Smarsly, J. Stumpe, C. F. J. Faul, **Highly ordered monodomain ionic self-assembled liquid-crystalline materials**, *Phys. Rev. E*, **71**, 021701, (2005)
- [172] F. Mathevet, P. Masson, J.-F. Nicoud, A. Skoulios, **Liquid Crystals from Supramolecular Guanidinium Akanesulfonates**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9053, (2005).
- [173] F. Mathevet, **Cristaux liquides supramoléculaires : Exemple des alcanesulfonates et Alkylbenzenesulfonates de guanidinium**, *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, (2002).
- [174] C.M. Paleos, D. Tsiourvas, **Thermotropic Liquid Crystals Formed by Intermolecular Hydrogen Bonding Interaction**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 1696, (1995).
- [175] C.M. Paleos, D. Tsiourvas, **Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals**, *Liq. Cryst.*, **28**, 1127, (2001).
- [176] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J.M.J. Frechet, **A Liquid-Crystalline Polymer Network Built by Molecular Self-Assembly through Intermolecular Hydrogen Bonding**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33**, 1644, (1994).
- [177] T. Kato, J.M.J. Frechet, P.G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, **Hydrogen-bonded liquid crystals. Novel mesogens incorporating nonmesogenic bipyridyl compounds through complexation between hydrogen-bond donor and acceptor moieties**, *Chem. Mater.*, **5**, 1094, (1993).

- [178] T. Kato, P.G.Wilson, A. Fujishima, J.M.J. Frechet, **Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. A Novel Mesogen Incorporating Nonmesogenic 4,4'-Bipyridine through Selective Recognition between Hydrogen Bonding Donor and Acceptor**, *Chem. Lett.*, 2003, (1990).
- [179] H. Bernhardt, H. Kresse, W. Weissflog, **Construction of Polycatenar Mesogens Exhibiting Columnar Phases by Hydrogen Bonds**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **301**, 25, (1997).
- [180] M. Katoh, S. Uehara, S. Kohmoto, K. Kishikawa, **Hexagonal Columnar Superstructure Generated by Compact Liquid Crystalline Molecules Possessing Disk-shape, C<sub>3</sub>-Symmetry, and Ionic Bonding Sites**, *Chem. Lett.*, **35**, 322, (2006).
- [181] P. Masson, D. Guillon, **Molecular Design of Thermotropic Ionic Side-Chain Liquid Crystalline Polymers**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **362**, 313, (2001).
- [182] S. Ujiie, K. Imura, **Thermal properties and orientational behavior of a liquid-crystalline ion complex polymer**, *Macromolecules*, **25**, 3174, (1992).
- [183] C.G. Bazuin, A. Tork, **Generation of Liquid Crystalline Polymeric Materials from Non Liquid Crystalline Components via Ionic Complexation**, *Macromolecules*, **28**, 8877, (1995).
- [184] C.M. Paleos, D. Tsiourvas, P. Dais, **Mesomorphic-like character of long-chain amine salts formed by template neutralization on polyacids**, *Liq. Cryst.*, **5**, 1747, (1989).
- [185] D. Tsiourvas, C. M. Paleos, A. Skoulios, **Structural Study of Liquid Crystalline Long-Chain n-Alkylammonium Polyacrylates**, *Macromolecules*, **30**, 7191, (1997).
- [186] D. Tsiourvas, M. Arkas, C.M. Paleos, A. Skoulios, **Smectic mesomorphism of long-chain n-alkylammonium polyacrylates**, *Polym. Prepr.*, **38**, 223, (1997).
- [187] W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner, **A new series of conducting polymers with layered structure: polypyrrole n-alkylsulfates and n-alkylsulfonates**, *Makromol. rapid com.*, **5**, 157, (1984).
- [188] O. T. Ikkalaa, T. M. Lindholm, H. Ruohonen, M. Selantaus, K. Vakiparta, **Phase behavior of polyaniline/dodecyl benzene sulphonic acid mixture**, *Synth Met.*, **69**, 135, (1995).
- [189] W.Y. Zheng, K. Levon, J. Laakso, J.E. Oesterholm, **Characterization and Solid-State Properties of Processable N-Alkylated Polyanilines in the Neutral State**, *Macromolecules*, **27**, 7754, (1994).
- [190] W.Y. Zheng, R.H. Wang, K. Levon, Z.Y. Rong, T. Taka, W. Pan, **Self-assembly of the electroactive complexes of polyaniline and surfactant**, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2443, (1995).

- [191] J.E. Osterholm., Y. Cao, F. Klavetter, P. Smith, **Emulsion polymerization of aniline**, *Synth. Met.*, **55**, 1034, (1993).
- [192] A.C. Benniston, A. Harriman, **Charge on the move: How electron-transfer dynamics depend on molecular conformation**, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 169, (2006).
- [193] J.L. Brédas, **Electronic Structure and Optical Properties of Conducting and Semiconducting Conjugated Oligomers and Polymers: An Overview of the Quantum-Mechanical Approaches**, *Synth. Met.*, **84**, 3, (1997).
- [194] J. Libert, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, **From neutral oligoanilines to polyanilines: theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties**, *Phys. Rev. B*, **56**, 8638, (1997).
- [195] Z.T.de Oliveira Jr., M.C. dos Santos, **Semi-empirical study of chain conformation and absorption spectra of polyaniline: size, solvent and disorder effects**, *Chem.Phys.*, **260**, 95, (2000)
- [196] J.P. Sadighi, R.A. Singer, S.L. Buchwald, **Palladium-Catalyzed Synthesis of Monodisperse, Controlled-Length, and Functionalized Oligoanilines**, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4960, (1998).
- [197] S.L. Lim, K.L. Tan, E.T. Kang, W.S. Chin, **A comparative *ab initio* and DFT study of neutral aniline oligomers**, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10648, (2000).
- [198] R. Hey, M. Schreiber, **Temperature-dependant dc transport in polyaniline chains**, *Phys. Rev. B*, **56**, 1854, (1997).
- [199] S. Stafstrom, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, **Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies**, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464, (1987).
- [200] A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, H.S. Woo, D.B. Tanner, F. Richter, M. Angelopoulos, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, **Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine**, *Synth. Met.*, **21**, 63, (1987).
- [201] D. A. Bonnell, M. Angelopoulos, **Spatially localized electronic structure in polyaniline by scanning tunneling spectroscopy**, *Synth. Met.*, **33**, 301, (1989).
- [202] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre IV, p99, (2004).
- [203] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre II, p23, (2002).

[204] P. Fedorko, D. Djurado, M. Trznadel, B. Dufour, P. Rannou, J.P. Travers, **Insulator-Metal transition in Polyaniline induced by plasticizers**, *Synth. Met.*, **135**, 327, (2003).

[205] A. Johansson, S. Stafstrom, **Interchain charge transport in disordered  $\pi$ -conjugated chain systems**, *Phys. Rev. B*, **66**, 085208, (2002).

# Chapitre II

## Synthèses et caractérisations des ‘briques de base’

Dans ce chapitre sont regroupées les données relatives à l’obtention et la caractérisation des éléments constitutifs des matériaux étudiés dans cette thèse, c’est-à-dire:

- la synthèse et la caractérisation de la poly(aniline) et de la tétra(aniline) d’une part,
- puis l’obtention et l’étude de l’organisation structurale des acides *n*-alcanesulfoniques d’autre part,
- pour terminer par l’assemblage des supramolécules dopées.

### *A Synthèse et caractérisations des dérivés d’aniline*

#### 1. La tétra(aniline) (TANI)



##### Synthèse

Le tétramère d’aniline, dans son état Émeraude Base (EB), a été synthétisé par voie oxydante selon le protocole décrit par Dufour *et al.* [1] :

7,284g (33 mmol) de sel hydrochlorique de N-phényl-1,4-phénylène diamine (Interchim) sont dissous dans 600ml d’une solution d’acide chlorhydrique à 0,1M puis placés dans un réacteur thermostaté à -1°C sous agitation mécanique. Une solution contenant 17,85g (66 mmol) de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O Aldrich) dans 100ml d’une solution d’acide chlorhydrique à 0,1M pré-refroidie est alors ajoutée rapidement. Le milieu réactionnel, initialement bleu-vert,

évolue vers une pâte vert foncé. Après 4h sous agitation mécanique à  $-1^{\circ}\text{C}$ , le mélange réactionnel est alors filtré sur fritté 3 et la poudre ainsi séparée est rincée en plusieurs fois avec 5L d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1M. Après 12h de séchage sous vide (trompe à eau), la poudre de TANI[HCl] est mise en suspension dans de l'eau déionisée sous agitation magnétique. Quand la suspension est homogène (après environ 2h d'agitation), le passage à la forme basique est réalisé par ajout d'ammoniaque de manière à obtenir une solution d'ammoniaque à 0,1M. La suspension est ensuite filtrée sur fritté 3 et lavée en plusieurs fois avec 3L d'une solution d'ammoniaque à 0,1M. Après séchage sous vide secondaire dynamique (environ  $10^{-5}$  mbars) on obtient 3,1g d'une poudre violette de tétra(aniline) dans son état émeraude base (TANI-EB).

### Caractérisations chimiques

La *pureté* du produit obtenu est vérifiée par Chromatographie en Phase Gazeuse dans le THF qui ne révèle qu'un seul pic.

L'*analyse élémentaire*, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 3, confirme l'obtention de tétra(aniline) contenant 0,7 molécules d'eau associée par molécule :  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,7}$ . Cette eau demeure présente même après pompage intensif (typiquement 5 heures sous vide secondaire dynamique de  $10^{-5}$  mbars).

	C	N	H
% massique calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$	79,31%	15,42%	5,27%
% massique déterminé	76,61%	14,91%	5,94%
% massique calculé pour $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4][\text{H}_2\text{O}]_{0,7}$	76,65%	14,90%	5,47%

**Tableau 3: Analyse élémentaire de la tétra(aniline).**

L'obtention de la tétra(aniline) est également vérifiée par *spectroscopie Infra-Rouge* (en mode ATR) (cf. Figure 45). Les principaux pics d'absorption sont ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3375 (Elongation  $\text{NH}_2$ ), 3283 (Elongation NH libre), 3192 (Elongation NH associé), 3025 (Elongation CH aromatique), 1593, 1573 (Elongation des  $\text{C}=\text{C}$  dans les motifs quinone diimines), 1513, 1493 (Elongation des  $\text{C}-\text{C}$  dans les motifs benzènes diamines), 1440, 1323, 1257, 1237, 1217, 1167, 1120, 1080, 1030, 1007, 993, 953, 840 (s, Déformation des liaisons  $\text{N}-\text{H}$  des amines secondaires), 793 (Déformation des  $\text{C}-\text{H}$  hors du plan pour les cycles benzéniques substitués en position 1,4), 743, 690. La présence des pics à 1573 et 1493  $\text{cm}^{-1}$  confirme que coexistent les motifs benzènes diamines et quinone diimines.

Enfin la *stabilité thermique* est estimée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote : 13,1mg de TANI-EB sont chauffés à  $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . La perte de masse en fonction de la température ainsi que la dérivée du signal sont reportés sur la Figure 46. On observe une première perte de masse d'environ 4% vers  $375^{\circ}\text{C}$ , suivie par une perte de masse plus significative attribuée à la dégradation du tétramère. La première perte de masse peut être attribuée à l'évaporation de l'eau fortement liée dans le tétramère. En effet l'analyse élémentaire révèle la présence de 3,3% d'eau qui est proche des 4% observés. Cette eau qui se

dégage au début de la dégradation correspond donc à l'eau de cristallisation et ne peut être éliminée sans détériorer la TANI. Plusieurs études révèlent la présence d'eau dans la PANI même après séchage intensif [2-4] comme il sera fait état dans le paragraphe concernant la PANI. Notamment les études par diffraction des rayons X de Luzny *et al.* [5] sur la PANI qui ont montré qu'un meilleur ajustement des diffractogrammes expérimentaux était obtenu si de l'eau était incluse dans la structure cristalline. On peut donc raisonnablement assimiler le début de la dégradation à l'évaporation de l'eau fortement liée. La température de dégradation  $T_{deg}$  est environ 410°C.

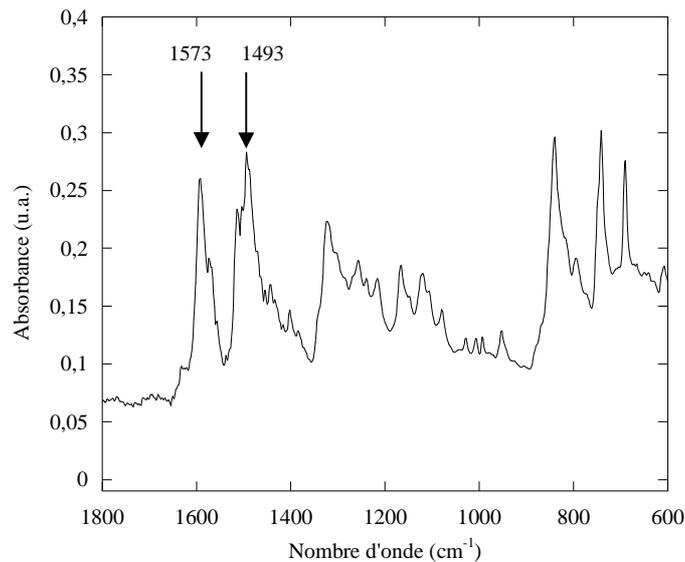


Figure 45: Spectre d'absorption Infra-Rouge de la tétra(aniline) TANI-EB obtenu en mode ATR.

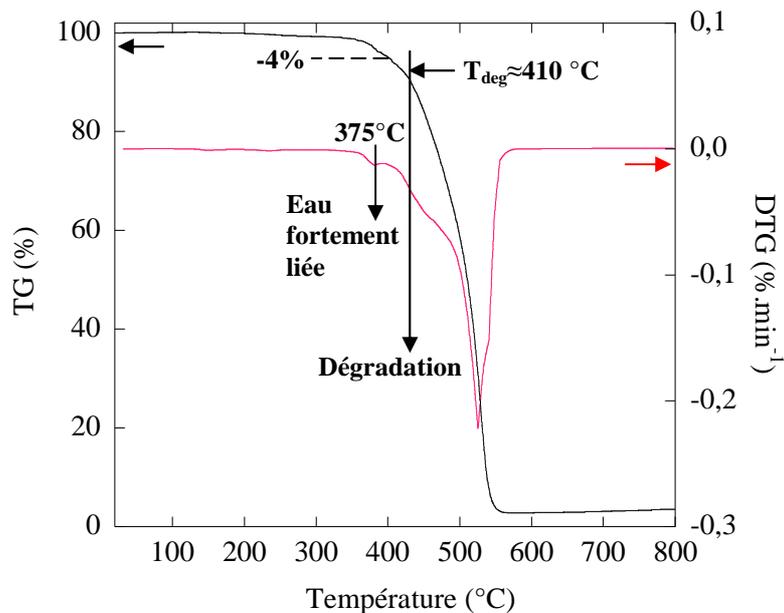
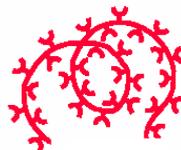


Figure 46: ATG de la tétra(aniline) à 1°C.min⁻¹ sous atmosphère d'azote.

Les caractérisations réalisées sont conformes à celles précédemment observées par Dufour *et al.* [1].



## 2. La Poly(aniline) (PANI)

### Synthèse

La poly(aniline) dans son état émeraude base (PANI-EB) est synthétisée par voie oxydante selon le protocole "basse température" décrit par Beadle *et al.* [6].

30,0ml (329mmol) d'aniline fraîchement distillée, une solution contenant 225ml d'acide chlorhydrique (HCl) 3M, 285ml d'éthanol absolu et 48g de chlorure de lithium (LiCl) sont placés dans un réacteur double paroi refroidi à  $-27^{\circ}\text{C}$  par un cryostat, sous agitation mécanique. La polymérisation est initiée par l'injection rapide d'une solution oxydante thermostatée à  $-27^{\circ}\text{C}$  contenant 18,75g (82,2mmol) de persulfate d'ammonium, 24g de LiCl et 180ml de HCl 2M. Après 8h sous agitation mécanique, la réaction est stoppée par l'ajout d'une solution réductrice contenant 10,92g (54,9 mmol) de chlorure de fer II ( $\text{FeCl}_2$ ), 250ml de solution d'acide chlorhydrique 2M et 15g de LiCl. Après une heure sous agitation, on laisse la température du réacteur remonter à la température ambiante pendant 12h, toujours sous agitation mécanique. La dispersion fine noirâtre obtenue est filtrée sur fritté 3 et rincée avec 2L de solution de HCl 1M. La transformation en la forme basique se fait ensuite par agitation dans 4L de solution d'ammoniaque à 0,15M pendant 48h. L'émeraude base obtenue est enfin filtrée sur fritté 3 et rincée avec 2L de solution d'ammoniaque 0,1M, puis 2L d'éther. Après séchage sous vide secondaire on obtient 4,9g d'une poudre bleu-violet de poly(aniline) dans son état émeraude base (PANI-EB).

### Caractérisations chimiques et physico-chimiques

L'analyse élémentaire (dont les résultats figurent dans le Tableau 4) confirme l'obtention de poly(aniline) contenant environ 1 molécule d'eau associée par motif de tétra(aniline). Par ailleurs la poly(aniline) obtenue par cette méthode laisse en moyenne 10% d'imperfection sur la chaîne comme par exemple l'incorporation de soufre (ici négligeable) ou de chlore sur les noyaux benzéniques (dans notre cas 1 atome de chlore pour 40 noyaux benzéniques).

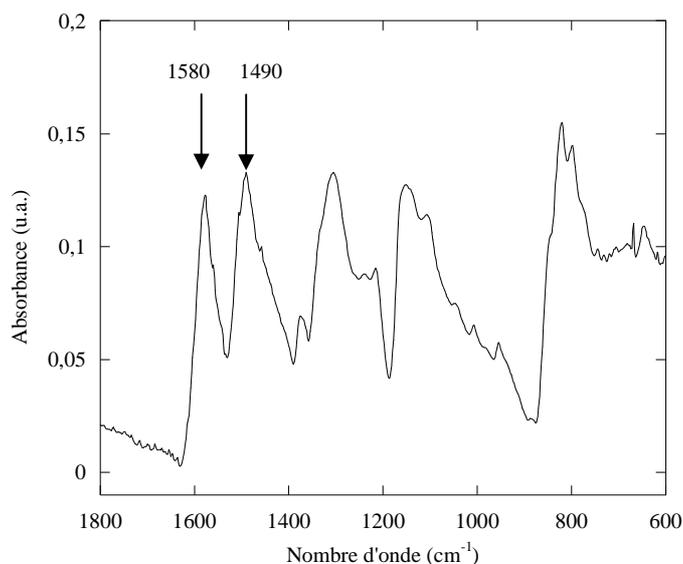
	C	N	H	S	Cl
% massique calculé pour $(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4)_n$	79,54%	15,46%	5,01%		
% massique déterminé	75,75%	14,31%	5,68%	0,11%*	0,93%
% massique ajusté avec 1 molécule d'eau et 0,1 atome de Chlore par motif tétra(aniline)	75,08%	14,59%	5,23%	0%	0,92%

\*limite de détection

**Tableau 4: Analyse élémentaire de la poly(aniline).**

Comparés à la tétra(aniline), les pics d'absorption en *spectroscopie Infra-Rouge* (en mode ATR) sont globalement plus larges et diffus mais similaires (cf. Figure 47). Les principaux

pics d'absorption sont ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3378 (Elongation  $\text{NH}_2$ ), 3240 (Elongation  $\text{NH}$  libre), 3164 (Elongation  $\text{NH}$  associé), 3044 (Elongation  $\text{CH}$  aromatique), 1580 (Elongation des  $\text{C}=\text{C}$  dans les motifs quinone diimines), 1490 (Elongation des  $\text{C}-\text{C}$  dans les motifs benzènes diamines), 1373, 1307, 1240, 1213, 1153, 1103, 1046, 1007, 953, 820 (déformation des liaisons  $\text{N}-\text{H}$  des amines secondaires), 797 (Déformation des  $\text{C}-\text{H}$  hors du plan pour les cycles benzéniques substitués en position 1,4), 670. Ces valeurs correspondent à celles décrites dans la littérature pour la PANI au stade Eméraldine Base [6-9]. Notamment la présence des pics à 1580 et 1490  $\text{cm}^{-1}$  confirme que coexistent les motifs benzènes diamines et quinone diimines.



**Figure 47: Spectre d'absorption Infra-Rouge de la poly(aniline) PANI-EB obtenu en mode ATR.**

Pour estimer la *masse molaire* de la poly(aniline), la mesure de la viscosité inhérente en solution dans l'acide sulfurique est la technique la plus communément utilisée. En effet la poly(aniline) ayant tendance à s'agréger dans les solvants usuels, les méthodes classiques telles que la chromatographie d'exclusion stérique ou la diffusion de la lumière s'avèrent inutilisables.

La viscosité inhérente est déterminée en mesurant le temps d'écoulement  $t$  d'un volume fixé de solution de PANI de concentration connue thermostatée à travers un tube capillaire, ainsi que celui du solvant pur  $t_0$ . La viscosité inhérente est alors déterminée par la relation:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{c} \approx \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{c}, \text{ où } \eta \text{ et } \eta_0 \text{ sont respectivement la viscosité de la solution et du solvant, et } c \text{ la concentration de la solution en } \text{g} \cdot \text{dl}^{-1}.$$

Pour ce faire 20ml de solution de PANI-EB à 0,1% en masse ( $c=0.1835 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ ) dans l'acide sulfurique concentré est agitée pendant 15h afin de désagréger les chaînes de polymère tout en limitant leur dégradation par l'acide qui réduirait la longueur des chaînes. Après filtration sur fritté 4, la mesure réalisée à 20°C donne  $t=464,7\text{s}$  et  $t_0=359,6\text{s}$  ce qui correspond à une viscosité inhérente de  $1,40 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ . Les valeurs de viscosité inhérentes obtenues pour des PANI de différentes qualités mesurées dans les mêmes conditions varient de 0,95 à  $2,25 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ . La

valeur obtenue est similaire à celle généralement obtenue pour les PANI synthétisées selon le même procédé [6,10].

Enfin la *stabilité thermique* est estimée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote : 6,6mg de PANI-EB sont chauffés à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La perte de masse en fonction de la température ainsi que la dérivée du signal sont reportés sur la Figure 48. On observe une première perte de masse d'environ 6% entre la température ambiante et  $150^{\circ}\text{C}$ , suivie par une perte de masse plus significative et lente à partir d'environ  $410^{\circ}\text{C}$ . La première perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau faiblement liée et la seconde à la dégradation du polymère.

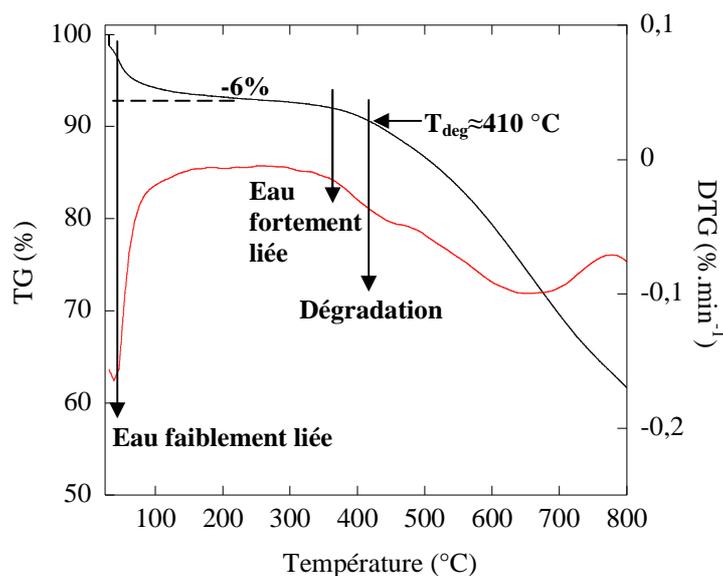


Figure 48: ATG de la PANI à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

Si on souhaite maintenant comparer les courbes ATG du polymère et du tétramère d'aniline (cf. Figures 46 et 48), il faut souligner que ces composés contiennent deux types d'eau résiduelle. En effet, il y a l'eau adsorbée ou faiblement liée qui se désorbe quand on chauffe ou pompe sous vide, et l'eau fortement liée qui ne part pas même après pompage intensif. L'eau du premier type est mise en évidence par ATG sur la PANI-EB ( $T < 150^{\circ}\text{C}$ ) et celle du second type par l'analyse élémentaire des deux composés. D'autres études révèlent également la présence de d'eau dans la PANI sous sa forme émeraude base estimée entre 5 et 15% (par ATG, DSC, RMN et analyse élémentaire) [2-4]. Certains auteurs différencient également 2 types d'eau liées qu'ils attribuent à une eau mobile (qu'on peut éliminer par pompage) participant à une liaison hydrogène avec la PANI-EB et une eau fixe (qui ne part qu'à la dégradation du polymère) engagée dans 2 liaisons hydrogène avec la PANI [2-3]. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe concernant la TANI-EB, les études de Luzny et *al.* [5] confirment la présence d'eau piégée dans les zones cristallines lors de la synthèse. En tenant compte de ce résultat on peut donc plutôt supposer que l'eau faiblement liée se trouve dans les zones amorphes (tenue par une ou plusieurs liaisons hydrogène de faible énergie) et que l'eau fortement liée se trouve piégée dans les zones cristallines. Une preuve supplémentaire en est que la TANI-EB est plus petite et cristallise mieux que la PANI-EB. Elle présente un plus fort degré de cristallinité et ne contient pas d'eau faiblement liée

décelable (pas ou peu de zones amorphes). La dégradation commence alors à des températures similaires pour les 2 composés avec la perte de l'eau fortement liée comme le montre l'allure des courbes dérivées (cf. Figures 46 et 48). Dans le cas du polymère, les résidus de la dégradation ont une masse molaire significative, ne sont pas volatiles et restent dans la coupelle: la dégradation dans ce cas n'est pas marquée par une perte de masse complète.

Ces caractérisations de la PANI-EB synthétisée sont similaires à celles généralement obtenues pour ce polymère [7,10].

## ***B Synthèse et caractérisations des dopants : les acides *n*-alcanesulfoniques (Cx)***

### **1. Synthèse et caractérisations chimiques**

#### **Synthèse**

Les dopants acides *n*-alcanesulfoniques, de formule générale  $C_nH_{2n+1}SO_3H$  ( $n= 6, 8, 10$  et  $16$ , notés par la suite  $C_n$ ), sont obtenus par passage sur colonne échangeuse de protons (DOWEX 50WX8-200 Aldrich) des sels de sodium commerciaux (Aldrich) correspondants en solution à  $0.1M$  dans de l'eau déionisée pour le  $C_6$  et  $C_8$ , et dans un mélange eau/éthanol 50/50 pour le  $C_{10}$  et le  $C_{16}$ . L'échange d'ion est suivi par le pH qui devient acide. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation rotative à  $50^\circ C$ . Puis les dopants sont dissous dans de l'éthanol et séchés par évaporation rotative à  $50^\circ C$  afin d'éliminer l'eau résiduelle car ces savons sont très hygroscopiques. L'échange d'ion est confirmé par spectroscopie InfraRouge et Résonance Magnétique Nucléaire.

#### **Résonance Magnétique Nucléaire :**

Acide *n*-hexanesulfonique ( $C_6H_{13}SO_3H$ ), liquide incolore:

RMN  $^1H$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  en ppm: 2,61 (td, 2H,  $CH_2SO_3H$ ); 1,58 (m, 2H,  $CH_2CH_2SO_3H$ ); 1,24 (m, 6H ( $CH_2$ ) $_3$ CH $_3$ ); 0,85 (m, 3H,  $CH_3$ ).

RMN  $^{13}C$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  en ppm: 13,85 ( $CH_3$ ); 21,89 ( $CH_2CH_3$ ); 24,41 ( $CH_2CH_2CH_3$ ); 27,68 ( $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 30,93 ( $CH_2CH_2SO_3H$ ); 51,33 ( $CH_2SO_3H$ ).

Acide *n*-octanesulfonique ( $C_8H_{17}SO_3H$ ), pate incolore:

RMN  $^1H$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  en ppm: 2,58 (td, 2H,  $CH_2-SO_3H$ ); 1,58 (m, 2H,  $CH_2CH_2SO_3H$ ); 1,23 (m, 10H ( $CH_2$ ) $_5$ CH $_3$ ); 0,85 (td, 3H,  $CH_3$ ).

RMN  $^{13}C$  (200 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  en ppm: 13,85 ( $CH_3$ ); 22,00 ( $CH_2CH_3$ ); 24,49 ( $CH_2CH_2CH_3$ ); 28,03 ( $CH_2CH_2CH_2CH_3$ ); 28,46; 28,66; 31,16 ( $CH_2CH_2SO_3H$ ); 51,32 ( $CH_2SO_3H$ ).

Acide *n*-decanesulfonique (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>3</sub>H), pâte ocre:

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ en ppm : 2,58 (td, 2H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H); 1,58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H); 1,23 (m, 14H (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>); 0,84 (td, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ en ppm: 13,91 (CH<sub>3</sub>); 22,08 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 24,52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 28,07 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 28,67; 28,76; 28,88; 28,94; 31,28 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H); 51,38 (CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H).

Acide *n*-hexadecanesulfonique (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>SO<sub>3</sub>H), solide mou marron:

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ en ppm : 2,57 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H); 1,59 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H); 1,24 (m, 26H (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>); 0,86 (t, 3H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, mode découplé et sans effet Noé) δ en ppm : 51,26 (1C); 30,98 (1C); 28,69 (3C); 28,72 (4C); 28,59 (1C); 28,50 (1C); 28,37 (1C); 27,88 (1C); 24,36 (1C); 21,76 (1C); 13,58 (1C).

### **Spectroscopie Infra Rouge (en mode ATR) :**

Les 4 composés ne présentent plus les bandes d'absorption fines à 1166-1172 et 1194-1198cm<sup>-1</sup> caractéristiques des sulfonates de sodium mais les bandes caractéristiques du groupement acide sulfonique : plusieurs absorptions à 1172, 1254, 1272 et 1288cm<sup>-1</sup> pour le C<sub>6</sub> et le C<sub>8</sub>, une absorption large autour de 1130cm pour le C<sub>10</sub> et le C<sub>16</sub>. De plus la bande d'absorption double à 1038-1060cm<sup>-1</sup> des sels de sodium est déplacée à 1022-1032cm<sup>-1</sup> pour les acides sulfoniques.

### **Stabilité thermique**

La stabilité thermique est étudiée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) réalisée sous atmosphère d'azote en chauffant environ 15mg de dopant à 1°C/min. Les courbes d'ATG, reportés sur la Figure 49, confirment tout d'abord leur caractère fortement hygroscopique avec une perte de masse entre l'ambiante et 100°C qui correspond à l'évaporation de l'eau associée au groupement sulfonique. Cette quantité d'eau qui dépend principalement de la température et du degré d'hygrométrie de la pièce lors de la mesure, est alors estimée entre 1 et 2 molécules d'eau par groupement sulfonique. On observe qu'il existe une zone de température entre l'évaporation de cette eau et la dégradation où les molécules sont non dégradées et exemptes d'eau. Afin de s'affranchir de cette quantité d'eau résiduelle variable, on réalisera par la suite avant toute expérience un chauffage à 120°C.

La température de dégradation augmente avec la longueur de la chaîne alcane et les valeurs pour les différents dopants sont reportées sur le Tableau 5.

Dopant	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>16</sub>
T <sub>deg</sub>	130°C	150°C	160°C	200°C

**Tableau 5: Température de dégradation déterminées par ATG pour les différents dopants.**

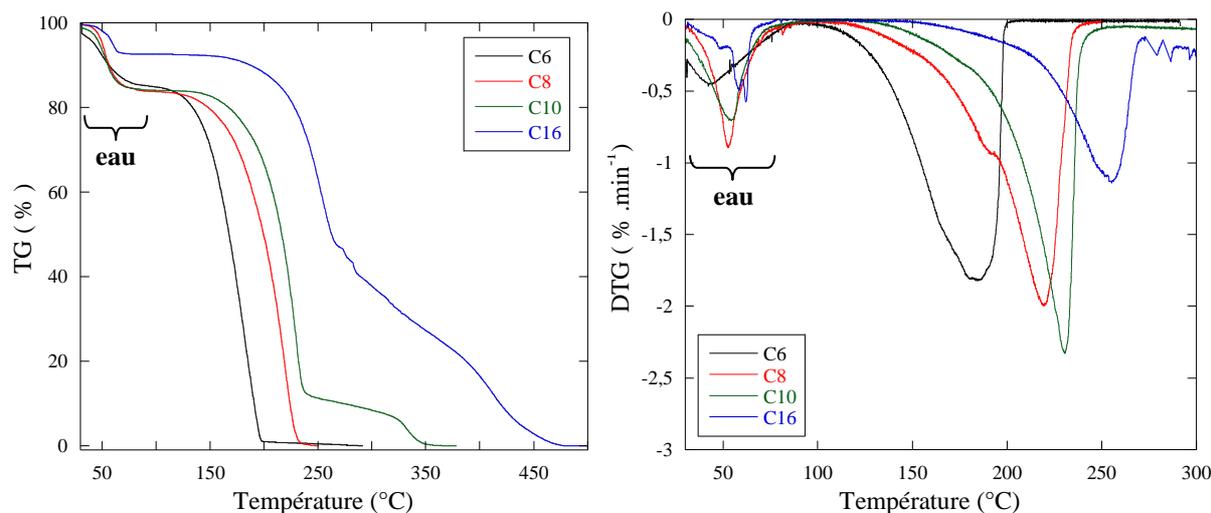


Figure 49: ATG des acides *n*-alcanesulfoniques réalisée à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

## 2. Comportement thermotrope

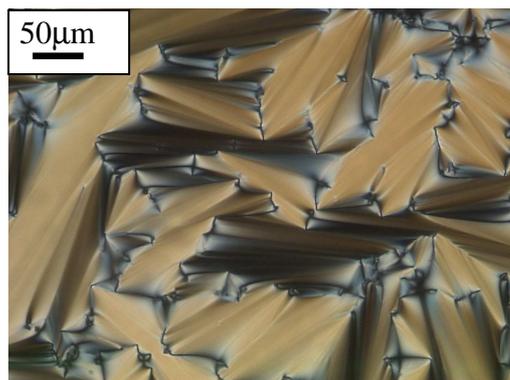
L'étude des transitions de phases est réalisée par deux méthodes : la Microscopie Optique entre Polariseurs croisés (MOP) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry). Les deux techniques permettent de mettre en évidence l'existence de transitions de phases et d'avoir des informations sur les phases en présence. Cependant il est important de noter que la première méthode se base sur un critère visuel à l'échelle micronique alors que la seconde relate des échanges d'énergie dans tout l'échantillon d'environ 2-10mg.

A température ambiante le  $\text{C}_6$  est un liquide incolore, le  $\text{C}_8$  une pâte plus ou moins fluide incolore, le  $\text{C}_{10}$  une pâte ocre et le  $\text{C}_{16}$  un solide mou marron. Etant donné le caractère mésogène des acides *n*-alcanesulfoniques, ces premières observations suggèrent que les dopants  $\text{C}_n$ ,  $n > 6$ , sont dans un état cristal-liquide à température ambiante.

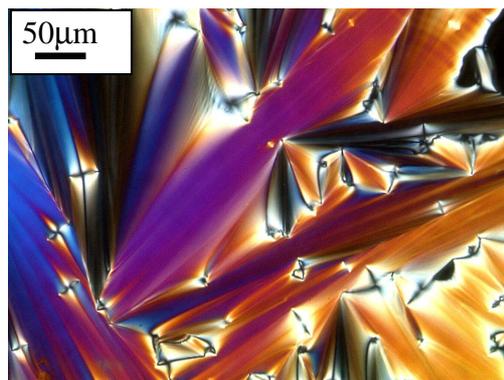
### Microscopie Optique entre Polariseurs croisés (MOP)

Les observations MOP mettent en évidence :

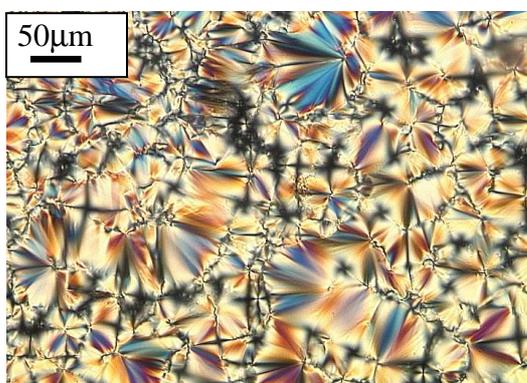
- pour  $n=6$  l'existence de 2 phases cristallines qui se forment à  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$ .
- pour  $n > 6$  l'existence d'une ou plusieurs mésophases biréfringentes fluides fortement homéotropes entre le cristal et le liquide isotrope. Les textures obtenues pour ces mésophases sont de type conique focale et sont caractéristiques de phases de type smectique (cf. Figures 50-53). Ces molécules ont une forte tendance à s'orienter de façon homéotrope ce qui rend difficile l'observation des phases puisque les textures se forment et se déforment en permanence en se fixant sur des défauts.



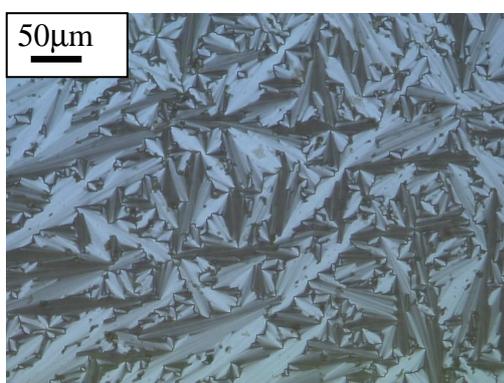
**Figure 50: Texture à coniques focales du C<sub>8</sub> prise à 45°C par MOP.**



**Figure 51: Texture à coniques focales du C<sub>10</sub> prise à 25°C par MOP.**



**Figure 52: Texture à coniques focales du C<sub>10</sub> prise à 10°C par MOP.**



**Figure 53: Texture à coniques focales du C<sub>16</sub> prise à 65°C par MOP.**

Les températures de cristallisation  $T_c$  au refroidissement ainsi que celle d'ordonnement  $T_{ord}$  et d'isotropisation  $T_{iso}$  au chauffage sont reportées dans le Tableau 6.

	$T_c$ (°C)	$T_{ord}$ (°C)	$T_{iso}$ (°C)
C <sub>8</sub>	-18	-10	65
C <sub>10</sub>	-25	0 et 20	115
C <sub>16</sub>	52	56	68

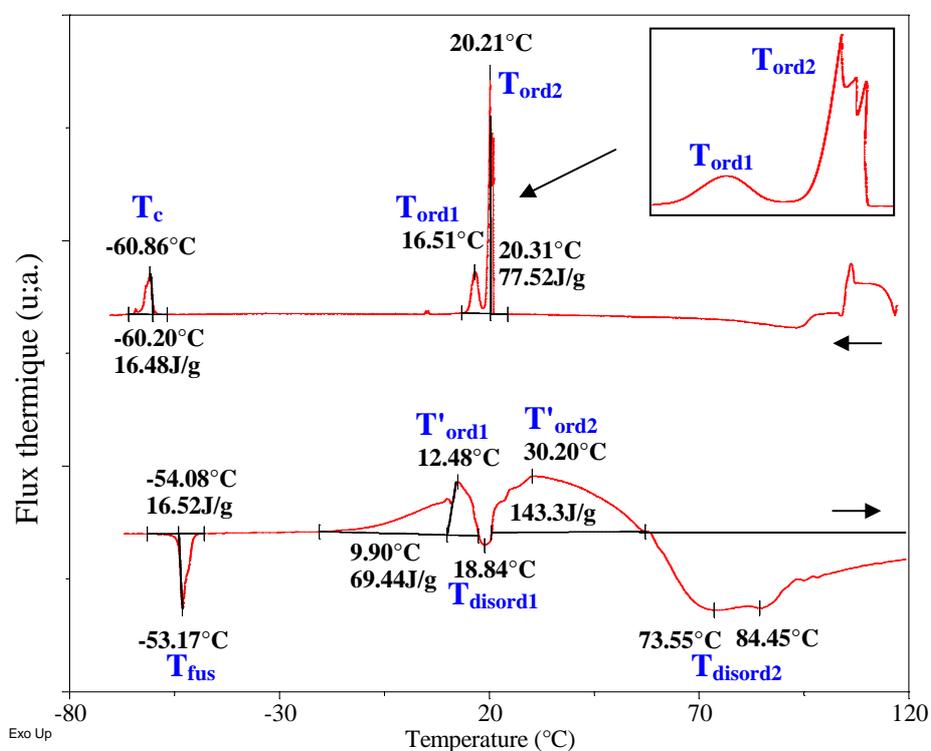
**Tableau 6: Température des transitions observés par MOP.**

Les observations MOP suggèrent donc l'existence d'organisation lamellaire de type smectique, cohérente avec les observations générales sur les molécules amphipathiques dans la mesure où les organisations de type smectique A (la plus désordonnée des phases smectiques) sont les plus observées [11]. Les molécules s'organisent généralement en bicouches (d'où la dénomination courante de SmA<sub>2</sub>), souples et flexibles, au caractère fortement homéotrope quelle que soit la polarité du support utilisé, ce qui explique les difficultés d'observation en MOP, comme dans le cas présent.

### Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Des cycles de chauffage/refroidissement par DSC permettent de déterminer les températures de transition de phase. Comme pour les observations MOP, nous avons pris soin de chauffer les produits au-delà de 120°C sous azote avant de cycler en température afin d'éliminer l'eau. Les thermogrammes présentés sont collectés lors d'un refroidissement 2,5°C.min<sup>-1</sup> suivi d'un chauffage à 5°C.min<sup>-1</sup>.

Les thermogrammes obtenus pour le C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> et C<sub>16</sub> sont représentés sur les Figures 54, 55 et 56. Dans tous les cas on n'observe pas de pic de cristallisation ni de fusion de l'eau à 0°C. De même on n'observe pas d'évaporation d'eau au chauffage vers 100°C qui aurait été marquée par une augmentation de la ligne de base. Il faut noter que les variations du signal vers 100-120°C au refroidissement correspondent à la stabilisation de la ligne de base de l'appareil.



**Figure 54:** Thermogrammes du dopant C<sub>8</sub> obtenus lors d'un refroidissement à 2,5°C.min<sup>-1</sup> suivi d'un chauffage à 5°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.

Le comportement thermique du dopant C<sub>8</sub> peut être interprété de la façon suivante:

- A basse température, on observe au refroidissement un exotherme à -60,9°C qui correspond au chauffage à un endotherme à -53,2°C. L'énergie mise en jeu est dans les deux cas de 16,5J.g<sup>-1</sup> et on observe une forte hystérèse. De telles observations pour les cristaux liquides sont caractéristiques lors du chauffage (ou du refroidissement) de la disparition d'une forme cristalline au profit d'une mésophase (ou de la transformation de la mésophase en une phase cristalline).

- Lors du chauffage depuis cette phase cristalline, on observe un exotherme qui s'étend sur une soixantaine de degrés interrompu par un endotherme à T<sub>disord1</sub>=18,8°C suivi

d'endothermes eux aussi étalés sur une large gamme de température vers  $T_{\text{disord}2}=70-90^{\circ}\text{C}$ . Ces transitions successives, exothermiques puis endothermiques, peuvent être interprétées comme des ordonnancements/désordonnements au sein du matériau. En effet, lors du chauffage, la disparition du cristal libère de la mobilité qui permet alors aux chaînes de mieux s'ordonner. Quand la température augmente les structures ainsi formées se désordonnent à  $T_{\text{disord}1}$ . Dans notre cas la disparition de la phase 1 permet à son tour au système de s'ordonner dans une phase 2 qui disparaît ensuite à  $T_{\text{disord}2}$ . D'autre part, on observe également lors du refroidissement, successivement deux exothermes attribués à des ordonnancements, le premier fins et multiple entre  $T_{\text{ord}2}=21^{\circ}\text{C}$  et  $20^{\circ}\text{C}$ , puis le second vers  $T_{\text{ord}1}=16^{\circ}\text{C}$ . L'énergie mise en jeu lors de cette transition est assez conséquente puisque les transitions exothermiques lors du refroidissement libèrent  $77,5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ . On peut donc attribuer ces transitions énergétiques à la formation/disparition de mésophases multiples et complexes. La forte énergie mise en jeu lors de cette transition peut s'expliquer par le fait qu'elle fait intervenir la formation de liaisons hydrogène qui sont au nombre de 3 par tête sulfonique. A  $120^{\circ}\text{C}$  le système est alors dans un état liquide isotrope.

Cette description est cohérente avec les observations MOP, qui mettent en évidence l'existence de mésophases thermotropes entre le cristal et le liquide isotrope. De plus nous avons vu que le système est très dynamique et que les mésophases se forment et se déforment en permanence, ce qui est cohérent avec de fortes fluctuations énergétiques entre  $-10$  et  $90^{\circ}\text{C}$ . Enfin, cette analyse est cohérente avec le fait que le système se présente sous la forme d'une pâte visqueuse mais fluide à température ambiante autour de  $20^{\circ}\text{C}$ .

Le comportement des dopants  $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{16}$  peut être interprété de façon similaire (cf. Figures 55-56). En effet le refroidissement depuis le liquide isotrope est marqué par un exotherme très énergétique (respectivement à  $35,0^{\circ}\text{C}$  et  $68,0^{\circ}\text{C}$  pour le  $\text{C}_{10}$  et le  $\text{C}_{16}$ ) attribué à la formation d'une mésophase depuis le liquide isotrope. Lors du chauffage on observe, comme pour le  $\text{C}_8$ , un exotherme étalé sur une soixantaine de degrés suivi d'endothermes. Ces transitions peuvent être attribuées à la formation suivi de la disparition de la/des phase(s) formée(s).

D'après ces caractérisations, on peut donc proposer l'existence d'une phase cristal liquide entre  $T'_{\text{ord}}$  et  $T_{\text{disord}}$ , soit entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  pour le  $\text{C}_8$ , entre  $-30^{\circ}\text{C}$  et  $115^{\circ}\text{C}$  pour le  $\text{C}_{10}$ , et entre  $-15^{\circ}\text{C}$  et  $75^{\circ}\text{C}$  pour le  $\text{C}_{16}$ . De plus les variations de flux d'énergie dans cette zone de température sont cohérentes avec la formation/disparition de phases 'molles' qui se font et se défont en permanence, selon les fluctuations thermiques locales et les germes présents. De plus, elles mettent évidence un riche polymorphisme.

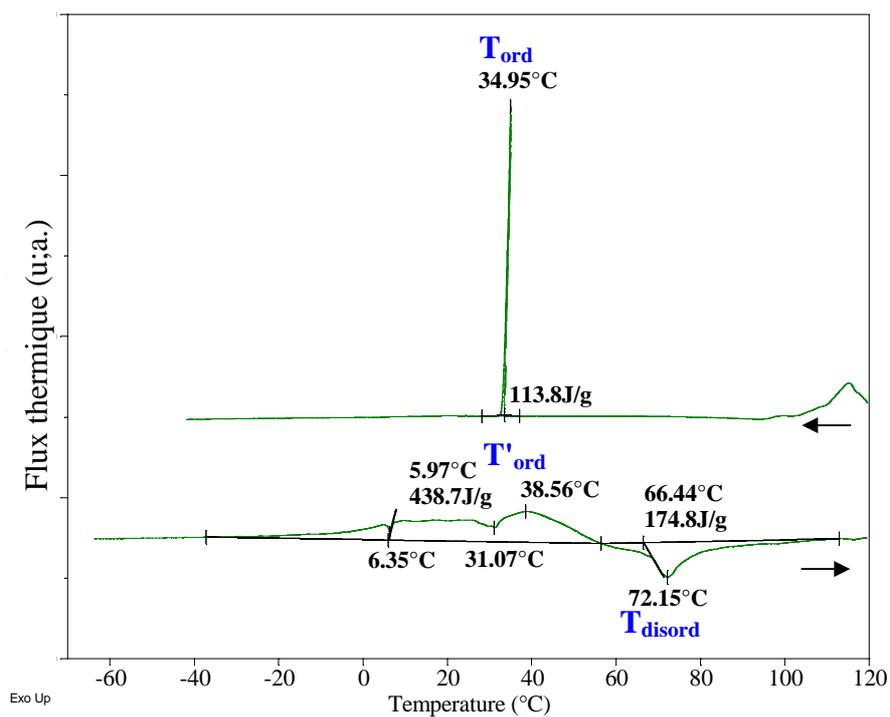


Figure 55: Thermogrammes du dopant C<sub>10</sub> obtenus lors d'un refroidissement  $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivi d'un chauffage à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

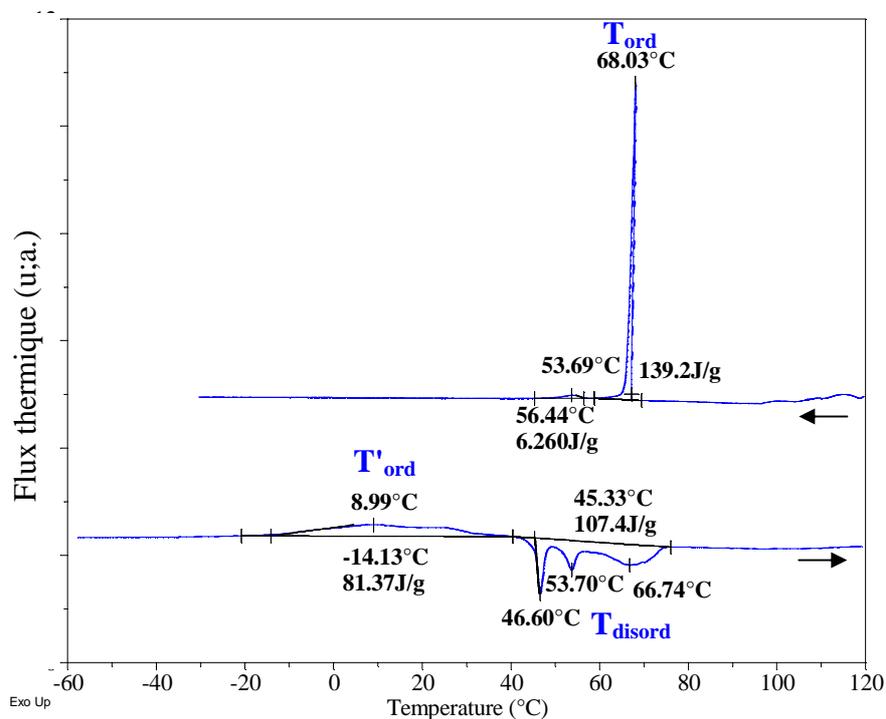


Figure 56: Thermogrammes du dopant C<sub>16</sub> obtenus lors refroidissement  $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivi d'un chauffage à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

On peut remarquer que les températures de transitions déterminées par MOP et DSC diffèrent. Pour cela plusieurs explications peuvent être avancées:

- Premièrement, les températures de transition de phase dépendent de la vitesse à laquelle sont réalisées les expériences. Aussi les études en DSC sont-elles réalisées à une vitesse donnée différentes des observations MOP.
- Deuxièmement, la microscopie optique permet de sonder des tailles de domaine à l'échelle micronique alors que la DSC donne une variation énergétique qui peut concerner un grand nombre de petits domaines sub-microniques: une phase peut donc être optiquement invisible mais énergétiquement en formation ou disparition. D'autre part les variations d'énergie ne sont pas forcément liées à des variations structurales et peuvent être le fruit d'inhomogénéités au sein du matériau.
- Troisièmement, lors des observations MOP, le produit se trouve confiné entre deux lames de verre alors que sa surface est libre dans la coupelle de DSC. Les lames de verre peuvent ainsi par confinement initier la formation d'une phase, la stabiliser et faciliter son orientation homéotrope, ce qui peut modifier les températures de transitions de phase.

### Schéma de comportement thermotrope

Aux vues de ces résultats, on peut proposer pour les acides *n*-alcanesulfoniques le schéma de comportement thermotrope suivant (cf. Figure 57):

- A basse température les molécules cristallisent,
- Quand la température augmente ces cristallites se désordonnent en une ou plusieurs mésophases de type smectique,
- A plus haute température ces mésophases se désordonnent en un liquide isotrope.

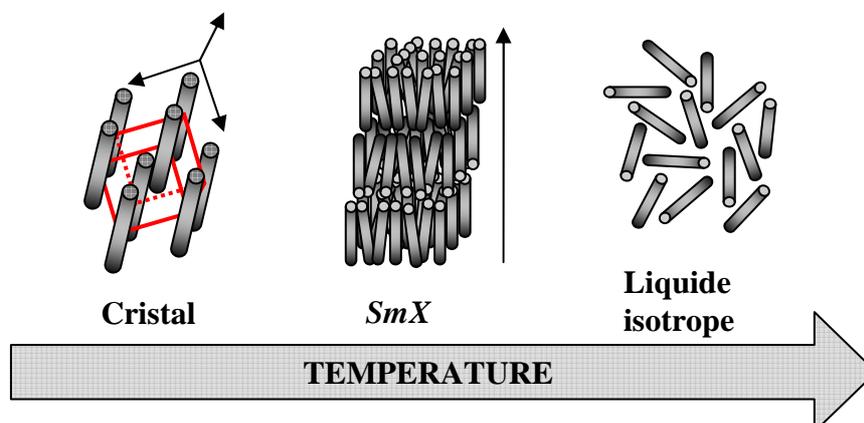


Figure 57: Comportement thermotrope des acides *n*-alcanesulfoniques.

### 3. Influence de l'eau sur l'organisation structurale

Comme nous l'avons déterminé par ATG (cf. chapitre II-B-1) les acides *n*-alcanesulfoniques sont très hygroscopiques et contiennent à température ambiante 1 à 2 molécules d'eau par groupement sulfonique. Les savons étant connus pour leur caractère lyotrope, on s'attend à ce que la présence de cette eau modifie les propriétés structurales des dopants. Par exemple dans le cas du C<sub>8</sub>, si on ne dépasse pas 80°C, il est en effet possible d'obtenir par MOP de façon reproductible et réversible entre -5 et 40°C, une texture remarquable dont un cliché caractéristique est présenté sur la Figure 58b en regard d'un cliché obtenu dans des conditions anhydres (cf. Figure 58a).

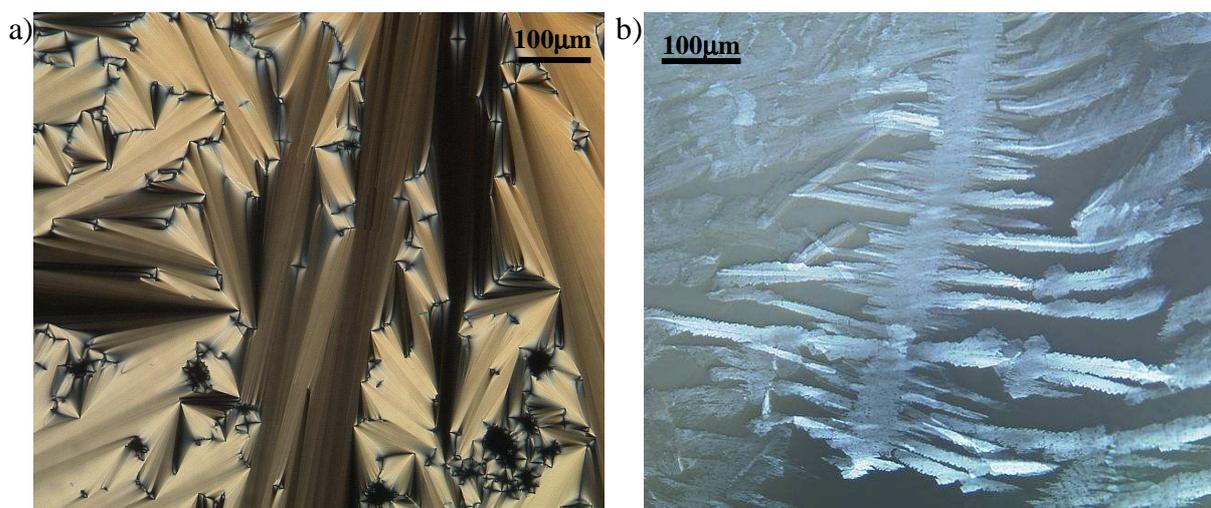


Figure 58: Images MOP du C<sub>8</sub> prises en condition anhydre (a) et hydratée (b), à 20°C.

Cette nouvelle texture (cf. Figure 58b) est similaire à celles qu'on peut obtenir dans le cas d'arrangement colonnaire rectangulaire [12-13] alors que la première (cf. Figure 58a) est de type conique focale, caractéristique des arrangements smectiques (cf. chapitre II-B-2).

Les arrangements de types colonnaires rectangulaires ont déjà été observés dans les cas des alcanolates de sodium dans des conditions anhydres au-delà de 100°C [14-15] ou dans le cas de systèmes de molécules amphiphiles en interaction avec de l'eau, comme par exemple le mélange ternaire décylsulfate de sodium/décanol/eau [16]. Cependant, à notre connaissance, aucune donnée de la littérature ne traite de la structure des acides *n*-alcanesulfoniques en condition anhydre ou hydratée.

Pour étudier l'organisation structurale des acides *n*-alcanesulfoniques ainsi que celle des systèmes dopés décrites dans les chapitres III et IV, nous avons utilisé la diffraction des Rayons X. Aussi, avant d'étudier les résultats obtenus dans le cas des dopants C<sub>x</sub>, nous allons tout d'abord détailler les différents types de montage expérimental que nous avons utilisés au cours de cette étude. Il faut noter que pour toutes les analyses par diffraction des Rayons X, le conditionnement de l'échantillon en milieu anhydre n'a pas été possible.

### Montages de diffraction des rayons X

Nous avons utilisé deux dispositifs pour étudier la structure par diffraction des rayons X : le premier utilise une géométrie en réflexion qui permet de sonder la structure de l'échantillon dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon, alors que le second effectue la mesure en transmission, ce qui permet d'analyser la diffusion dans un plan perpendiculaire au faisceau incident. En combinant ces deux géométries (cf. Figure 59) on peut ainsi avoir des informations sur la structure tridimensionnelle des échantillons.

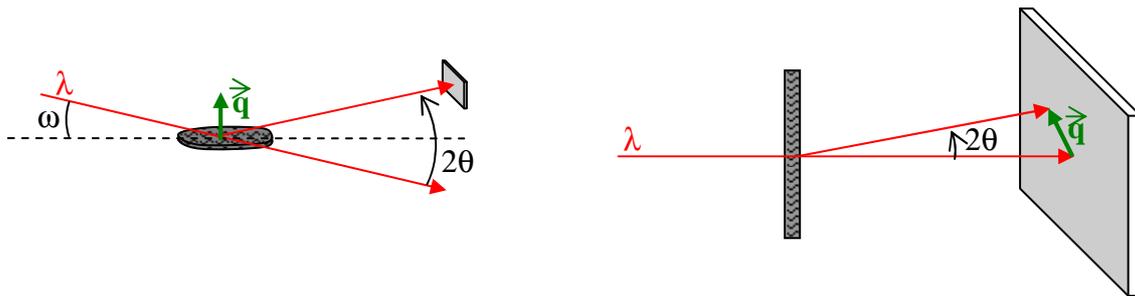


Figure 59: Géométrie en réflexion et en transmission.

Le dispositif expérimental N°1 est constitué d'un diffractomètre pour étude aux grands angles (WAXD pour Wide Angle X-Ray Diffraction) Philips X'Pert PW3040 en réflexion à température ambiante qui sonde l'espace réciproque au moyen d'un goniomètre pour des angles  $2\theta$  de 2 à 50° (cf. Figure 60). Les mesures sont réalisées dans la configuration de Bragg-Brentano, c'est-à-dire que lors du balayage en  $2\theta$ , l'angle  $\omega$  est déterminé par  $\omega=2\theta$ . La source dans ce dispositif est une anode tournante de Cobalt ( $K_{\alpha 1}$   $\lambda= 1,78901$  nm). Afin de moyenner les mesures sur tout l'échantillon, les mesures sont réalisées sur un échantillon en rotation dans son plan. Le faisceau irradiant l'échantillon mesure entre 10 et 15mm selon la taille de l'échantillon étudié. Ces mesures ont été réalisées au Service Général des rayons X (SGX) du DRFMC.

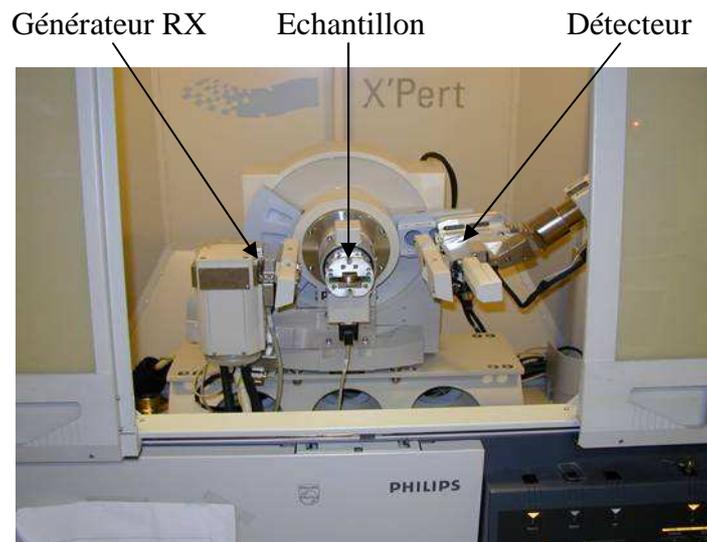
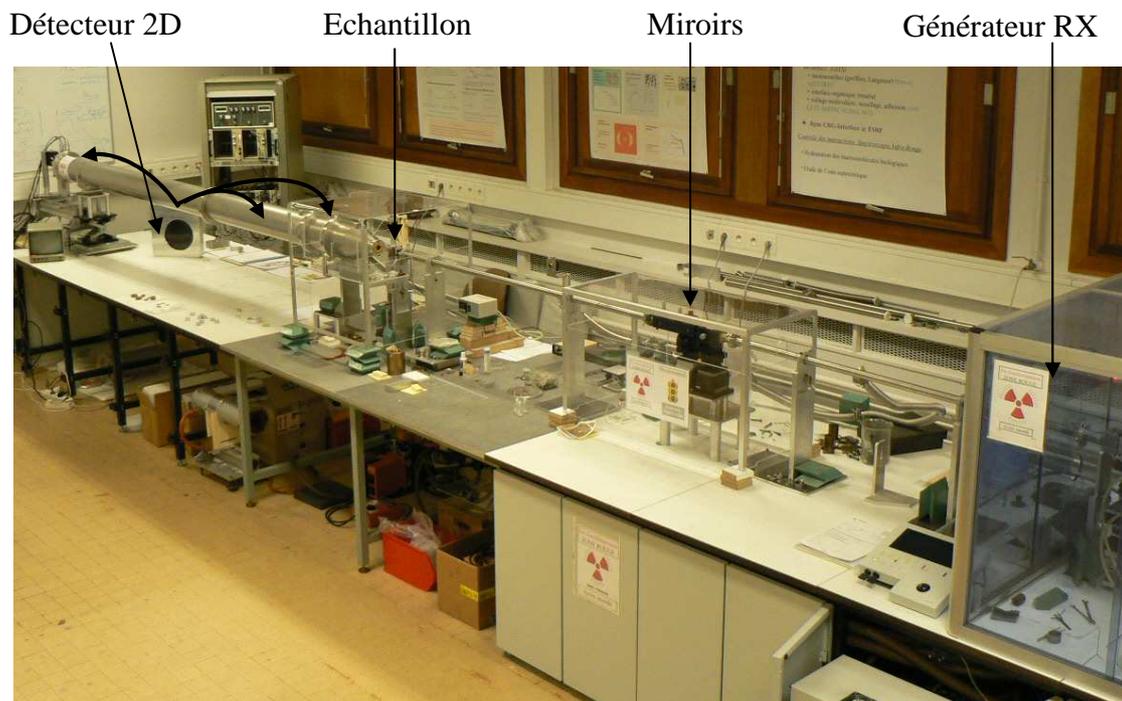


Figure 60: Diffractomètre Philips X'Pert PW3040.

Le dispositif expérimental N°2 est un montage de diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS pour Small Angle X-Ray Scattering) en transmission comprenant une anode tournante de cuivre ( $K_{\alpha 1}$   $\lambda = 1,5418$  nm) suivi de jeux de fentes et miroirs sous vide pour focaliser le faisceau sur l'échantillon (cf. Figure 61). La figure de diffraction est collectée au moyen d'un détecteur bidimensionnel à gaz contenant un mélange de Xénon avec 10% de  $\text{CO}_2$ . Ce montage plus modulable permet de faire varier la distance échantillon/détecteur afin de sonder une large gamme d'angle de  $7,0 \cdot 10^{-2}^\circ$  à  $36^\circ$ , avec une bonne précision aux petits angles. De plus ce dispositif permet de changer l'environnement de l'échantillon, comme par exemple d'utiliser la platine de régulation de la température Mettler FP90, ou un bloc chauffant muni d'un système permettant l'acquisition sur un échantillon dans un capillaire en rotation. Il faut ici mentionner que la platine chauffante Mettler FP90 permet de chauffer à haute température et de façon précise grâce à un système Peltier de régulation de la température, mais présente l'inconvénient d'être conçue pour des observations MOP. En effet les trous d'entrée et sortie de la platine sont étroits (2,5mm) et limitent l'angle de diffusion, ce qui a restreint notre étude à température variable aux petits angles. Le faisceau incident mesure  $200\mu\text{m}$  au niveau de l'échantillon. Ces mesures sont réalisées au DRFMC/SPrAM/PCM.



**Figure 61: Montage SAXS.**

Dans les deux cas, le bruit de fond du porte-échantillon vide est soustrait et les diffractogrammes sont normalisés selon le flux incident afin de pouvoir être comparés. Pour les mesures réalisées sur le dispositif expérimental N°1, les diffractogrammes sont normalisés en tenant compte du temps d'exposition et de la largeur des fentes de réception. Pour celles réalisées sur le montage 2, les diffractogrammes 2D sont normalisés par l'intensité du faisceau transmis en  $q=0$  et les distances sont étalonnées au moyen du biphénate d'argent qui présente des pics de diffraction bien définis dus à une structure lamellaire régulière ( $d_{[001]} = 58,3760$  Å)

(cf. Figure 62). Les diffractogrammes 2D sont présentés avec un code de couleur adapté à chaque cliché, accompagné de leur projection radiale normalisée.

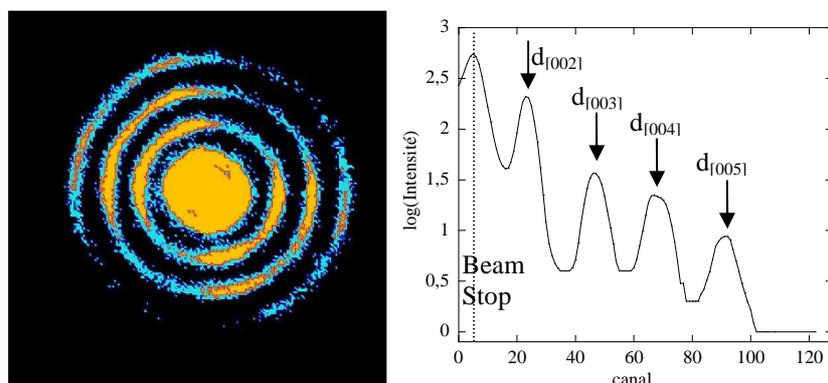


Figure 62: Diffractogramme 2D du bécénate d'argent et sa projection radiale.

Les longueurs d'onde utilisées dans les deux géométries étant différentes, afin de pouvoir être comparés, les diffractogrammes obtenus sont représentés en fonction de la norme du vecteur

$$\text{de diffusion } q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta).$$

Les distances correspondantes aux pics de Bragg sont ensuite déterminées à partir de la

$$\text{relation } d = \frac{2\pi}{q}.$$

A partir de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM pour Full Width at Half Maximum), la formule de Scherrer permet d'estimer la longueur de cohérence L qui

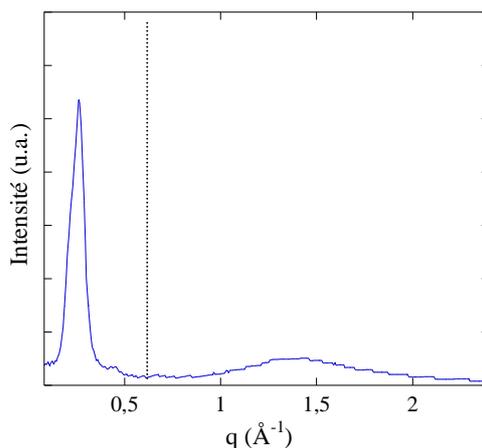
$$\text{correspond à la taille moyenne des cristallites: } FWHM = 0,89 \frac{\lambda}{L \cos(\theta)}$$

avec FWHM et  $\theta$  en radian,  $\lambda$  et L en Å.

### Cas du dopant C<sub>8</sub>

La Figure 63 représente le diffractogramme du dopant C<sub>8</sub> obtenu à 20°C sous atmosphère ambiante sur le dispositif expérimental N°2.

Le pic large autour de  $1,45 \text{ \AA}^{-1}$ , qui correspond à une distance caractéristique de  $4,65 \text{ \AA}$ , est attribué à la distance moyenne de corrélation entre des chaînes alcanes non cristallisées. Le pic fin autour de  $0,23 \text{ \AA}^{-1}$ , qui correspond à une distance de  $27,3 \text{ \AA}$ , révèle une organisation ordonnée de l'ordre de grandeur de la distance entre deux molécules. La superposition de ces deux pics est caractéristique d'une organisation cristal-liquide qui présente un ordre à grande distance et un désordre local.



**Figure 63: Diffractogramme du C<sub>8</sub> hydraté obtenu à 20°C sur le dispositif expérimental N°2, caractéristique d'un état cristallin.**

On réalise ensuite une série de mesures à température variable en plaçant le capillaire dans la platine chauffante et éloignant le détecteur de façon à recueillir les photons diffractés aux petits vecteurs de diffusion avec une plus grande résolution. Cette configuration permet de résoudre le pic autour de  $0,23\text{\AA}^{-1}$  de la Figure 63 mais limite l'observation à des vecteurs de diffusion inférieurs à  $0,45\text{\AA}^{-1}$ . On utilise le détecteur bidimensionnel.

L'échantillon est alors chauffé de la température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) à  $120^{\circ}\text{C}$ . Les diffractogrammes obtenus à 20, 60 et  $120^{\circ}\text{C}$  ainsi que leur projection radiale sont regroupés sur la Figure 64.

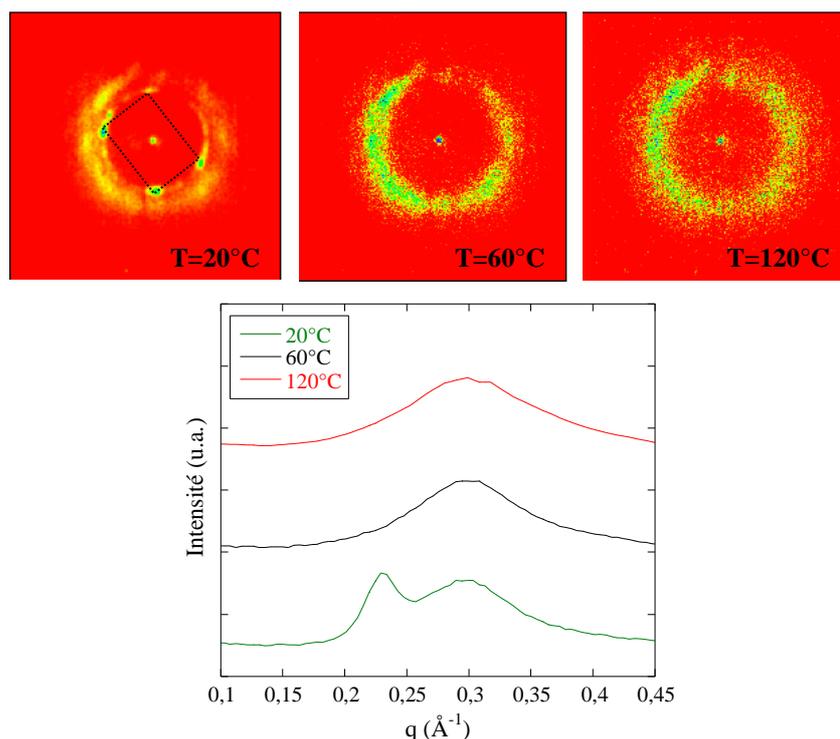
On observe, sur le cliché à  $20^{\circ}\text{C}$ , 4 taches (3 très intenses, la quatrième se trouvant dans une zone où la sensibilité du détecteur était moins bonne lors de ces mesures) qu'on peut positionner sur les sommets d'un rectangle ainsi qu'un anneau plus diffus. Quand on chauffe l'échantillon à 60 puis  $120^{\circ}\text{C}$ , ces 4 taches disparaissent et l'anneau s'intensifie. Les caractéristiques des pics observés sont regroupées dans le tableau 7.

Température	20°C pic	20°C anneau	60°C anneau	120°C anneau
$q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,2313	0,2964	0,2993	0,3003
$d$ ( $\text{\AA}$ )	27,4	21,2	21,0	20,9

**Tableau 7: Caractéristiques des pics de Bragg pour le dopant C<sub>8</sub>.**

On interprète alors ces clichés de la façon suivante:

- à  $20^{\circ}\text{C}$  coexistent 2 types d'organisation: un arrangement colonnaire rectangulaire dont on extrait une distance caractéristique de  $27,4\text{\AA}$ , et une phase désordonnée isotrope dont la distance caractéristique moyenne est de  $21,2\text{\AA}$ . La coexistence de deux organisations structurales à  $20^{\circ}\text{C}$  est cohérente avec les données de DSC qui indiquent l'existence d'une transition de phase autour de  $20^{\circ}\text{C}$ .
- à  $60^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$ , l'organisation colonnaire disparaît au profit de la phase désordonnée isotrope dans laquelle les molécules sont séparées d'environ  $21\text{\AA}$ .



**Figure 64:** Diffractogrammes bidimensionnels du C<sub>8</sub> obtenus à 20, 60 et 120°C accompagnés de leur projection radiale normalisée.

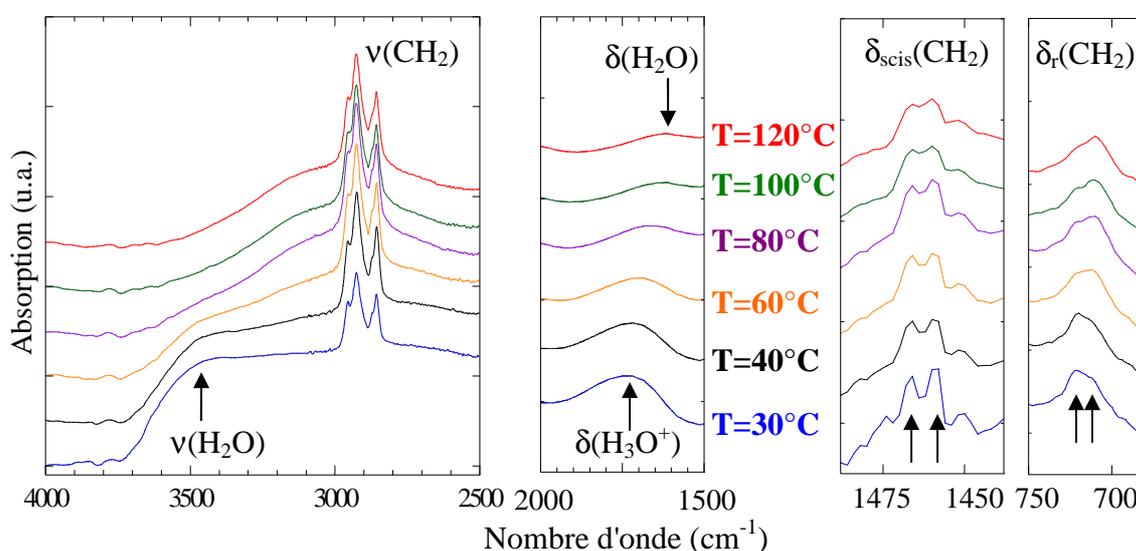
Une modélisation du dopant C<sub>8</sub> sous le logiciel ACDLab donne une distance bout à bout de la chaîne en position *all trans* de 13,3Å. La distance moyenne observées de 21Å peut donc correspondre à une organisation en bicouche selon laquelle les chaînes aliphatiques seraient partiellement interdigitées, inclinées ou non étendues. L'arrangement rectangulaire suppose lui une flexibilité des chaînes ou la formation d'entités anisotropes. Cependant la présence d'un seul ordre de diffraction (à cause de la taille de la fenêtre d'observation en  $q$  dans cette configuration de mesure) ne permet pas pour l'instant de discuter plus en détail l'arrangement des molécules dans une telle organisation.

Ce cliché à 20°C est donc la seconde marque d'un arrangement rectangulaire alors qu'il est lamellaire en absence d'eau. Cette différence de comportement peut être attribuée à la présence d'eau. Afin de mieux comprendre comment la présence d'eau influence l'organisation des molécules, on réalise une étude par spectroscopie IR puisque la position et la forme des bandes d'absorption sont révélatrices de la présence de l'eau, et sensibles aux conformations de la molécule et interaction entre les molécules.

Pour ce faire on place à température ambiante un échantillon de C<sub>8</sub> sur un spectromètre IRTF muni d'un dispositif ATR avec une platine chauffante, et on enregistre le spectre d'absorption à différentes températures lors de chauffages et refroidissements successifs. Les Figures 65 et 66 représentent les principales bandes d'absorption dans les zones caractéristiques des vibrations de l'eau et des chaînes aliphatiques d'une part, et du groupement sulfonique d'autre part obtenues lors d'un refroidissement.

*Chaînes aliphatiques*

Les pics intenses à 2854 et 2924  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être respectivement attribués aux vibrations de valence symétriques [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2), d^+$ ] et asymétriques [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2), d^-$ ] des groupements  $-\text{CH}_2-$ . Ces modes  $d^+$  et  $d^-$  sont des indicateurs de la conformation des chaînes aliphatiques. En effet ces modes apparaissent généralement dans les zones étroites de 2846-2850 et 2915-2920  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour les chaînes étendues dans la conformation *all trans*, et dans les zones 2854-2856 et 2924-2928  $\text{cm}^{-1}$  pour les chaînes désordonnées adoptant des conformations gauches [17-18]. De plus la position de ces deux pics ne varie pas avec la température. On peut donc en déduire que les chaînes ne sont pas dans la confirmation *all trans* mais relativement désordonnées sur la gamme de température étudiée. Les deux pics d'intensité plus faible à 2873 et 2956  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être respectivement attribués aux vibrations de valence symétriques [ $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3), r^+$ ] et asymétriques [ $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3), r^-$ ] des groupements terminaux  $\text{CH}_3$ , qui ne varient pas non plus sur la gamme de température étudiée.



**Figure 65: Spectres d'absorption IR du  $\text{C}_8$  entre 30 et 120°C pris lors du refroidissement: vibrations de l'eau et des chaînes aliphatiques.**

D'autre part, les deux pics d'absorption à 1466 et 1459  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations de cisaillement (scissoring) des  $\text{CH}_2$  [ $\delta_{\text{scis}}(\text{CH}_2)$ ] donnent une indication de l'empilement des chaînes. En effet dans les arrangements cristallins des *n*-alcanes, cette bande se dédouble en deux pics d'égale intensité à 1463 et 1473  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas d'arrangements denses de symétrie orthorhombique ou monoclinique contenant 2 chaînes par maille élémentaire [18-20]. Ce dédoublement s'explique par des interactions latérales inter-chaînes entre deux groupements  $\text{CH}_2$  proches de deux chaînes différentes présentes dans la même maille cristalline. Cette séparation est absente dans le cas d'organisation hexagonale ou triclinique dont la maille élémentaire moins dense ne contient qu'une chaîne. Les interactions inter-chaînes dans ces derniers cas sont faibles. Dans le cas présent, on peut donc interpréter ce dédoublement comme la signature de fortes interactions inter-chaînes. Quand la température diminue, ces deux pics sont de plus en plus distincts et intenses, ce qu'on peut interpréter comme une amélioration de l'organisation à basse température. La multiplicité des pics correspondant aux modes de déformation de roulement (rocking) [ $\delta_r(\text{CH}_2)$ ] permettent de la même manière

d'obtenir des informations sur la compacité de l'empilement des chaînes [18-20]. Dans notre cas le dédoublement en deux pics à 720 et 708  $\text{cm}^{-1}$  peut également être interprété comme un empilement orthorhombique. Enfin, il faut aussi mentionner l'éventualité de la présence de deux types d'empilement, l'un monoclinique et l'autre hexagonal par exemple qui serait également marqué par l'apparition de deux pics distincts. La variation d'intensité relative des deux pics des modes de déformation de roulement selon la température semble appuyer cette dernière hypothèse. L'absence des bandes de progressions des modes de wagging des  $\text{CH}_2$ , entre 1150 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , bien résolues dans le cas de chaînes cristallisées, confirment que les chaînes ne sont pas cristallisées (cf. Figure 66).

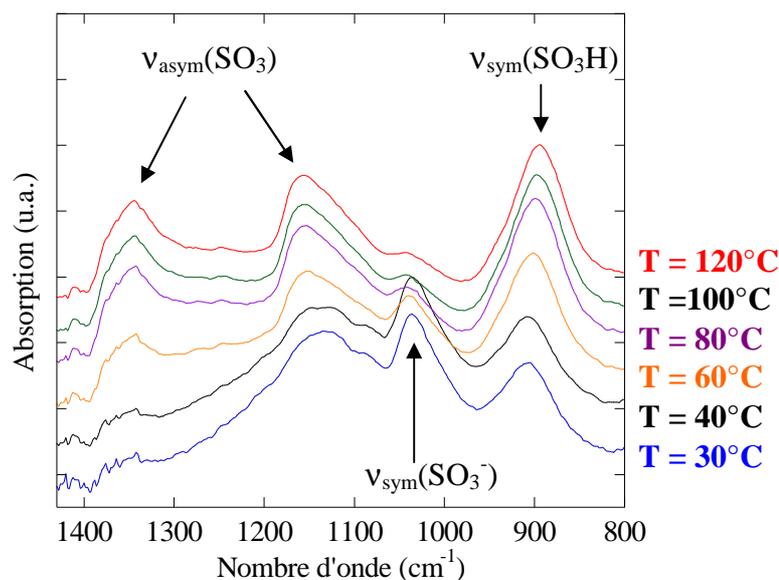
On peut donc déduire de ces mesures spectroscopiques que les chaînes alcanes ne sont pas dans une conformation all *trans* et présentent une grande flexibilité. Les données IR ne permettent, certes, pas de trancher sur l'organisation des chaînes mais révèlent une organisation relativement bien définie malgré le désordre conformationnel, cohérente avec un comportement cristal-liquide.

#### *Groupement sulfonique et eau*

La zone 2500-3700  $\text{cm}^{-1}$  est également la zone correspondant aux vibrations d'élongation de H-O-H [ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ]. On observe ici l'apparition d'une large bande d'absorption centrée vers 3450  $\text{cm}^{-1}$ , comme dans le cas de l'adsorption d'eau dans les membranes Nafion® contenant des groupements acides sulfoniques [21-22]. L'augmentation de cette bande peut alors être attribuée à l'adsorption d'eau sur le groupement sulfonique qui devient significative vers 60°C.

D'autre part, le pic large et peu intense autour de 1630  $\text{cm}^{-1}$  à 120°C correspond aux vibrations de déformation de l'eau [ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ] [21-26]. Lorsque la température diminue, ce pic disparaît au profit d'un pic plus intense autour de 1720  $\text{cm}^{-1}$  à 30°C. Cette dernière absorption peut être attribuée aux vibrations de déformation de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  [ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ ] [21-24]. L'adsorption d'eau quand la température diminue s'accompagne donc de l'ionisation de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La Figure 66 représente les spectres d'absorption IR du  $\text{C}_8$  dans la zone caractéristique des vibrations d'élongation du groupement  $\text{SO}_3$ . Si on se réfère aux études réalisées sur le Nafion® et autres sulfonates, la position de la bande caractéristiques des vibrations d'élongation symétriques du groupement  $\text{SO}_3$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3)$ ] permet de faire la distinction entre le groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{SO}_3^-$ , dans la mesure où le premier donne naissance à une bande d'absorption vers 920  $\text{cm}^{-1}$  [21, 23-27] et le second vers 1040-1060  $\text{cm}^{-1}$  [21-33]. A 120°C, le pic d'absorption à 890  $\text{cm}^{-1}$  est donc attribué aux vibrations d'élongation symétriques du groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3\text{H})$ ]. Quand la température diminue, ce pic se déplace vers les grands nombre d'onde (902  $\text{cm}^{-1}$  à 30°C) et son intensité diminue. Parallèlement le pic d'absorption à 1040  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations d'élongation symétriques du groupement  $\text{SO}_3^-$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3^-)$ ] et on observe que ce pic s'intensifie quand la température diminue. L'asymétrie de ce pic qui s'étale vers les petits nombre d'onde peut être attribuée à la formation de liaisons H sur le groupement sulfonique [32]. Le nombre de groupements sulfoniques  $\text{SO}_3\text{H}$  diminue donc au profit de groupement sulfonate  $\text{SO}_3^-$  quand la température diminue.



**Figure 66: Spectres d'absorption IR du C<sub>8</sub> entre 30 et 120°C pris lors du refroidissement: vibrations du groupement sulfonique.**

Par ailleurs, les bandes à 1340 et 1154  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations d'élongation antisymétriques [ $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3^-)$ ] dont on observe, quand la température diminue, pour la première une disparition progressive, et pour la seconde un décalage vers les petits nombres d'onde. Ces variations peuvent également être interprétées comme une variation du rapport du nombre de groupements  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{SO}_3\text{H}$ .

On peut alors proposer à l'observation de ces phénomènes l'explication suivante: la diminution de la température, qui s'accompagne d'une adsorption d'eau, permet la formation d'une sphère de solvation autour du groupement sulfonique qui dissocie le proton labile du groupement acide sulfonique. Cet échange est marqué par la diminution de l'absorption caractéristique du groupement  $\text{SO}_3\text{H}$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3\text{H})$ ] au profit de celui du  $\text{SO}_3^-$  [ $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_3^-)$ ] d'une part, et d'autre part par l'apparition simultanée du pic caractéristique des vibrations de déformation de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  [ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ ]. Cette ionisation engendrerait une différence de géométrie au niveau de la tête polaire modifiant ainsi l'arrangement des entités hydrophiles. La modification de la structure globale serait alors permise par la flexibilité des chaînes aliphatiques désordonnées qui s'adaptent à l'organisation imposée par les têtes polaires.

La nature chimique des acides *n*-alcanesulfoniques semble donc apporter une grande souplesse d'organisation modulable par la quantité d'eau adsorbée. Pour illustrer ces possibilités de structurations nous allons nous appuyer sur le cas du dopant C<sub>16</sub>.

### Cas du dopant C<sub>16</sub>

La Figure 67 représente les diffractogrammes du C<sub>16</sub> hydraté obtenus lors d'un chauffage à 25°C, 62°C et 120°C puis lors du refroidissement à 60°C, 50°C et 20°C, ainsi que les projections radiales obtenues à partir de ces clichés.

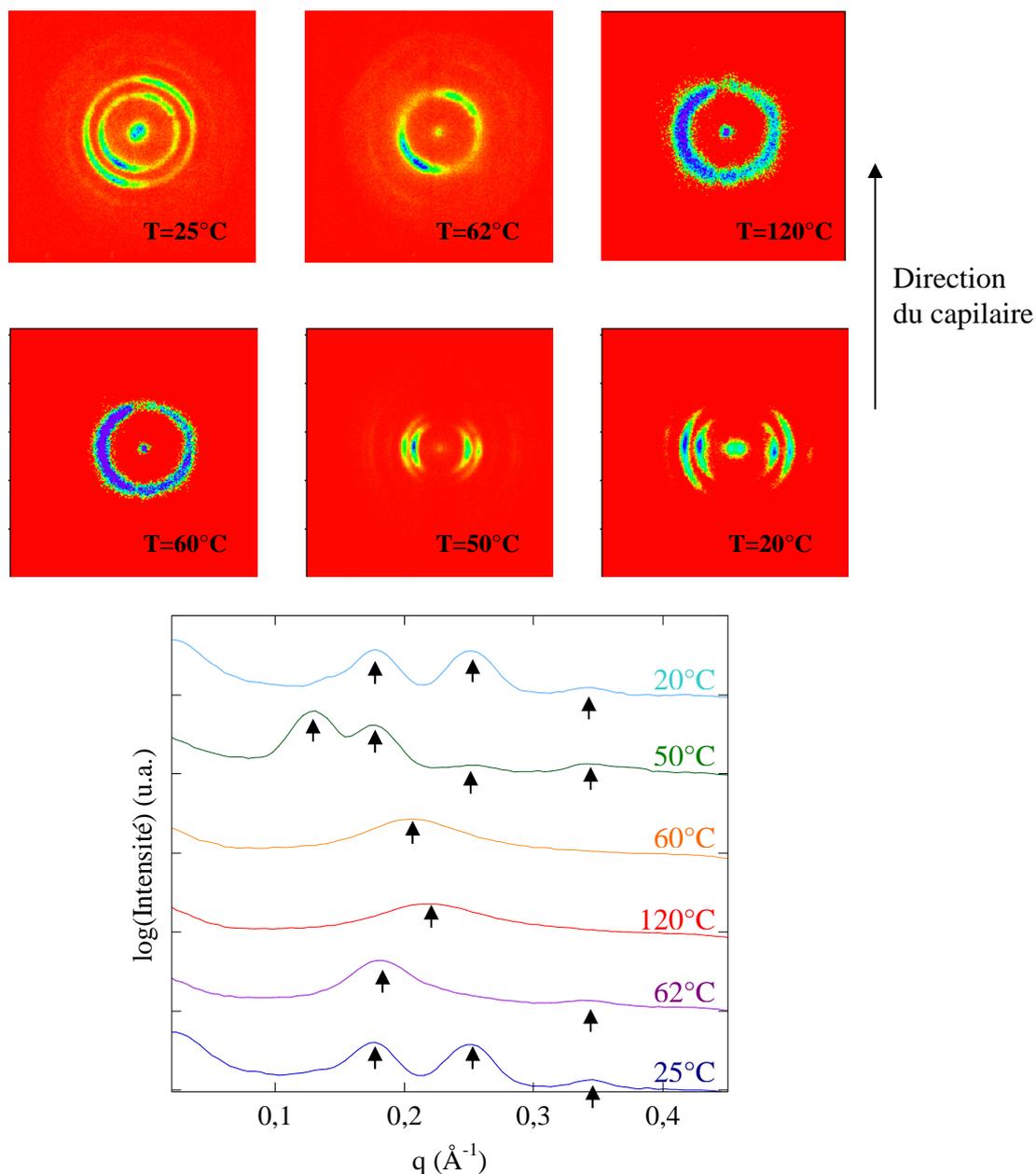


Figure 67: Diffractogrammes 2D et projections radiales du C<sub>16</sub>.

A 25 et 20°C, en début et fin de cycle thermique, on observe deux figures de diffraction fortement anisotropes dont la projection radiale présente les mêmes pics de Bragg. Cette observation atteste d'une même structure mais dans une orientation différente dans le capillaire et de la réversibilité des transitions de phases observées. La forte anisotropie de la figure de diffraction à 20°C suggère une structure orientée, soit lamellaire avec le plan des lamelles selon l'axe du capillaire, soit colonnaire avec l'axe des colonnes selon ce même axe. Etant donné le rapport des distances caractéristiques déduites des pics de Bragg (1,  $\sqrt{2}$ , 0,4 et  $\sqrt{3}$ , 82), cette structure n'est ni lamellaire (rapport 1,2,3...) ni hexagonale (1,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ...). De plus en réalisant des ajustements de paramètres selon un réseau oblique ou rectangulaire, une minimisation de l'écart par la méthode des moindres carrés fait converger les paramètres vers

un arrangement en carré. Dans un arrangement carré, les valeurs des positions des pics de Bragg sont alors données par  $q = 2\pi.a^* \sqrt{h^2 + k^2}$ , avec  $a^*=1/a$ . Les données sont donc dans un premier temps interprétées par un réseau carré sans règles d'extinction particulière et l'ajustement par la méthode des moindres carrés donne une distance caractéristique  $a=35,9\text{Å}$  (cf. Tableau 8).

h	k	q ajustement ( $\text{Å}^{-1}$ )	q expérimental ( $\text{Å}^{-1}$ )
0	1	0,175	0,178
1	1	0,248	0,252
0	2	0,350	0,345

**Tableau 8: Indexation des pics de la structure à 20°C selon un réseau bidimensionnel carré de paramètre  $a=35,9\text{Å}$ .**

A 62°C, le diffractogramme est également anisotrope et les deux pics de Bragg correspondent à des distances dans un rapport 1,88 proche de 2. On attribue donc cette structure une phase lamellaire de distance interlamellaire  $d=36,0\text{Å}$  (déterminée par ajustement selon la méthode des moindres carrés).

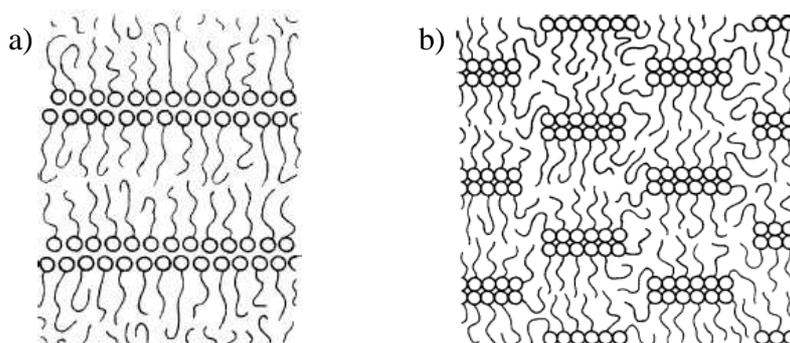
A 120 et 60°C on observe une figure de diffraction isotrope qui se projette en un pic large correspondant à une distance centrée sur 30,5Å et 28,6Å respectivement. Ce genre d'observation est caractéristique d'un état liquide isotrope ou nématique. Cependant les phases nématiques sont très rares pour les molécules amphipathiques et les observations MOP n'ont pas mis en évidence de texture caractéristique d'une phase nématique. Aussi on attribue ces diffractogrammes à un état liquide isotrope. De plus il est couramment observé parmi les savons que dans l'état isotrope il reste un ordre lamellaire moyen qui se propage peu provenant des petits morceaux de lamelles [34-35]. La largeur de ce pic correspond donc à une distribution de distance entre des objets qui fluctuent. De plus la distance caractéristique extraite du pic de Bragg diminue quand la température augmente, ce qui est également observé dans le cas des savons à état isotrope : l'agitation thermique engendre des distorsions dans la chaîne alcane, la distance bout à bout est alors plus faible, les entités se rapprochent.

A 50°C, le diffractogramme est également anisotrope et présente des pics de Bragg commun avec celui à 20°C. On attribue donc ce diffractogramme à une structure 3 qu'on suppose lamellaire ou colonnaire et qui présente des points communs avec les structures 1 et 2. Etant donné les rapports des distances caractéristiques déduites des pics de Bragg, on propose une indexation selon un réseau 2D colonnaire rectangulaire. Dans un arrangement rectangulaire, les valeurs des positions des pics de Bragg sont alors données par  $q = 2\pi.\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2}}$ , avec  $a^*=1/a$  et  $b^*=1/b$ . Un ajustement des données selon la méthode des moindres carrés donne  $a=36,0\text{Å}$ ,  $b=50,1\text{Å}$  (cf. Tableau 9).

h	k	q ajustement ( $\text{\AA}^{-1}$ )	q expérimental ( $\text{\AA}^{-1}$ )
0	1	0,126	0,131
1	0	0,175	0,178
0	2	0,251	0,252
1	2	0,306	0,300
2	0	0,349	0,345
2	1	0,371	0,375

**Tableau 9: Indexation des pics de la structure à 50°C selon un réseau 2D rectangulaire de paramètres  $a=36,0\text{\AA}$  et  $b=50,1\text{\AA}$ .**

Dans le cas des alcanates de sodium anhydres, Skoulios [14-15] propose l'interprétation suivante: A température ambiante, les savons alcalins sont organisés en une forme cristalline lamellaire. Les têtes polaires comme les chaînes alcanes sont régulièrement ordonnées et les chaînes alcanes sont dans une conformation *all trans*. Lorsqu'on chauffe l'échantillon, l'ordre entre les chaînes alcanes est perdu et ces dernières adoptent des conformations désordonnées (cf. Figure 68a). Les tensions résultantes mènent à la rupture des lamelles en de petits rubans qui peuvent s'organiser en réseau rectangulaire (cf. Figure 68b). La taille des rubans est alors déterminée par l'équilibre entre l'agitation thermique des chaînes alkyles et la cohésion des têtes polaires. Quand l'agitation thermique augmente la taille des rubans diminue. A un certain point il se produit une rupture dans l'organisation des têtes polaires carboxyliques qui libèrent de la mobilité aux chaînes aliphatiques qui peuvent alors adopter une conformation désordonnée sur toute la longueur de la chaîne, ce qui n'est pas le cas dans la structure en rubans. En effet dans la structure ruban, seuls les bouts de chaînes sont complètement libres. La partie de la chaîne proche du groupement carboxylique est forcée dans une conformation ordonnée à cause de l'arrangement des têtes carboxyliques. Cette structuration n'est pas totalement perdue dans l'état liquide isotrope dans ce sens ou les auteurs observent par RX l'existence de petits domaines mésomorphes.



**Figure 68: Structures en feuillets (a) et en rubans (b) des alcanates de sodium décrites par Skoulios et al. [14-15].**

En tenant compte de l'addition d'eau à basse température, on peut dans le cas du dopant  $C_{16}$  proposer l'interprétation suivante (cf. Figure 69-70) : A 20°C, la présence d'eau en interaction avec les têtes polaires permet de générer une courbure au niveau des interfaces entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques (cf. Figure 69); les molécules s'organisent alors en colonnes de forme sphérique elles-mêmes organisées en un réseau carré de dimension  $a=35,9\text{\AA}$ . Quand la température augmente, l'eau s'évapore et les colonnes s'aplatissent en

rubans qui forment alors une structure rectangulaire dans laquelle la distance caractéristique de  $36,0\text{\AA}$  est conservée. Plus la température augmente encore, plus d'eau s'évapore et les rubans se rejoignent en une organisation lamellaire ( $d=36,0\text{\AA}$ ). Quand la température augmente, l'agitation thermique rend alors les lamelles de plus en plus instables et ces dernières se coupent. On obtient alors un état isotrope avec une mémoire de l'organisation en bicouche ( $d=28,6\text{\AA}$  à  $120^\circ\text{C}$ ). La taille du dopant C16 est par ailleurs estimée par le logiciel ACDlab en position *all trans* à  $23\text{\AA}$ , ce qui confirme que les têtes polaires sont séparées par une bicouche de chaînes alcanes plus ou moins ordonnées selon l'organisation.

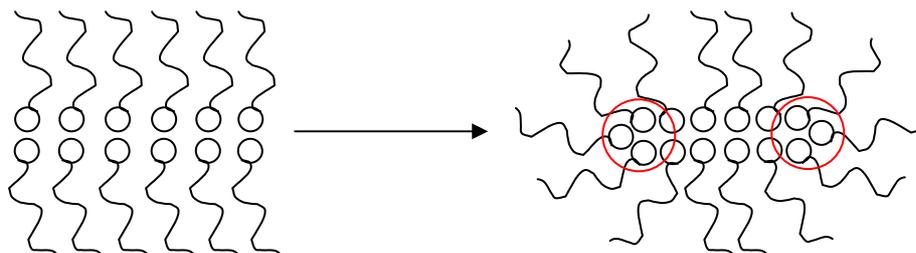


Figure 69: Influence de l'eau sur la géométrie de la tête polaire des dopants Cx.

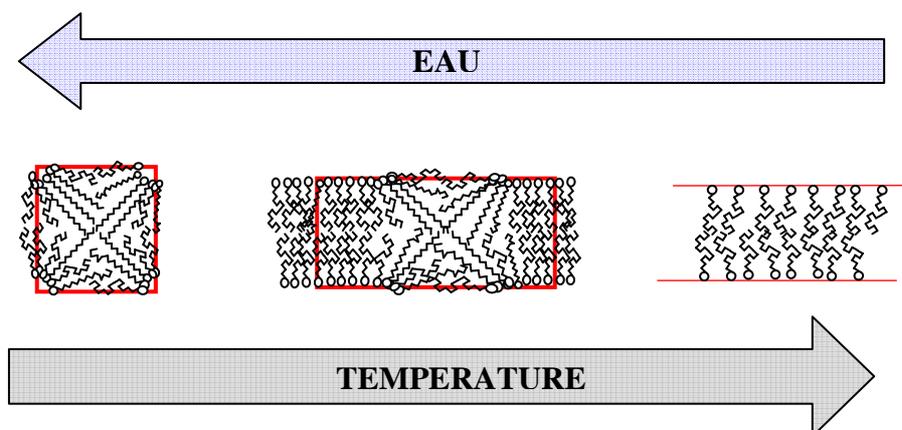


Figure 70: Représentation schématique du comportement thermotrope des dopants Cx en présence d'eau.

Les différentes morphologies observées sont alors rendues possibles par interaction avec les molécules d'eau qui introduisent un degré de mobilité supplémentaire au niveau de la tête polaire. Il apparaît donc possible de contrôler la structure, en contrôlant et la température et la quantité d'eau adsorbée par les dopants Cx.

L'utilisation de plusieurs méthodes complémentaires à température variable permet donc de proposer une organisation structurale et son évolution avec la température pour ces systèmes jusqu'à présent jamais étudiés.

## ***D. Dopage et mise en œuvre***

### **1. Dopage en solution**

Le dopage de la poly(aniline) PANI-EB et de la tétra(aniline) TANI-EB par les acides *n*-alcanesulfoniques est réalisé en solution dans le *m*-crésol pour la poly(aniline) et dans le chloroforme pour la tétra(aniline) sous agitation magnétique pendant 5 semaines, jusqu'à obtention d'une solution visuellement homogène. Pour ce faire la poly(aniline) ou la tétra(aniline) et le dopant sont introduits de façon à obtenir un taux de dopage de 50% molaire, c'est-à-dire un dopant pour deux motifs aniline. Au contact du dopant, la poly(aniline) comme la tétra(aniline) passe d'une couleur bleue à verte caractéristique de l'état dopé.

### **2. Mise en forme**

Pour des raisons de viscosité et de mise en œuvre, les concentrations utilisées ne sont pas les mêmes pour TANI et PANI, les solutions de PANI étant plus visqueuses.

Les films de poly(aniline) dopée sont coulés à 45 ou 55°C sur une plaque chauffante à partir de 1,1 ml de solution à 0,83% en masse de poly(aniline) dopée. Pour ce faire la solution est placée à l'intérieur d'un joint circulaire en téflon plaqué sur une plaque de poly(propylène-co-éthylène) (cf. Figure 71). L'évaporation contrôlée puis le séchage dure 7 jours. On n'observe pas de différences significatives de comportement entre les films coulés à 45 ou 55°C, aussi par la suite on ne parlera que des films coulés à 45°C. Les films auto-supportés mesurent entre 15 et 45 μm d'épaisseur. Des dépôts sur lame de verre sont également réalisés en évaporant quelques gouttes de solution à 0,83% dans les mêmes conditions.

Les films de tétra(aniline) dopées sont obtenus par évaporation du chloroforme de solution à 0,50% dans une enceinte thermostatée à 0°C en présence de desséchant pour éviter la condensation de l'eau sur les films. Les films obtenus sont craquelés et très cassants. Les études sont alors réalisées à partir de poudre homogénéisée au moyen d'un mortier pour les différentes analyses.

Des dépôts sur lame de verre résultent de l'évaporation de quelques gouttes de solution à 2,00%. Les dépôts entre 0 et 20°C sont effectués dans l'enceinte thermostatée après refroidissement préalable des solutions à la température adéquate. L'évaporation du solvant pour les échantillons formés à une température supérieure à 25°C est réalisée sur une plaque chauffante.



**Figure 71: Films de PANI dopée sur substrat et auto-supportés.**

Pour toute l'étude présente, les différents composés (PANI, TANI et Cx) proviennent des mêmes lots de synthèse afin d'éliminer les possibles différences imputables à la pureté des composés. La présence d'eau liée aux différents constituants est prise en compte dans la composition des mélanges utilisés pour former les supermolécules dopées. Les dopants puis les supermolécules dopées sont conservées ensemble afin d'avoir subi la même histoire thermique. Afin de s'affranchir des phénomènes de vieillissement [34], les mesures comparées sont réalisées au même moment.

## Références

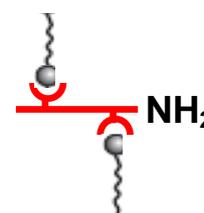
- [1] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomères**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p85, (2002).
- [2] B.Z. Lubentsov, O.N. Timofeeva, M.L. Khidekel, **Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H<sub>2</sub>O, PANI-NH<sub>3</sub>**, *Synth. Met.*, **45**, 235, (1991).
- [3] B. Lubentsov, O. Timofeeva, S. Saratovskikh, V. Krinichnyi, A. Pelekh, V. Dmitrenko, M. Khidekel, **The study of conducting polymer interaction with gaseous substances IV. The water content influence on polyaniline crystal structure and conductivity**, *Synth. Met.*, **47**, 187-192, (1992).
- [4] A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J.P. Travers, C. Menardo, **Water absorption study in polyaniline**, *Synth. Met.*, **29**, 457, (1989).
- [5] W. Luzny, M. Sniechowski, J. Laska, **Structural properties of emeraldine base and the role of water contents: X-Rays diffraction and computer modelling study**, *Synth. Met.*, **126**, 27, (2002).
- [6] P.M. Beadle, Y.F. Nicolau, A. Banka, P. Rannou, D. Djurado, **Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures**, *Synth. Met.*, **95**, 29, (1998).
- [7] P. Rannou, **Poly(aniline): Synthèse, Mise en Oeuvre et Vieillessement**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre II, p119, (1998).
- [8] Y. Cao, S. Li, Z. Xue, D. Guo, **Spectroscopic and electrical characterization of some aniline oligomers and polyaniline**, *Synth. Met.*, **16**, 305, (1986).
- [9] A.P. Monkman, P. Adams, **Structural characterisation of polyaniline free standing films**, *Synth. Met.*, **41**, 891, (1991).
- [10] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre II, p45-48, (2004).
- [11] K. Binnemans, **Ionic Liquid Crystals**, *Chem. Rev.*, **105**, 4148, (2005).
- [12] R. Zniber, R. Achour, M. Zoubair Cherkaoui, B. Donnio, L. Gehringer, D. Guillon, **Columnar mesophase from a new hybrid siloxane-triphenylene**, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2208, (2002).
- [13] F. Nekelson, H. Monobe, Y. Shimizu, **A new double-decker phthalocyanine mesogen**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3874, (2006).
- [14] A. Skoulios, V. Luzzatti, **Structure of Anhydrous Sodium Soaps at High Temperatures**, *Nature*, **183**, 1310, (1959).

- [15] A. Skoulios, V. Luzzatti, **La structure des colloïdes d'association. III. Description des phases mésomorphes des savons de sodium purs, rencontrées au-dessus de 100°C**, *Acta Cryst.*, **14**, 278, (1961).
- [16] Y. Hendrikx, J. Charvolin, **Structural phase transformations induced by the addition of decanol to hexagonal phase of the binary sodium decylsulphate/water system**, *Liq. Cryst.*, **11**, 677, (1992).
- [17] R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger, **C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains**, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5145, (1982).
- [18] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder, **Nonplanar Conformers and the Phase Behavior of Solid n-Alkanes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237, (1982).
- [19] C. Almirante, G. Minoni, G. Zerby, **Mechanism of Solid to Liquidlike Phase Transition of Alkyl Chains in Bilayer Systems. An Infrared Spectroscopic Study of [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MnCl<sub>4</sub> and [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>**, *J. Phys. Chem.*, **90**, 852, (1986).
- [20] M. Borja, P.K. Dutta, **Fatty Acids in Layered Metal Hydroxides: Membrane-like Structure and Dynamics**, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5435, (1992).
- [21] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, **Perfluorinated membrane (Nafion) : FT-IR study of the state of water with increasing humidity**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4619, (1999).
- [22] C. Korzeniewski, D.E. Snow, R. Basnayake, **Transmission infrared spectroscopy as a probe of Nafion film structure: analysis of spectral regions fundamental to understanding hydration effects**, *Applied Spectroscopy*, **60**, 599, (2006).
- [23] M. Ludvingsson, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, **FTIR study of water in cast Nafion films**, *Electrochim. Acta*, **45**, 2267, (2000).
- [24] R. Iwamoto, K. Oguro, M. Sato, Y. Iseki, **Water in perfluorinated sulfonic acid Nafion membranes**, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6973, (2002).
- [25] R.M. Blanchard, R.G. Nuzzo, **An infrared study of the effects of hydration on cation-loaded Nafion thin films**, *J. Polym. Sci. -part B- Polym. Phys.*, **38**, 1512, (2000).
- [26] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, A. Zecchina, **Interaction of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, and Pyridine with the superacid perfluorosulfonic membrane Nafion: An IR and Raman study**, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11937, (1995).
- [27] J. Ostrowska, A. Narebska, **Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1**, *Colloid and Polymer Sc.*, **261**, 93, (1983).

- [28] Y. Wang, Y. Kawano, S.R. Aubuchon, R.A. Palmer, **TGA and time-dependent FTIR study of dehydration Nafion-Na membrane**, *Macromolecules*, **36**, 138, (2003).
- [29] S.R. Lowry, K.A. Mauritz, **An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy**, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4665 (1980).
- [30] D. Nandan, K.K. Pushpa, V.B. Kartha, P.K. Wahi, R.M. Iyer, **Infrared investigations on perfluorosulphonate (Nafion-117) membranes in the H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> and tetramethylammonium[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>] ionic forms**, *Ind. J. Chem.*, **33A**, 395, (1994).
- [31] G. Xie, T. Okada, **Fourier transform infrared spectroscopy study of fully hydrated Nafion membranes of various cation forms**, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **205**, 113, (1998).
- [32] S.H. Park, C.E. Lee, **Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Lamellar Copper Alkylsulfonates: Self-Assembled Monolayer vs Bilayer Structure**, *Chem. Mater.*, **18**, 981, (2006).
- [33] F. Mathevet, P. Masson, J.F. Nicoud, A. Skoulios, **Liquid Crystals from Supramolecular Guanidinium Alkanesulfonates**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9053, (2005).
- [34] P. Rannou, **Poly(aniline): Synthèse, Mise en Oeuvre et Vieillessement**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p211, (1998).

# Chapitre III

## Etude des supramolécules Tétra(aniline) dopées



La tétra(aniline) est le plus petit oligomère d'aniline représentatif de l'unité de répétition de la poly(aniline). Pour cette raison, on s'attend à ce que les édifices supramoléculaires obtenus par interaction entre des acides de Brønsted et ces deux composés de nature chimique similaire, présentent des similarités concernant leur organisation structurale, leurs transitions de phase et leur dynamique moléculaire. Les supramolécules de TANI dopées, par leur faible masse moléculaire et leur monodispersité, présentent cependant une plus grande simplicité structurale comparée à leur analogue polymère. Ces caractéristiques devraient faciliter l'interprétation des données expérimentales. Pour cette raison il nous a paru instructif de précéder l'étude des PANI dopées par celle des TANI dopées par les mêmes acides, à savoir les acides *n*-alcanesulfoniques (Cx). L'organisation de ce chapitre est la suivante: nous étudierons tout d'abord la stabilité thermique des édifices supramoléculaires. Nous nous attacherons ensuite à l'étude des transitions de phase par calorimétrie différentielle à balayage (DSC: Differential Scanning Calorimetry), puis à l'étude structurale par diffraction des rayons X. Nous terminerons par un aperçu de la dynamique moléculaire dans ces systèmes par diffusion incohérente quasiélastique des neutrons (IQNS: Incoherent Quasielastic Neutron Scattering). Les propriétés spectroscopiques dans la gamme de l'UV-Vis-PIR seront quant à elles détaillées dans le chapitre V-A.

### *A Stabilité thermique*

La stabilité thermique est étudiée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) réalisée sous atmosphère d'azote en chauffant environ 13mg de poudre de TANI[Cx] à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les courbes d'ATG des TANI[Cx], comparées à celles des dopants Cx et de la TANI, sont reportées sur la Figure 72.

Ces courbes montrent tout d'abord que les supramolécules ont un comportement intermédiaire entre celui des dopants ou de la TANI pris isolément, ce qui confirme l'interaction ionique entre la tétra(aniline) et le dopant. De plus on observe que les supramolécules ont un comportement très similaire indépendamment de la taille du dopant, contrairement aux acides *n*-alcanesulfoniques dont la stabilité thermique dépend beaucoup de la longueur de la chaîne aliphatique. Cette observation atteste de la formation d'objets similaires. Notamment la température de dégradation dépend peu de la longueur de la chaîne aliphatique du dopant, ce qui suggère que la dégradation est due à la rupture de l'interaction ionique (dédopage). De plus cette comparaison avec les acides *n*-alcanesulfoniques suggère que le mécanisme de dégradation des acides libres est bimoléculaire, puisque cette dernière se trouve très fortement ralentie quand les dopants sont 'attachés' au tétramère.

Comme pour les acides *n*-alcanesulfonique (cf. chap. II-B-2), la perte de masse entre 30 et 100°C, clairement observée sur les courbes dérivées de TG (cf. Figure 72), est attribuée à une élimination d'eau faiblement liée en interaction avec le groupement sulfonique très hygroscopique. Cette quantité d'eau est estimée entre 1 et 2 molécules d'eau par supramolécule. Comme dans le cas de TANI et PANI pris isolément (cf. chap. II-A et B), il est possible que l'amorce de la dégradation soit due à une évaporation d'une eau de cristallisation fortement liée. La température de dégradation  $T_{deg}$  est estimée aux alentours de 250-260°C.

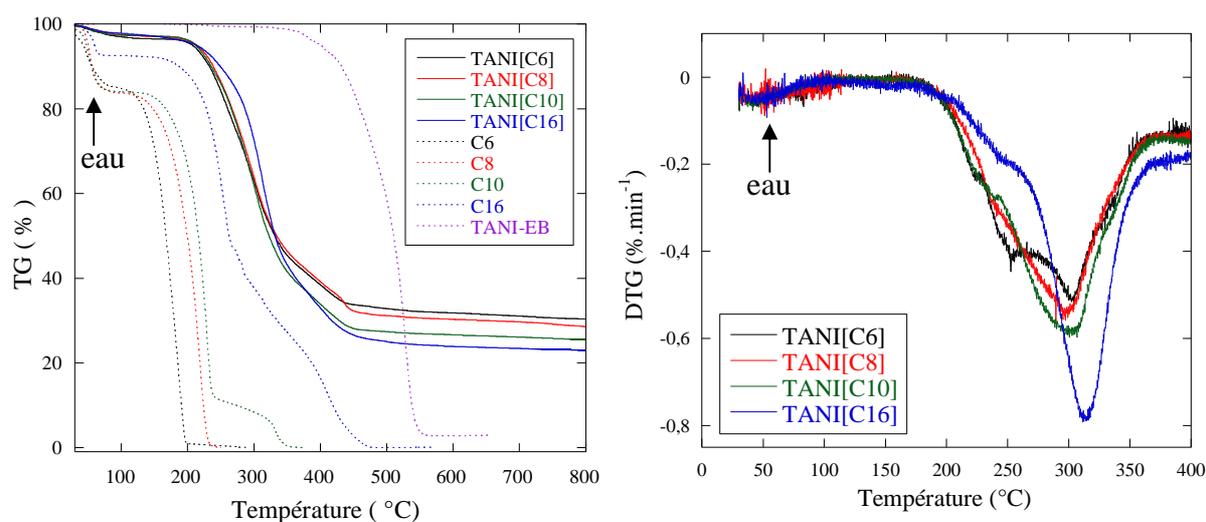


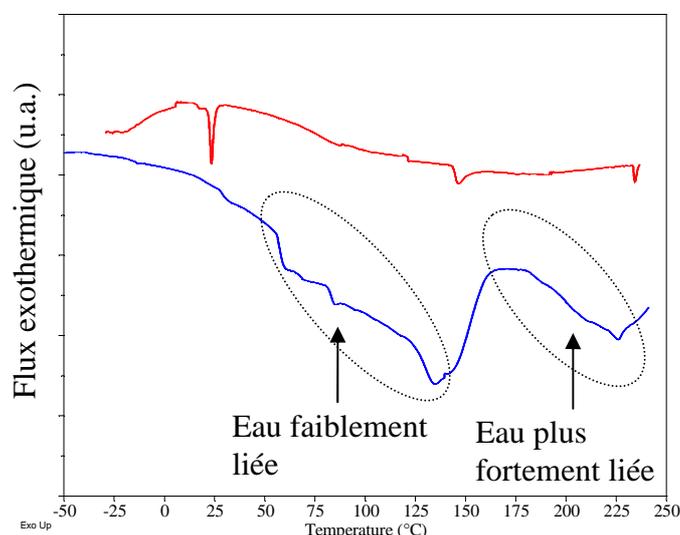
Figure 72: ATG des tétra(aniline) dopées, TANI[Cx], comparées aux dopants Cx et à la tétra(aniline) base, réalisée à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

## B Transitions de phase

L'étude des transitions de phases des tétra(aniline) dopées est réalisée par DSC sous flux d'azote. Le comportement de ces supramolécules s'avère complexe et l'utilisation de

plusieurs cycles de chauffage/refroidissement à différentes vitesses est nécessaire à la compréhension des phénomènes observés.

Avant toute mesure on réalise un premier chauffage à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  qui permet de vérifier la stabilité thermique de l'échantillon, d'évaporer les solvants résiduels et d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon. La nécessité d'un tel pré-traitement thermique est clairement mise en évidence par la comparaison entre la courbe obtenue lors du premier et lors du second chauffage, comme présenté dans les cas de TANI[C<sub>8</sub>] dont le comportement est typique (cf. Figure 73). Les températures ainsi mises en évidence correspondent aux pertes de masses enregistrées par ATG sur la Figure 72 (en tenant compte du fait que ces deux expériences n'ont pas été réalisées à la même vitesse) ce qui confirme que cette première étape a bien permis d'enlever de l'eau adsorbée. Les courbes présentées par la suite ont été enregistrées lors de chauffages après un refroidissement lent (typiquement entre  $0,1$  et  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) depuis l'état isotrope tel qu'il sera détaillé plus loin.



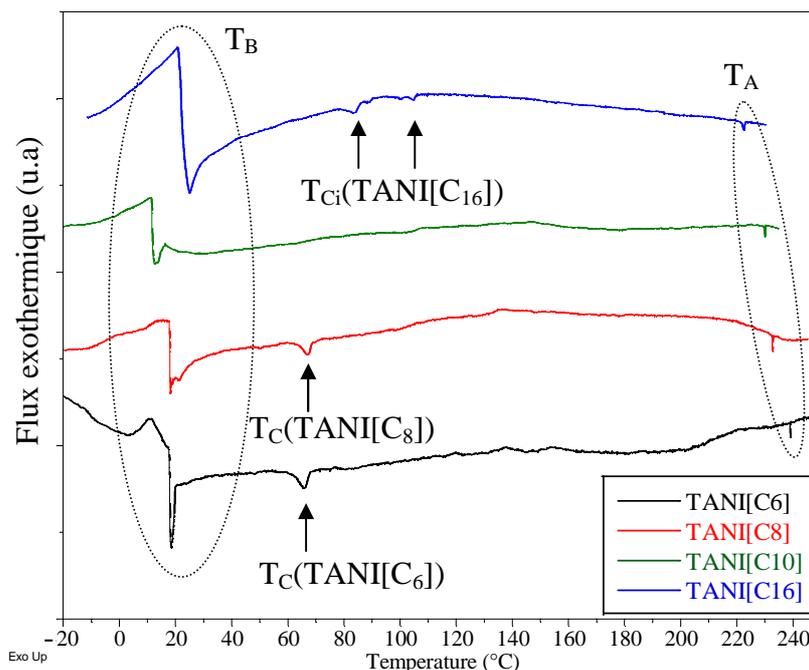
**Figure 73:** Thermogrammes de TANI[C<sub>8</sub>] enregistrés à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  lors du premier chauffage (courbe bleue) et lors du second (courbe rouge).

La Figure 74 représente les thermogrammes enregistrés lors d'un chauffage lent (à  $0,5$  ou  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Ces courbes sont représentatives du comportement de la famille des TANI[Cx] et présentent certaines caractéristiques communes :

- A haute température un endotherme fin peu énergétique à  $T_A$  comprise entre  $220$  et  $240^{\circ}\text{C}$ .
- La présence d'un exotherme suivi de façon abrupte d'un endotherme à  $T_B$  autour de  $20^{\circ}\text{C}$ .
- Une succession d'endothermes plus ou moins marqués à  $T_{Ci}$  entre  $20$  et  $220^{\circ}\text{C}$ .

Au-delà de la température  $T_A$  on peut observer visuellement que les morceaux de films sont fondus et que le matériau s'est regroupé en une goutte au milieu du creuset. On qualifie cet état de liquide isotrope.

Les effets thermiques caractéristiques repérés par  $T_A$ ,  $T_B$  et  $T_{Ci}$  sont par la suite discutés séparément.



**Figure 74:** Thermogrammes des TANI[C<sub>x</sub>] obtenus lors d'un chauffage à  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $x=6, 8, 10$  et à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $x=16$ , après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.

## 1. Transition vers l'état isotrope ( $T_A$ )

La Figure 75 représente les thermogrammes obtenus lors de cycles thermiques autour de cette transition à différentes vitesses sur le cas particulier de TANI[C<sub>16</sub>] qui illustre le comportement commun aux différentes tétra(aniline) dopées. Les températures et enthalpies massiques obtenues à partir de telles courbes pour les différentes tétra(aniline) dopées sont reportées dans le Tableau 10. Etant donné que l'expérience est réalisée sous un flux d'azote continu, l'hypothèse selon laquelle cette transition énergétique serait liée à une désorption/adsorption d'une eau jusque là fortement liée, est exclue.

On observe que la température au maximum du pic dépend de la longueur de la chaîne alcane du dopant mais, que pour un même composé, elle varie très peu avec la vitesse. De plus l'enthalpie associée est faible (inférieure à  $0,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Ces observations suggèrent donc que cette transition n'implique pas la rupture des interactions ioniques. De plus, ces observations, dans le cas de molécules mésogènes, sont caractéristiques d'une transition entre une mésophase nématique et liquide isotrope [1-2], mettant en jeu des interactions faibles de type Van der Waals. Dans notre cas, elle peut s'interpréter comme la transition vers un état dans lequel les chaînes alcanes sont dans un état fondu et certaines interactions  $\pi$  entre cycles benzéniques de la TANI rompues, si bien que les tétramères peuvent se déplacer dans un fondu de queues alcanes, ce qui confère au matériau une certaine fluidité. D'autre part on observe que cette transition apparaît à une température d'autant plus élevée que le nombre de carbones de la chaîne alcane du dopant diminue. L'agitation thermique permettrait donc de mettre en mouvement les dopants. A partir d'un certain point l'agitation serait telle qu'elle permettrait de casser des interactions  $\pi$  entre les cycles benzéniques. Plus le nombre de

carbones est important, plus les groupements méthylènes des dopants sont influents et plus la température  $T_A$  est basse. Cet état dans lequel les supramolécules peuvent se déplacer, et le liquide obtenu couler, est alors qualifié d'état isotrope.

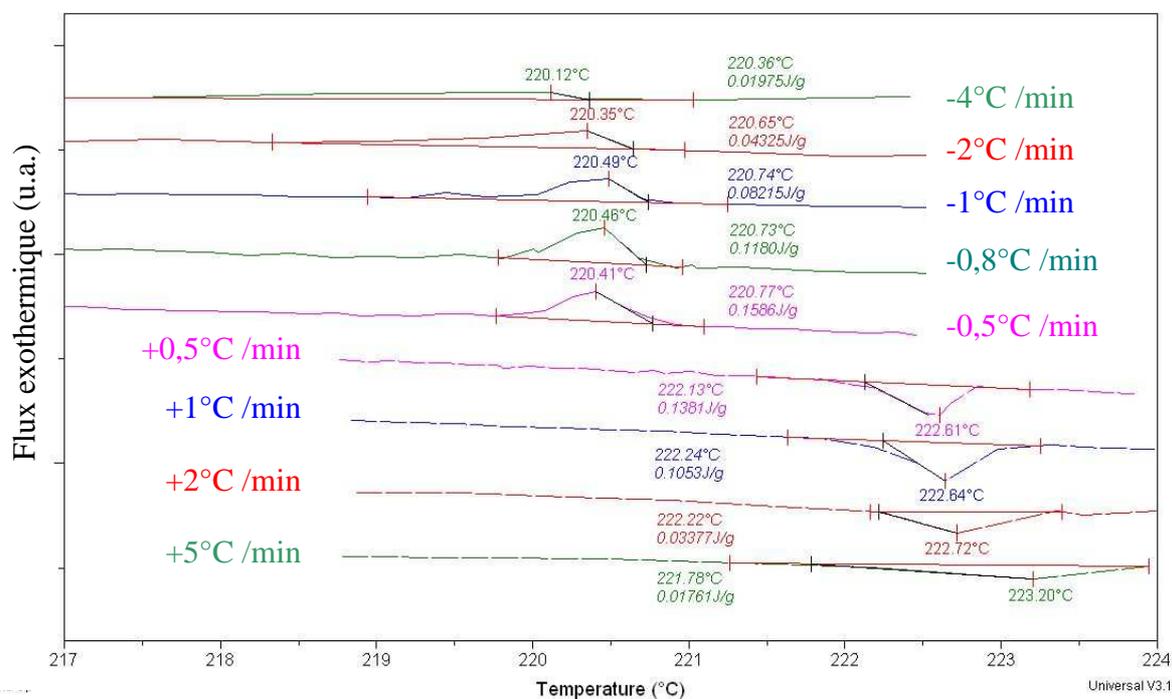


Figure 75: Flux de chaleur mesuré par DSC lors de cycles thermiques de chauffage/refroidissement à différentes vitesses autour de la transition précédant la dégradation sur TANI[C<sub>16</sub>].

Vitesse de chauffage	TANI[C <sub>6</sub> ]		TANI[C <sub>8</sub> ]		TANI[C <sub>10</sub> ]		TANI[C <sub>16</sub> ]	
	$T_A$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_A$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_A$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_A$ (°C)	$\Delta H$ (J.g <sup>-1</sup> )
+20°C/min					232,4	0,392		
+10°C/min	240,5	0,305	234,2	0,204				
+5°C/min			233,2	0,267	229,0	0,466	223,2	0,018
+2,5°C/min	239,4	0,303	232,9	0,166	230,1	0,304		
+2°C/min			232,7	0,243	230,0	0,492	222,7	0,034
+1°C/min	239,1	0,099	232,6	0,110	230,0	0,127	222,6	0,105
+0,5°C/min	239,0	0,079	232,6	0,173	229,8	0,317	222,6	0,138
Vitesse de refroidissement								
-4°C/min			231,6	0,296			220,1	0,020
-2°C/min	236,2	0,200	231,7	0,207	228,7	0,243	220,4	0,043
-1°C/min	238,3	0,401	232,0	0,193			220,5	0,082
-0,8°C/min	238,0	0,388	231,9	0,196	228,8	0,388	220,5	0,118
-0,5°C/min					229,1	0,457	220,4	0,159

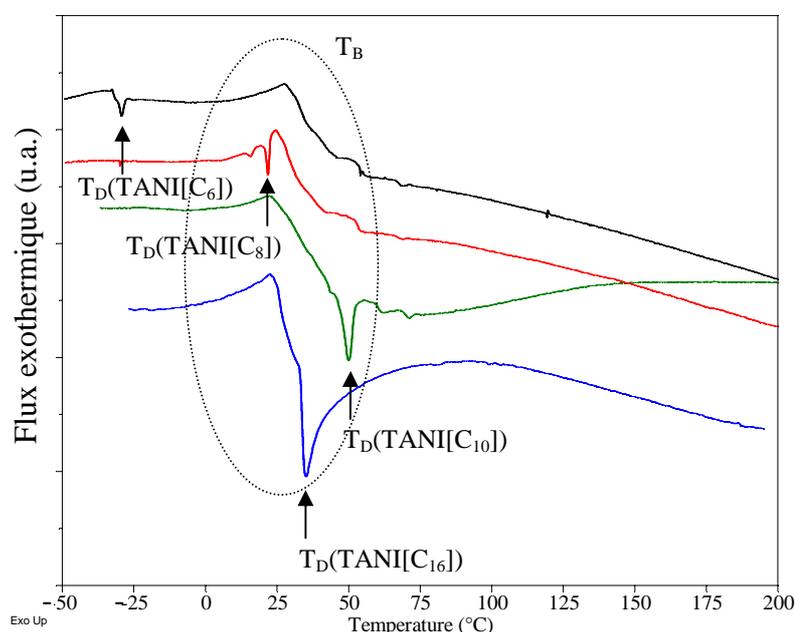
Tableau 10: Températures  $T_A$  et enthalpies caractéristiques, obtenus lors de chauffages/refroidissement à différentes vitesses des TANI[C<sub>x</sub>].

## 2. Mésophases (T<sub>B</sub>, T<sub>C</sub> et T<sub>D</sub>)

La Figure 76 représente les thermogrammes obtenus lors du chauffage des TANI[C<sub>x</sub>], x=6,8,10 à 2,5°C.min<sup>-1</sup> et de TANI[C<sub>16</sub>] à 2,0°C.min<sup>-1</sup>. Cette vitesse de chauffage permet de mettre en évidence la superposition de deux phénomènes:

- premièrement un endotherme fin à T<sub>D</sub> dont la position varie avec la taille du dopant,
- deuxièmement pour T<sub>B</sub> compris entre 0 et 50°C la succession d'un exotherme et d'un endotherme, accompagné d'un changement de ligne de base, qui est commun à la famille étudiée.

Cette première transition énergétique est attribuée à un ordonnancement structural dépendant de la taille du dopant alors que la première est attribuée à une manifestation caractéristique de l'édifice supramoléculaire formé.



**Figure 76: Thermogrammes des tétra(aniline) dopées TANI[C<sub>x</sub>] obtenus lors d'un chauffage à 2,5°C.min<sup>-1</sup> pour x=6,8,10 et à 2,0°C.min<sup>-1</sup> pour x=16, après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.**

### Transition associée à T<sub>B</sub>

On s'intéresse à l'exotherme proche de la température ambiante et on étudie son évolution avec la vitesse de chauffage. Les Figures 77 à 80 représentent les thermogrammes des TANI[C<sub>x</sub>] pour différentes vitesses de chauffage entre 0,5 et 10°C.min<sup>-1</sup>.

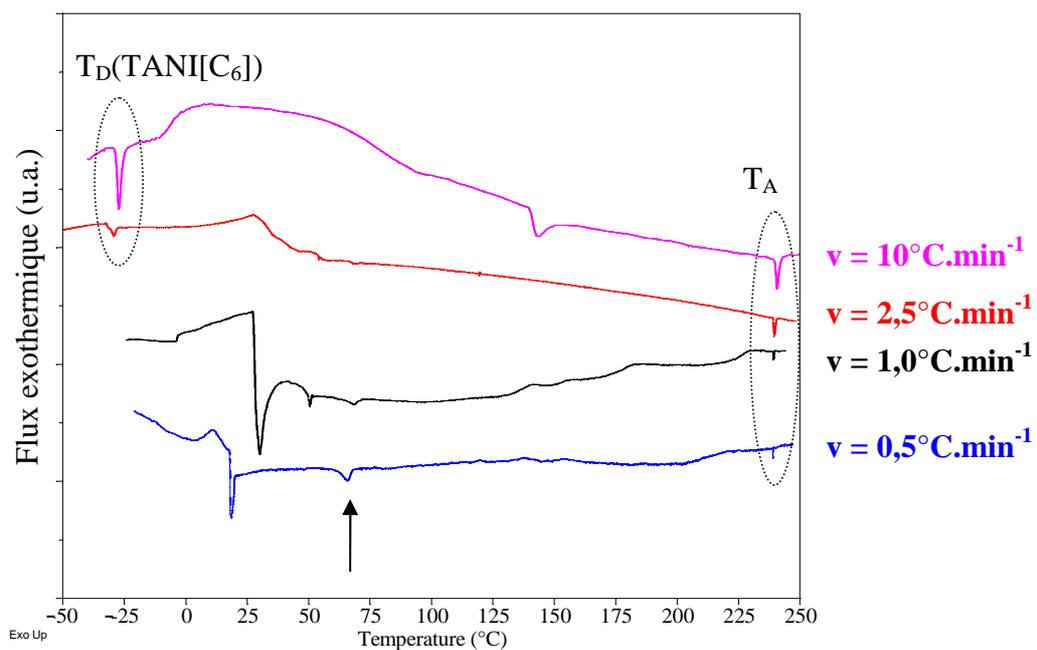


Figure 77: Thermogrammes de TANI[C<sub>6</sub>] obtenus lors de chauffage à différentes vitesses après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.

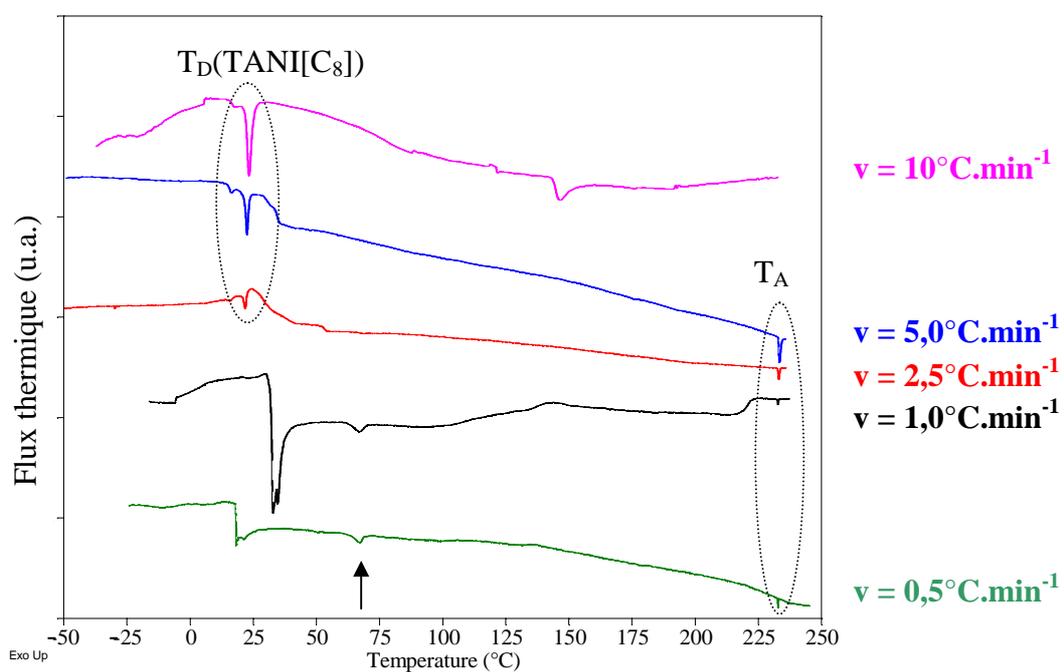


Figure 78: Thermogrammes de TANI[C<sub>8</sub>] obtenus lors de chauffage à différentes vitesses après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.

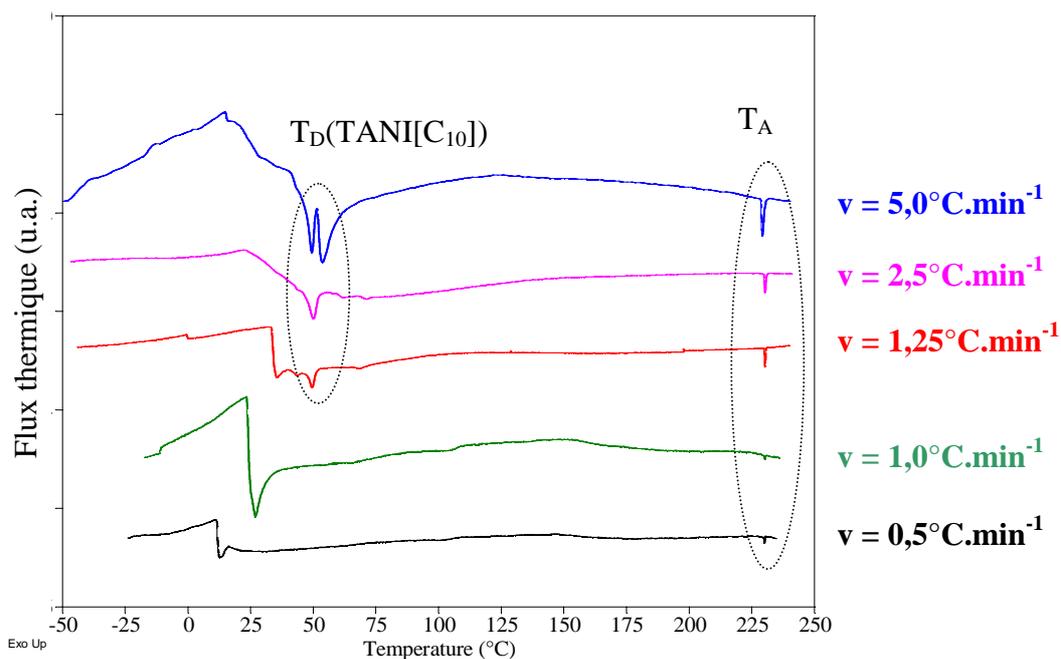


Figure 79: Thermogrammes de TANI[C<sub>10</sub>] obtenus lors de chauffage à différentes vitesses après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.

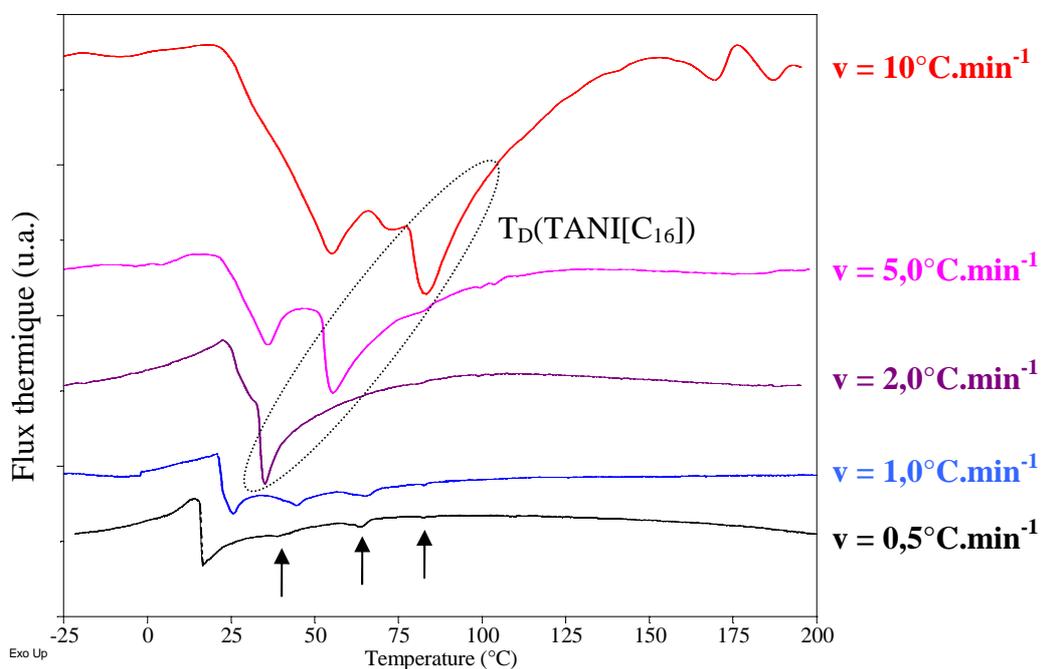


Figure 80: Thermogrammes de TANI[C<sub>16</sub>] obtenus lors de chauffage à différentes vitesses après un refroidissement lent depuis l'état isotrope.

Cet exotherme est observable pour toutes les TANI[C<sub>x</sub>] et évolue de façon similaire avec la vitesse de chauffage (cf. Figures 77-80): il est déplacé vers les basses températures quand la vitesse de chauffage diminue et l'endotherme apparaît de façon d'autant plus abrupte que la vitesse de chauffage est petite. A faible vitesse cet endotherme est fin et à une température d'autant plus élevée que le dopant est petit sauf dans le cas de TANI[C<sub>16</sub>] (cf. Figure 74). De plus, pour certaines vitesses, on observe une variation plus ou moins marquée de la ligne de base lors de cette transition qui fait penser à un phénomène de type transition vitreuse.

Etant donné que les TANI[C<sub>x</sub>] sont hygroscopiques, le fait que ce phénomène apparaisse vers 0°C peut laisser penser que de l'eau est impliquée dans la transition observée. En effet, il est possible que de l'eau fortement liée soit associée à la partie polaire constituée par le groupement sulfonique en interaction ionique avec l'azote de la TANI. Aussi peut-on penser que cet ordonnancement/désordonnement est du à l'eau fortement liée sur le groupement sulfonique qui gagne de la mobilité vers 0°C. Etant donné que les molécules d'eau sont isolées les unes des autres et engagées dans des liaisons H avec les supramolécules, on n'observerait alors pas de fusion à 0°C caractéristique de l'eau pure. Cette mobilité permettrait cependant une amélioration de l'organisation au niveau de la tête polaire du dopant et du matériau en général qui est marquée par un large exotherme. Cette mobilité deviendrait de plus en plus importante quand la température augmente au point de détruire l'ordre établi, marqué par un endotherme. Le fait que la température caractéristique de cet endotherme dépende de la taille du dopant indique que l'amélioration de l'ordre obtenu, ainsi que sa disparition, concernent non seulement le groupement polaire mais l'édifice supramoléculaire dans son ensemble.

### Transitions associées à T<sub>Ci</sub>

On s'intéresse maintenant aux endothermes apparaissant lors des chauffages lents à 0,5 et 1°C.min<sup>-1</sup>, à la température T<sub>C</sub> pour les TANI[C<sub>x</sub>], x=6,8,10 (cf. Figures 77-79), et aux températures T<sub>C1</sub>, T<sub>C2</sub> et T<sub>C3</sub> pour TANI[C<sub>16</sub>] (cf. Figure 80). Ces températures ainsi que les énergies associées sont regroupées dans les Tableaux 11 et 12. Dans le cas de TANI[C<sub>6</sub>] et TANI[C<sub>8</sub>], les températures et énergies sont comparables alors que dans le cas de TANI[C<sub>10</sub>], la transition est très peu marquée, large et de faible énergie, mais également observable lors d'un chauffage à 1,25°C.min<sup>-1</sup>, à T<sub>C</sub>=68,6°C (0,42 J.g<sup>-1</sup>).

Vitesse de chauffage	TANI[C <sub>6</sub> ]		TANI[C <sub>8</sub> ]		TANI[C <sub>10</sub> ]	
	T <sub>C1</sub> (°C)	ΔH <sub>C1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>C1</sub> (°C)	ΔH <sub>C1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>C1</sub> (°C)	ΔH <sub>C1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )
0,5°C.min <sup>-1</sup>	65,7	5,33	67,1	3,56	62,7	0,57
1,0°C.min <sup>-1</sup>	68,0	1,52	66,9	2,27	65,9	0,48

Tableau 11: Température T<sub>1</sub> et énergie associée, des TANI[C<sub>x</sub>], x=6,8,10.

Vitesse de chauffage	T <sub>C1</sub> (°C)	ΔH <sub>C1</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>C2</sub> (°C)	ΔH <sub>C2</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>C3</sub> (°C)	ΔH <sub>C3</sub> (J.g <sup>-1</sup> )
0,5°C.min <sup>-1</sup>	38,9	1,74	64,1	4,72	82,6	0,33
1,0°C.min <sup>-1</sup>	44,3	6,34	65,4	3,40	82,5	0,22

Tableau 12: Températures T<sub>C1</sub>, T<sub>C2</sub>, et T<sub>C3</sub> et énergies associées, de TANI[C<sub>16</sub>].

**Transition associée à T<sub>D</sub>**

Sur la Figure 76, on observe que la position du pic correspondant à T<sub>D</sub> se décale vers les hautes températures quand la taille du dopant augmente pour x=6,8,10, et que le cas où x=16 déroge à cette règle. D'autre part, l'énergie associée à ces transitions augmente avec la taille du dopant (cf. Tableau 13). Ces observations mènent donc à penser qu'il s'agit d'une transition structurale mettant en jeu la chaîne alcane du dopant.

On étudie ensuite l'évolution de ce pic avec la vitesse de chauffage (cf. Figures 77-80). Pour toute la famille étudiée, ce pic à T<sub>D</sub> est observable pour des vitesses comprises entre 1,25 et 10°C.min<sup>-1</sup>. Pour x=6,8,10 la position de ce pic varie peu avec la vitesse de chauffage et l'énergie associée diminue quand la vitesse de chauffage diminue. Pour x=16, la position de ce pic est décalée vers les basses températures de façon importante quand la vitesse de chauffage diminue. De plus l'énergie associée est importante et il est difficile d'observer cette transition aux faibles vitesses de chauffage. Les caractéristiques des pics d'ordonnement sont reportées dans le Tableau 13.

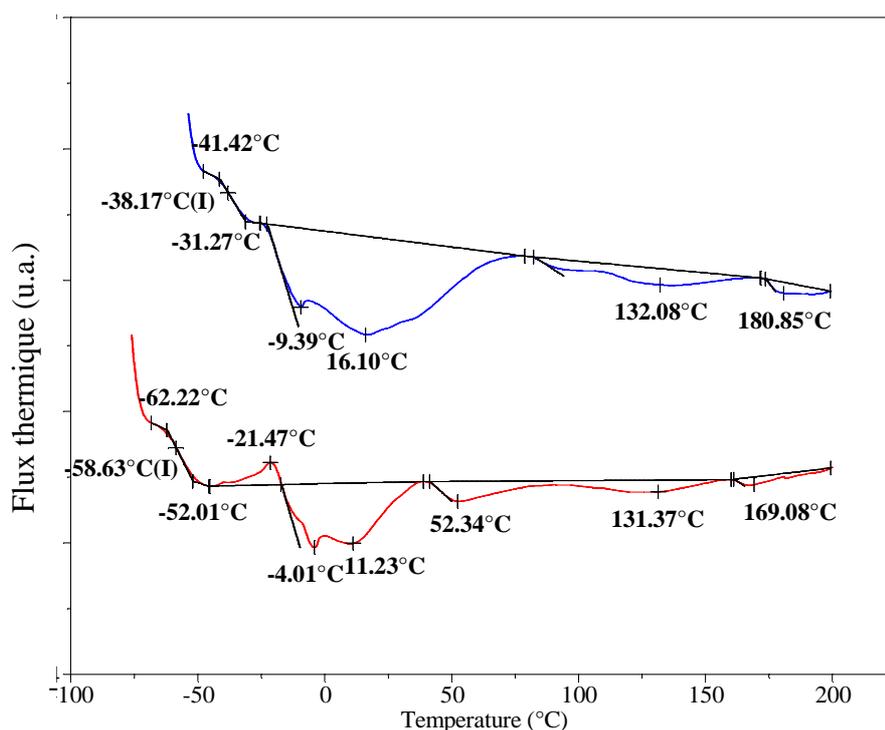
Vitesse de chauffage	TANI[C <sub>6</sub> ]		TANI[C <sub>8</sub> ]		TANI[C <sub>10</sub> ]		TANI[C <sub>16</sub> ]	
	T <sub>D</sub> (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>D</sub> (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>D</sub> (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>D</sub> (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )
10,0°C.min <sup>-1</sup>	-27,4	0,69	23,1	1,15			83,3	5,0*
5,0°C.min <sup>-1</sup>			22,3	0,95	53,6	3,04	55,4	13,6*
2,5°C.min <sup>-1</sup>	-29,4	0,36	21,7	0,48	49,8	2,32		
2,0°C.min <sup>-1</sup>							35,9	23,2*
1,25°C.min <sup>-1</sup>					49,2	1,93		

**Tableau 13:** Températures T<sub>D</sub> et énergies associées observées lors de chauffage à différentes vitesses des TANI[C<sub>x</sub>]. \* valeurs données à titre indicatif en considérant une ligne de base horizontale à partir de l'onset du pic, car les pics se superposent avec d'autres phénomènes (cf. Figure 80).

Enfin, on observe lors des chauffages à 10°C.min<sup>-1</sup>, un endotherme entre 140 et 170°C, correspondant à une énergie de l'ordre de 1 J.g<sup>-1</sup> aussi bien sur les échantillons non séchés que sur les échantillons ayant déjà subi un cycle thermique (cf. Figures 73,77-80). Cette transition uniquement observée à cette vitesse mais sur tous les échantillons, est désignée par T<sub>10</sub>.

**3. Transition vitreuse**

La Figure 81 représente deux thermogrammes enregistrés sur TANI[C<sub>16</sub>] lors d'un chauffage à 20°C.min<sup>-1</sup>. Les mesures sont précédées d'une trempe à l'azote liquide, réalisée à partir de l'état isotrope, destinée à empêcher la cristallisation et favoriser la formation de zones amorphes. On observe à basse température un changement de ligne de base similaire à ceux observés lors des transitions vitreuses de composés amorphes. Ce phénomène est net dans le cas du dopant C<sub>16</sub> mais plus difficile à observer dans le cas des dopants plus courts. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 14.



**Figure 81:** Thermogrammes enregistrés sur TANI[C<sub>16</sub>] à 20°C.min<sup>-1</sup> après une trempe thermique réalisée depuis l'état isotrope.

Cette transition est attribuée à des phénomènes de T<sub>g</sub>, relatifs aux chaînes alcanes des dopants [5]. Les écarts de température observés entre les deux mesures peuvent être attribués au fait qu'il est difficile d'empêcher la cristallisation lors de la trempe et de la contrôler. La courbe rouge correspondrait à un système très amorphe, présentant donc une basse T<sub>g</sub>. Au passage de la T<sub>g</sub> le gain de mobilité des chaînes alcanes permettrait au système de cristalliser d'où l'exotherme observé. La succession des endothermes suivant correspondant à la fusion de ces zones organisées. Dans le cas bleu, le système contiendrait des zones cristallines retardant l'apparition de la T<sub>g</sub>.

	TANI[C <sub>6</sub> ]	TANI[C <sub>8</sub> ]	TANI[C <sub>10</sub> ]	TANI[C <sub>16</sub> ]
T <sub>g</sub> (°C)	-29*	-27*	-46*	-58

**Tableau 14:** T<sub>g</sub> des TANI[C<sub>x</sub>] observées lors d'un chauffage à 20°C.min<sup>-1</sup> après une trempe à l'azote liquide depuis l'état isotrope. \* peu marquée.

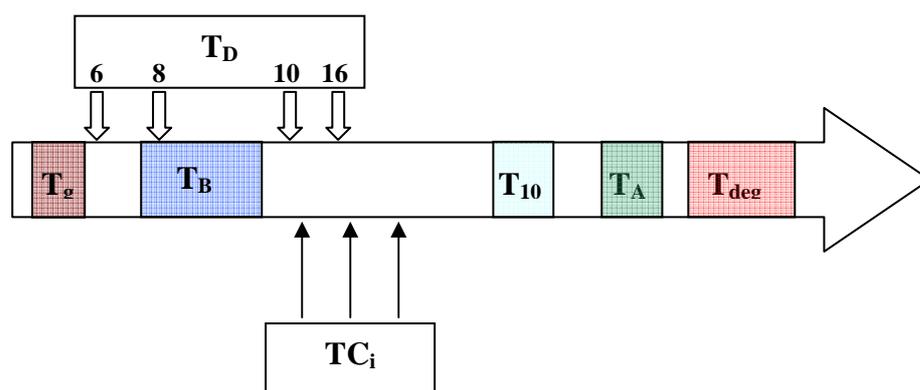
#### 4. Schéma de comportement

En résumé, ces résultats mettent en évidence un comportement thermique riche marqué par:

- une transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des queues alkyles des dopants,
- une transition commune à la famille des TANI[C<sub>x</sub>], T<sub>B</sub> liée aux mouvements de la tête sulfonique en interaction avec la tétra(aniline) et qui peut également s'expliquer par la présence d'eau fortement liée au niveau de l'interaction ionique,

- l'existence à haute température ( $T > T_A$ ) d'un état 'liquide isotrope',
- une transition à  $T_{10}$  observable uniquement à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour tous les composés,
- une transition caractéristique du dopant qu'on peut attribuer à une fusion de la chaîne aliphatique qui apparaît à une température  $T_D$  d'autant plus élevée que le dopant est long (sauf pour TANI[C<sub>16</sub>]),
- des transitions observables à faible vitesse à la température  $T_C$ , mais également aux températures  $T_{Ci}$  pour TANI[C<sub>16</sub>] entre  $T_B$  et  $T_A$ .

Ces différentes transitions sont positionnées sur une flèche symbolisant l'augmentation de température sur la Figure 82.



**Figure 82:** Schéma représentatif du comportement thermique des TANI[Cx]: les transitions communes (mais dont la température caractéristique varie avec la taille du dopant) sont représentées sur la flèche centrale alors que les transitions dont les caractéristiques dépendent de la taille du dopant (typiquement quand TANI[C<sub>16</sub>] fait exception) sont représentées de part et d'autre de celle-ci.

Le comportement marginal de TANI[C<sub>16</sub>] (variation de  $T_D$  avec la vitesse de chauffage, existence de deux transitions supplémentaires à  $T_{Ci}$ ) peut être imputé à la taille du dopant. En effet dans les systèmes constitués de *n*-alkylsulfonates, que ce soit en interaction ionique avec des ions guanidium [3] ou complexant des ions cuivre II [4], le *n*-tétradécane sulfonate apparaît correspondre à une taille critique de chaîne aliphatique: les systèmes dont le *n*-alcanesulfonate contient moins de 14 carbones ont un comportement, aussi bien d'un point de vue structural que thermique, différent que ceux constitués de chaînes alcanes de plus de 14 carbones. Les TANI[Cx] semblent donc confirmer cette observations et on s'attend à ce que ce composé présente des caractéristiques structurales et dynamiques différentes du reste de la famille étudiée (cf. chapitre III-C et III-D).

## C Organisation structurale

### 1. A température ambiante

On étudie tout d'abord la structure des TANI[Cx] sur des échantillons macroscopiques obtenus par évaporation de solution à 0°C. Le film obtenu étant très cassant et craquelé, les morceaux sont finement broyés en poudre à l'aide d'un mortier puis étudiées par diffraction des rayons X en réflexion (dispositif expérimental N°1 décrit au chapitre II-B-3). Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 83.

Pour chaque échantillon on observe un pic lamellaire plus ou moins large correspondant à une distance  $d_1$  variant avec la longueur du dopant, ainsi que deux pics larges aux grandes valeurs du vecteur de diffusion  $q$ , correspondant à  $d_2=4,5$  et  $d_3=3,5\text{\AA}$ . Ces deux pics larges, indépendantes de la longueur du dopant, sont attribuées respectivement à la distance moyenne entre 2 noyaux benzéniques en interaction  $\pi$  ( $d_3$ ) et à la distance moyenne de corrélation entre les chaînes alcanes des dopants ( $d_2$ ), comme dans le cas des PANI plastodopées [5-7]. Les pics aux petits angles sont larges sur ces échantillons en poudre sauf dans le cas de TANI[C<sub>8</sub>] qui semble s'organiser mieux que les autres à température ambiante.

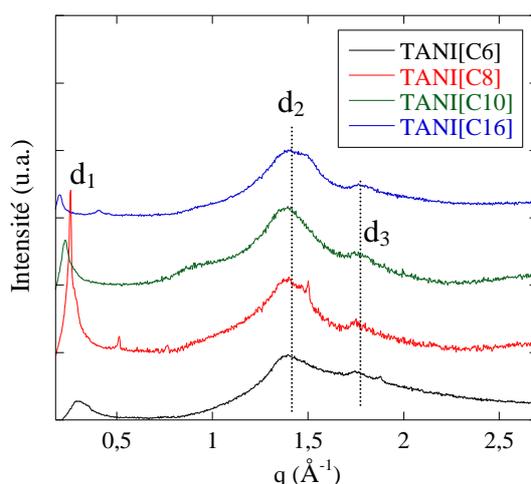


Figure 83: Diffractogrammes de poudre des TANI[Cx].

Dans un deuxième temps, des dépôts sur lame de verre sont obtenus par évaporation de quelques gouttes de solution à 0°C. L'épaisseur de ces derniers est estimée au comparateur entre 2 et 20 $\mu\text{m}$ . La Figure 84 représente les diffractogrammes obtenus à partir des dépôts sur lame de verre en réflexion (dispositif expérimental N°1) pour les TANI[Cx].

Les diffractogrammes obtenus pour les TANI[Cx] sont similaires. La Figure 85 traite plus en détail du cas particulier mais typique de TANI[C<sub>10</sub>]. On observe tout d'abord un ou deux pic(s) suivi(s) de leurs ordres supérieurs (cf. Figure 84, 85a et 85b) correspondant à des distances  $a_1$  et  $a_2$ , ainsi qu'un pic plus large aux petits angles (cf. Figure 84 et 85c) correspondant à une distance  $a_3$ . En réalisant plusieurs échantillons à partir d'une même

solution on observe que l'intensité relative des pics correspondant aux deux distances  $a_1$  et  $a_2$ , varie (cf. Figure 85b), voire qu'une série de pics peut disparaître (cf. Figure 85a). Ces observations prouvent que coexistent plusieurs organisations lamellaires et rejettent l'hypothèse d'une structure plus complexe. L'existence d'un grand nombre d'ordres de diffraction permet de déterminer  $a_1$  et  $a_2$  avec une bonne précision et les distances extraites des pics de Bragg sont regroupées dans le Tableau 15. La formule de Scherer (cf. chapitre II-C) permet d'estimer une distance de cohérence de la structure lamellaire de l'ordre de 300 Å, soit environ 11 lamelles.

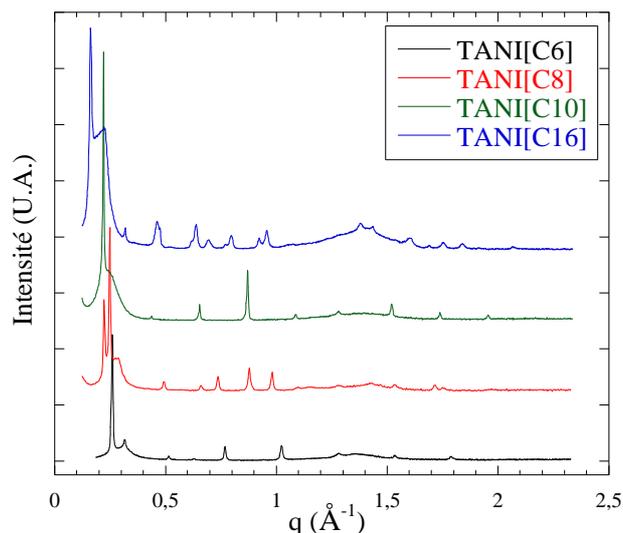


Figure 84: Diffractogrammes obtenus en réflexion des TANI[Cx] déposés sur lame de verre.

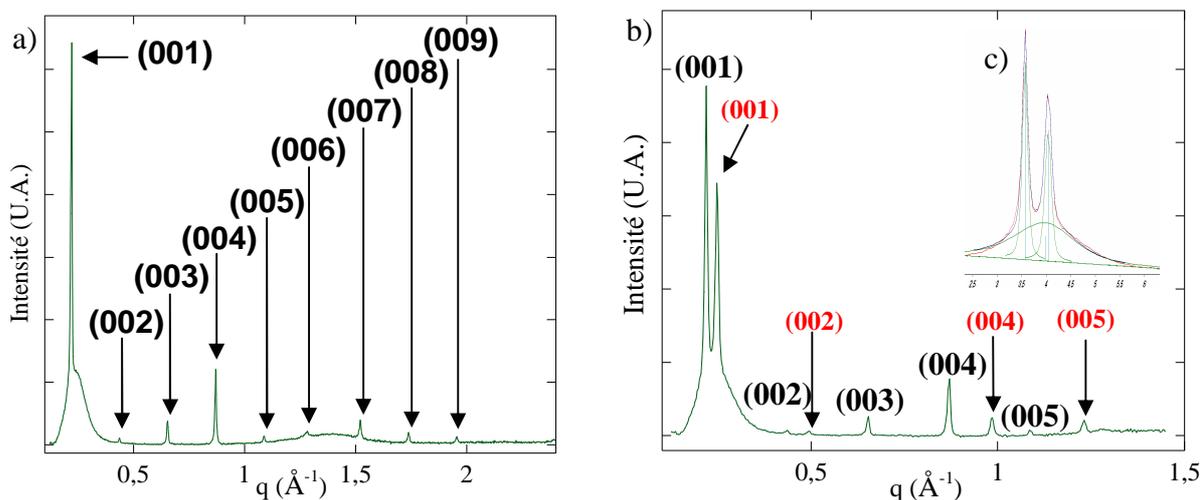
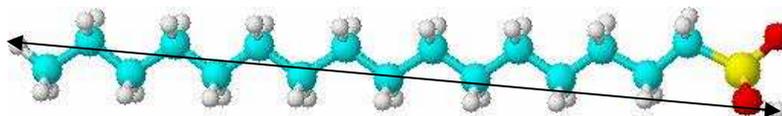


Figure 85: a) Diffractogramme de TANI[C<sub>10</sub>] présentant une seule organisation lamellaire correspondant à une distance de 28,9 Å; b) Diffractogramme de TANI[C<sub>10</sub>] présentant 2 pics ainsi que leurs ordres successifs correspondant à des distances  $a_1$  et  $a_2$  de 28,9 et 25,5 Å; c) zoom de l'ajustement des pics aux petits angles mettant en évidence le pic diffus autour de  $a_3=25,4$  Å. Tous ces diffractogrammes sont obtenus en réflexion sur le dispositif N°1.

	TANI[C <sub>6</sub> ]	TANI[C <sub>8</sub> ]	TANI[C <sub>10</sub> ]	TANI[C <sub>16</sub> ]
a <sub>1</sub> (Å)	24,5	28,6	28,9	39,4
a <sub>2</sub> (Å)	20,0	25,6	25,5	27,2
a <sub>3</sub> (Å)	20,5	22,7	25,4	34,2

**Tableau 15:** Distances interlamellaires extraites des successions de pics de Bragg et du pic large aux petits angles.

On peut par ailleurs estimer la longueur des dopants par optimisation de la structure 3D des acides *n*-alcanesulfoniques grâce à des logiciels comme ACDlab. La distance entre les hydrogènes terminaux ainsi obtenue est reportée dans le Tableau 16. Les distances correspondant aux distances a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub> sont comprises entre 1 et 2 fois la taille des dopants. On attribue donc ces pics à des organisations lamellaires en bicouches dans lesquelles les molécules sont interdigitées, inclinées et/ou dans une conformation non étendue. Les successions d'ordres supérieurs de diffraction de ces pics fins sont donc attribuées à des organisations lamellaires bien définies et le pic plus large, centré sur a<sub>3</sub> (cf. Figure 85c), à une structure en couche moins bonne, amorphe, de faible distance de persistance.



Dopant	C <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> H
d (Å)	10,8	13,3	15,8	23,0

**Tableau 16:** Longueur bout à bout des dopants C<sub>x</sub> en conformation *all-trans*.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'arrangement des chaînes aliphatiques on étudie par spectroscopie IR les modes de vibrations de valence des groupements -CH<sub>2</sub>- qui, comme nous l'avons mentionné au cours de l'étude des acides *n*-alcanesulfoniques (cf. II-C-3) sont des indicateurs de la conformation des chaînes aliphatiques [8-9]. Pour les 4 produits les deux pics intenses à 2847 et 2916 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribués aux vibrations de valence symétriques [ν<sub>sym</sub>(CH<sub>2</sub>),d<sup>+</sup>] et asymétriques [ν<sub>asym</sub>(CH<sub>2</sub>),d<sup>-</sup>] des groupements -CH<sub>2</sub>- (cf. Figure 86). Ces modes apparaissent généralement dans les zones étroites de 2846-2850 et 2915-2920 cm<sup>-1</sup> respectivement pour les chaînes étendues dans la conformation *all trans*, et dans les zones 2854-2856 et 2924-2928 cm<sup>-1</sup> pour les chaînes désordonnées adoptant des conformations gauches [8-9]. On en déduit donc que les chaînes sont dans une conformation *all trans*.

En modélisant les molécules de TANI d'une part et les dopants C<sub>x</sub> d'autre part, on estime la distance entre deux sites de dopage à environ de 10,3Å et la largeur du dopant en conformation *all-trans* inférieure à 3Å. Une interdigitation des chaînes alcanes est donc stériquement possible, tout comme une inclinaison des chaînes par rapport au plan des lamelles.

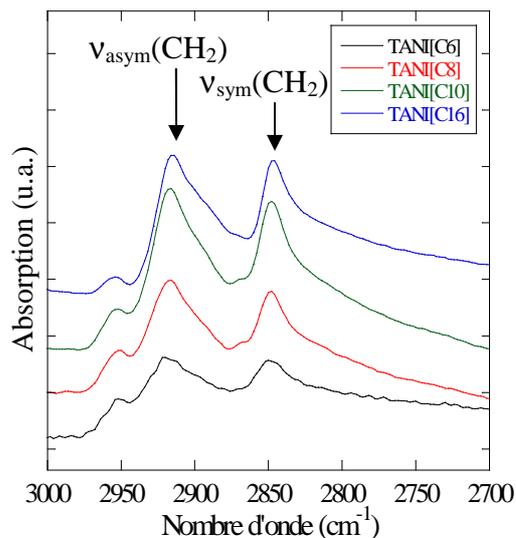


Figure 86: Spectres IRTF (mode ATR) des TANI[C<sub>x</sub>] dans la zone des vibrations d'élongation des CH<sub>2</sub>.

D'autre part les deux pics larges intenses observés sur les poudres correspondant aux distances de 3,5 et 4,5 Å (cf. Figure 83) se trouvent très grandement atténuées. La géométrie utilisée permettant de sonder la structure dans la direction perpendiculaire à la lame de verre, on peut en déduire que le dépôt sur substrat de verre permet donc d'aligner la structure de telle façon que l'empilement lamellaire se trouve perpendiculaire au plan de la lame et celui des cycles benzéniques de la TANI dans le plan de la lame. La distance de corrélation entre les chaînes aliphatiques se trouve alors également dans le plan de la lame. Cette orientation est cohérente avec la tendance à l'alignement homéotrope des acides *n*-alcanesulfoniques (cf. chap. II-C-2) et autres systèmes obtenus par auto-assemblage ionique contenant des chaînes aliphatiques, comme par exemple le complexe de benzenehexacarboxylic (didodecyltriméthylammonium)<sub>6</sub> [BHC- (C<sub>12</sub>D)<sub>6</sub>] [10]. En effet, dans ce dernier cas, les auteurs rapportent une orientation lamellaire SmA<sub>2</sub> parallèle au plan de la lame de verre et indépendante du traitement de surface [10]. L'organisation structurale déduite est représentée sur la Figure 87. Une telle organisation, bien définie à grande échelle et désordonnée à petite échelle est caractéristique d'un état cristal-liquide.

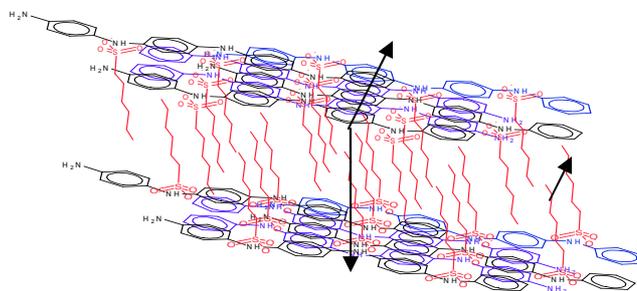


Figure 87: Structure lamellaire des tétra(aniline) dopées.

Ces résultats mettent donc en évidence la structure lamellaire des tétra(aniline)s dopées ainsi qu'un riche polymorphisme de ces matériaux supramoléculaire à la température ambiante. Pour tenter de comprendre ce polymorphisme et faire la part des choses entre la structuration induite par la lame de verre et celle inhérente au matériau, nous allons procéder échantillon par échantillon et étudier aux petits angles l'évolution du pic lamellaire en fonction de la température.

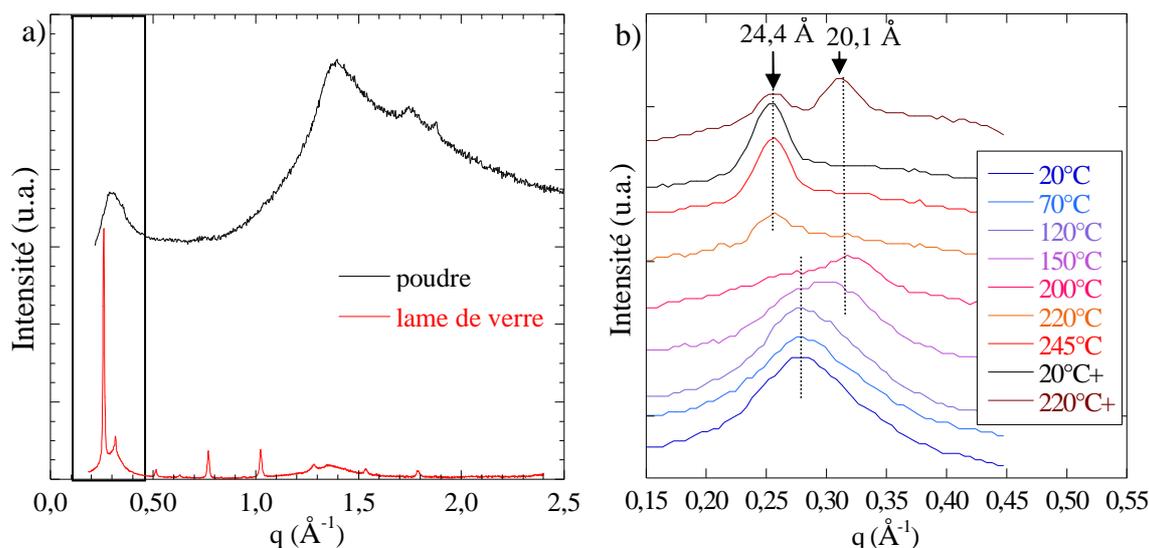
## 2. Evolution de la structure avec la température

### Détails expérimentaux

Pour réaliser l'étude de la structure en fonction de la température on utilise le dispositif expérimental N°2 muni d'une platine chauffante Mettler FP90. Cette platine chauffante permet de chauffer à haute température et de façon précise grâce à un système Peltier de régulation de la température, mais présente l'inconvénient d'être conçue pour des observations en microscopie. En effet les trous d'entrée et sortie de la platine sont étroits et limitent l'angle de diffusion ce qui a restreint notre étude à température variable aux petits angles. Les rampes de chauffage et refroidissement sont effectuées à 10°C.min<sup>-1</sup> puis l'échantillon est laissé 10 min à la température finale pour se stabiliser. Les Figures de diffractions sont collectées au moyen du détecteur bidimensionnel. L'acquisition d'une Figure dure 1h30. Comme lors des expériences de DSC on observe qu'après passage au delà de T<sub>A</sub> le produit fond et coule au fond du tube.

### Cas de TANI[C<sub>6</sub>]

A titre de comparaison, les diffractogrammes pour la poudre de TANI[C<sub>6</sub>] et pour un fin dépôt sur lame de verre, enregistrés aux grands angles obtenus sur le dispositif expérimental N°1, sont reportés sur la Figure 88a. D'autre part, les diffractogrammes obtenus lors du chauffage entre 20 et 245°C de cette poudre de TANI[C<sub>6</sub>] sont regroupés sur la Figure 88b. On observe que l'organisation diffuse initiale se voit modifiée à partir de 150°C et disparaît pour laisser place à une seconde organisation vers 200°C puis une troisième entre 220 et 245°C. Cette dernière organisation correspond à une distance caractéristique de 24,4Å qui est maintenue lors d'un refroidissement à 20°C et est appelée organisation lamellaire 1 (cf. courbe 20°C+ de la Figure 88b). Il est de plus possible, lors de cycles thermiques ultérieurs, d'observer la seconde organisation caractérisée par une distance de 20,1Å (appelée organisation 2), entre 200 et 220°C comme le montre les données récoltées à 220°C (cf. courbe 220°C+ de la Figure 88b). Lors de cette série d'expériences il n'a été possible d'isoler cette dernière organisation, le pic à 24,4Å une fois apparu n'ayant jamais disparu complètement. Il est d'ailleurs possible que des phénomènes d'interaction spécifique avec la surface de verre ou de confinement dans le capillaire stabilisent cette première organisation. A 245°C, la diffraction des Rayons X met en évidence le maintien d'un ordre bien défini dans le liquide comme dans les cas des alcanates de sodium [11-12].



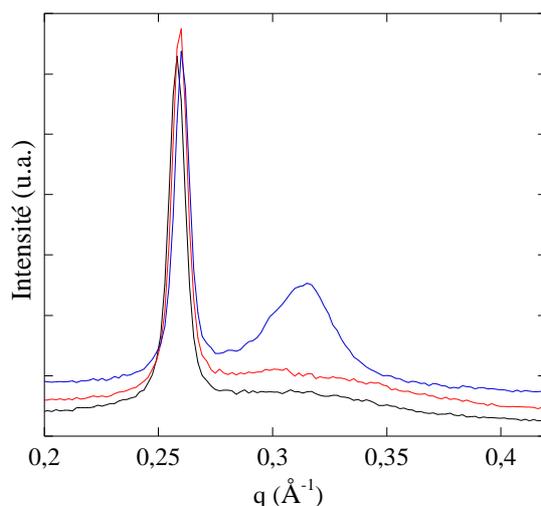
**Figure 88:** a) Diffractogrammes de TANI[C<sub>6</sub>] à température ambiante réalisés sur une poudre et un dépôt sur une lame de verre montrant l'influence de la lame de verre sur l'organisation du matériau. Dans le second cas les 2 pics ainsi que leurs ordres successifs correspondant à des distances de 24,5 et 20,0 Å. b) Diffractogrammes de TANI[C<sub>6</sub>] enregistrés lors du premier chauffage de 20 à 245°C à partir de la poudre. 20°C+ et 220°C+ correspondent à des clichés réalisés lors de cycles thermiques ultérieurs.

A la précision des mesures expérimentales près, il est alors possible d'observer par traitement thermique de la poudre de TANI[C<sub>6</sub>] les mêmes distances caractéristiques que celles observées lors des dépôts sur lame de verre (cf. Figure 88a). La lame permet donc non seulement de faciliter l'organisation des supramolécules, mais également de fixer une structure qui d'après ces résultats ne semble stable qu'à haute température.

Cet effet a également pu être observé lors de recuits à partir d'un dépôt sur une lame de verre. En effet, la Figure 89 montre les diffractogrammes enregistrés à 22°C sur le dispositif expérimental N°1, à partir d'un dépôt de TANI[C<sub>6</sub>] réalisé à 0°C, puis après différents recuits. A 20°C, l'organisation ne présente qu'un pic lamellaire à  $a_1=24,4\text{\AA}$  superposé au pic diffus des zones peu ordonnées autour de 20,5 Å. Après un recuit d'une nuit à 40°C le diffractogramme est identique alors qu'après un recuit d'une nuit à 55°C il apparaît un second pic, plus large, centré sur  $a_2=20,1\text{\AA}$ . On observe également que l'intensité du premier pic ne diminue pas, ce qui indique que cette dernière organisation se forme à partir des zones désordonnées, amorphes, et non par transformation de la phase existante.

D'autre part, lors des expériences à température variable (cf. Figure 88b), l'organisation 1 formée à 245°C ne disparaît pas entre 200 et 20°C. En revanche lors de l'apparition du pic caractéristique de l'organisation 2, on observe à 220°C une diminution de l'intensité du premier pic au profit du second, qui marque l'interconversion d'une structure en une autre.

Etant donné la taille des dopants C<sub>6</sub> dans la conformation *all-trans* de 10,8 Å (cf. Tableau 16), la distance  $a_1=24,4\text{\AA}$  correspond à un empilement de type SmA<sub>2</sub> où les dopants sont perpendiculaires au plan des lamelles et non interdigités. La distance  $a_2=20,1\text{\AA}$  correspond à une organisation plus compacte où les chaînes alcanes du dopant C<sub>6</sub> sont soit inclinées soit partiellement interdigitées.



**Figure 89:** Diffractogrammes enregistrés à 22°C sur le dispositif expérimental N°1, à partir d'un dépôt de TANI[C<sub>6</sub>] sur une lame de verre après mise en œuvre à 0°C (courbe noir) puis après un recuit à 40 et 55°C (respectivement courbes rouge et bleu).

Ces expériences montrent que les supramolécules de TANI[C<sub>6</sub>] peuvent adopter deux organisations lamellaires selon les conditions de mise en œuvre et le traitement thermique utilisés. Il apparaît que le système préfère rester dans la structure la moins compacte ( $a_1=24,4\text{Å}$ ) car cette structure qu'il est possible de faire apparaître lors d'un chauffage à 220°C demeure stable lorsque l'échantillon est ensuite refroidi. Il est également possible en chauffant de forcer la création de la seconde organisation lamellaire ( $a_2=20,1\text{Å}$ ) à partir de la poudre comme du dépôt fin sur lame de verre. De plus il semblerait que cette seconde structure émane des zones amorphes et non de la transformation de la structure lamellaire 1 très stable.

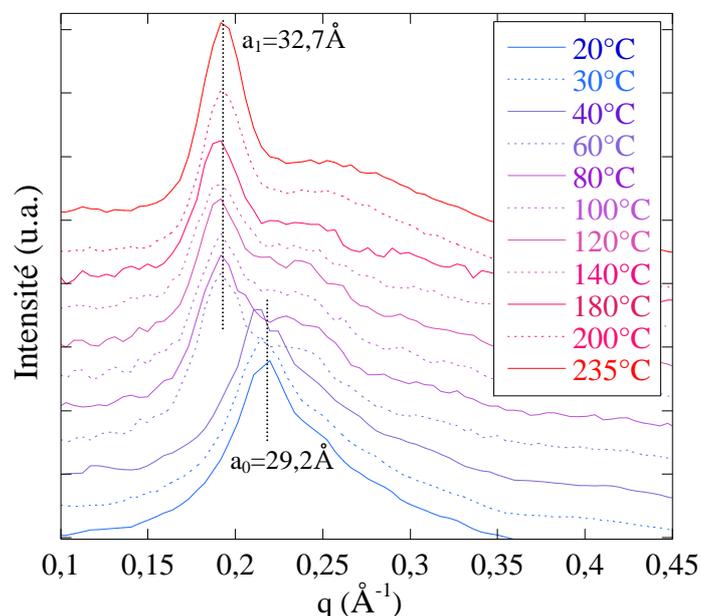
Mis en regard des résultats de DSC, cette transition entre les structures 1 et 2, pourrait correspondre à la transition  $T_{10}$  observée lors du chauffage à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### Cas de TANI[C<sub>10</sub>]

De même que pour TANI[C<sub>6</sub>], la poudre de TANI[C<sub>10</sub>] peut être chauffée à 235°C afin d'effacer l'organisation figée lors de la mise en œuvre par évaporation du solvant. On réalise ensuite plusieurs cycles thermiques et on observe de façon reproductible les diffractogrammes regroupés sur la Figure 90.

A 20°C, le pic lamellaire correspondant à la distance  $a_0=29,2\text{Å}$  se superpose au pic diffus caractéristique des zones amorphes. Entre 40 et 60°C, ce pic disparaît de façon nette au profit d'un autre correspondant à une distance caractéristique  $a_1=32,7\text{Å}$ . Il faut noter que la cinétique d'apparition de ce second pic, lors du chauffage, est rapide (moins d'une heure), mais sa disparition, lors du refroidissement, plus lente (une nuit). Si on attend suffisamment longtemps on peut donc obtenir de façon réversible une structure ou l'autre selon la température, sans qu'il y ait coexistence des deux organisations. D'après les études en DSC,

une transition énergétique est observée entre  $T_{\text{ord}}=49$  et  $54^\circ\text{C}$ . Aussi ces derniers résultats confirment-ils l'attribution de cette transition à une transition structurale.



**Figure 90: Diffractogrammes de TANI[C<sub>10</sub>] enregistrés à différentes températures lors du chauffage depuis la température ambiante après 3 cycles de chauffage refroidissement.**

Ces données sont par ailleurs cohérentes avec les résultats de diffraction des Rayons X réalisés à partir de dépôt de TANI[C<sub>10</sub>] sur lame de verre qui mettent principalement en évidence une organisation lamellaire dans laquelle les bicouches sont séparées de  $28,9 \text{\AA}$  (cf. Tableau 15). Par analogie avec TANI[C<sub>6</sub>], l'organisation lamellaire parfois observée lors des dépôts sur lame de verre et correspondant à une distance interlamellaire  $a_2 = 25,5 \text{\AA}$ , peut alors être attribuée à une organisation ordonnée découlant de la distance moyenne dans les zones amorphes.

### Cas de TANI[C<sub>8</sub>]

Les résultats obtenus pour l'échantillon de TANI[C<sub>8</sub>] étudié sont remarquables. En effet, après un premier chauffage à  $240^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes enregistrés lors du chauffage suivant depuis la température ambiante sont regroupés sur la Figure 91. On observe tout d'abord une augmentation de la distance interlamellaire qui passe de  $25,0 \text{\AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ , à  $25,9 \text{\AA}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Cette variation de distance peut alors s'interpréter par une transition structurale comme dans le cas de TANI[C<sub>10</sub>] puisque la transition structurale est observée en DSC autour de  $T_{\text{ord}} = 21,5^\circ\text{C}$ . Cependant entre  $100$  et  $240^\circ\text{C}$ , l'intensité du pic lamellaire diminue ainsi que la distance correspondante qui passe progressivement de  $25,9$  à  $24,2 \text{\AA}$ . Les bicouches se rapprocheraient donc en se désordonnant progressivement. Comparativement à TANI[C<sub>6</sub>] et TANI[C<sub>10</sub>], la distance caractéristique varie peu avec la température et les distances semblent correspondre à la distance  $a_2$  déterminée sur les dépôts sur lame de verre (cf. Tableau 15).

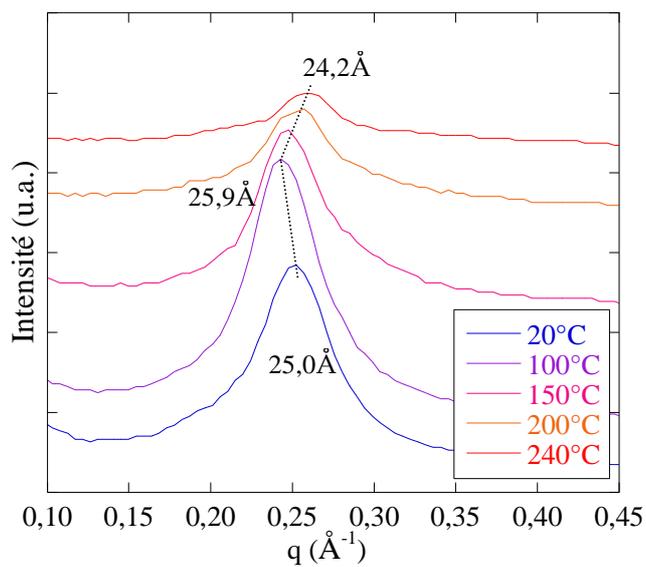


Figure 91: Diffractogrammes de TANI[C<sub>8</sub>] enregistrés lors du chauffage depuis la température ambiante.

### Cas de TANI[C<sub>16</sub>]

La Figure 92 représente les diffractogrammes enregistrés dans le cas de TANI[C<sub>16</sub>].

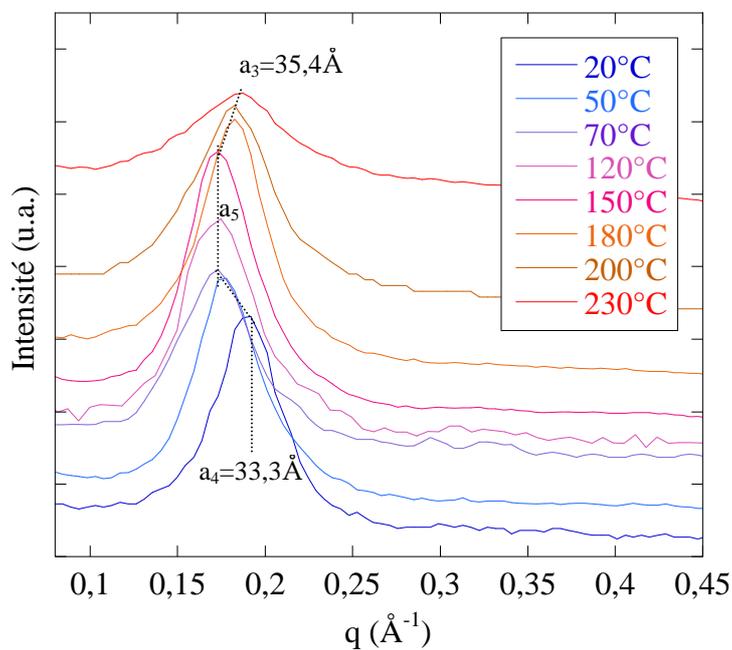


Figure 92: Diffractogrammes de TANI[C<sub>16</sub>] lors d'un chauffage depuis la température ambiante.

Comme dans le cas de TANI[C<sub>10</sub>] on observe une expansion de la période lamellaire entre 20 et 50°C, la distance entre les couches passant de  $a_4=33,3$  à  $a_5=36,4$  Å. On observe de plus une seconde transition entre 150 et 180°C qui correspond à une contraction des bicouches qui passent alors de  $a_5=36,4$ Å à  $a_3=34,5$ Å. La première transition peut par analogie avec TANI[C<sub>8</sub>] et TANI[C<sub>10</sub>] être attribuée à la transition structurale qui correspond à une augmentation de la distance interlamellaire à  $T_D$ . Par comparaison avec les données de DSC, la seconde transition vers une distance plus faible peut, comme dans le cas de TANI[C<sub>6</sub>], être attribuée à la transition mise en évidence par DSC à  $T_{10}$ . Mise à part la distance  $a_3$  également observée sur lame de verre, les distances déterminées ici sont différentes, ce qui suggère un polymorphisme riche de ce composé.

En résumé, les études structurales à température variable confirment les résultats de DSC, à savoir l'existence de deux transitions structurales à  $T_C$  et  $T_{10}$  correspondant respectivement à une expansion de l'espace interlamellaire puis à une contraction. Elles mettent également en évidence le fort polymorphisme de ces supramolécules et un comportement thermotrope de type cristal-liquide.

## ***D Etude dynamique par Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (IQNS)***

Afin d'étudier la dynamique moléculaire des systèmes dopés et avoir un autre éclairage de l'évolution de la structure en fonction de la température, nous avons utilisé la diffusion incohérente quasi élastique des neutrons (IQNS) sur un échantillon de TANI[C<sub>6</sub>].

### **1. Dispositif expérimental**

Il s'agit d'irradier l'échantillon par un faisceau monochromatique de neutrons, de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  et d'énergie  $E_i$  (correspondant à une longueur d'onde incidente  $\lambda$ ), puis de détecter les neutrons diffractés de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$  et d'analyser leur énergie  $E_f$  (cf. Figure 93). Le vecteur de diffusion  $Q$  correspond à la variation de la quantité de mouvement des neutrons :

$Q = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ . La variation de leur énergie  $\Delta E = \hbar\omega = E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} \|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i\|$  et  $Q$  sont caractéristiques de l'interaction avec l'échantillon et permettent, selon le dispositif expérimental et un modèle approprié, d'accéder à des caractéristiques dynamiques et structurales du matériau.

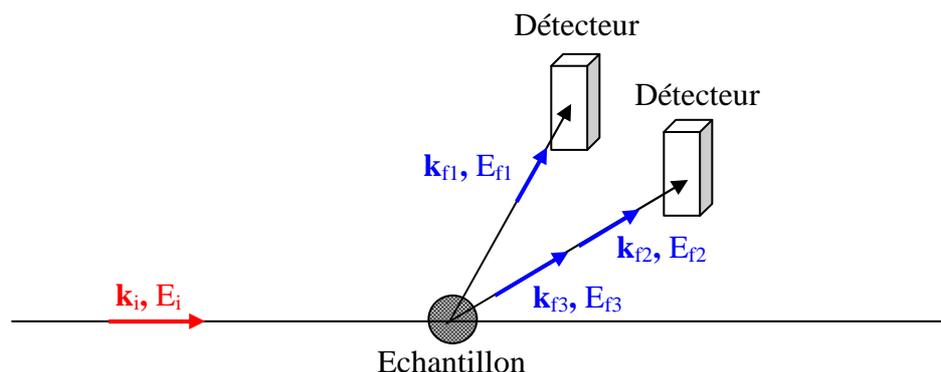


Figure 93: Principe du montage de diffusion de neutrons.

Les expériences ont été réalisées au réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay sur le spectromètre MIBEMOL. Il s'agit d'un spectromètre inélastique temps de vol (Time Of Flight - TOF) (cf. Figure 94). Il permet d'accéder à des variations d'énergie entre 0,01 et 100 meV ce qui correspond à une gamme de temps caractéristiques accessible entre  $10^{-13}$  et  $10^{-10}$  secondes. Les mesures ont été réalisées en utilisant un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda=7 \text{ \AA}$ . 82 spectres sont enregistrés en même temps pour différents angles entre  $23,5$  et  $147,2^\circ$  ce qui correspond à des vecteurs d'onde  $Q$  entre  $0,366$  et  $1,766 \text{ \AA}^{-1}$ . L'échantillon de TANI[C<sub>6</sub>] (200mg) est pompé sous vide puis placé dans un porte échantillon rectangulaire en aluminium de  $3 \times 5 \text{ cm}$  dont les parois mesurent  $0,5 \text{ mm}$  d'épaisseur, dans une boîte à gant sous azote. L'étanchéité est réalisée au moyen d'un joint en aluminium. L'échantillon est ensuite positionné dans un cryo-four avec un angle de  $135^\circ$  par rapport au faisceau incident afin de limiter l'ombre du porte échantillon sur les détecteurs, les données figurant dans cette zone étant exclues de l'analyse.

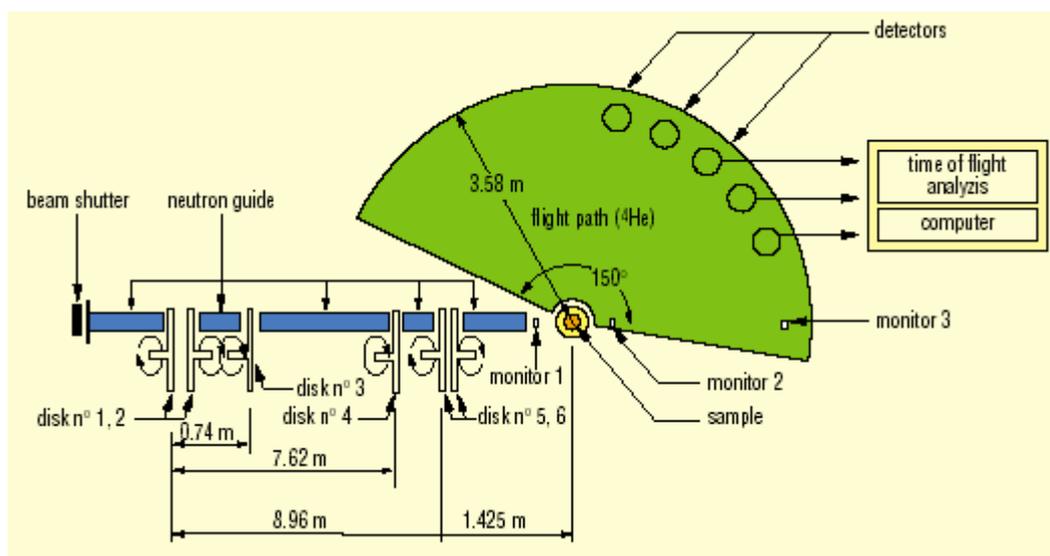


Figure 94: Schéma du spectromètre MIBEMOL, LLB, Saclay.

La résolution en énergie est déterminée à partir de l'échantillon lui-même lors d'une mesure à  $100 \text{ K}$  ( $-173^\circ \text{C}$ ), température suffisamment basse pour que les mouvements de diffusion

puissent être considérés comme bloqués sur la gamme temporelle de l'instrument. Cette résolution (Full Width at Half Maximum, FWHM) est comprise entre 63 et 72  $\mu\text{eV}$  selon l'angle de diffraction. L'efficacité des détecteurs est calibrée en effectuant une mesure sur un échantillon de vanadium de 2mm d'épaisseur dans la même géométrie. Les données brutes ont été corrigées de l'absorption et de la diffusion du porte échantillon puis converties en énergie en utilisant les logiciels développés à l'ILL (INX). Les données issues des différents détecteurs sont regroupées en 12 groupes dont la valeur moyenne de  $Q$  varie entre 0,41 et 1,67  $\text{\AA}^{-1}$ . Les acquisitions sont réalisées à différentes températures lors du chauffage entre 100K (-173°C) et 523K (250°C). La stabilité de la température est de l'ordre de 1K.

## 2. Résultats et analyse

Par souci de clarté, le détail de la théorie neutronique [13], appliquée aux conditions expérimentales présentes, figure en annexe. Il en découle que le nombre de coups récoltés sur les détecteurs est proportionnel au facteur de structure dynamique incohérent  $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$ , révélateur de la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène du système. Des exemples typiques des données obtenues sont regroupés sur les Figures 95 et 96.

La Figure 95 représente les spectres en énergie correspondant au moment de transfert  $Q=1,582\text{\AA}^{-1}$  pour différentes températures. Ce cas particulier mais typique permet de décrire l'évolution générale des spectres avec la température.

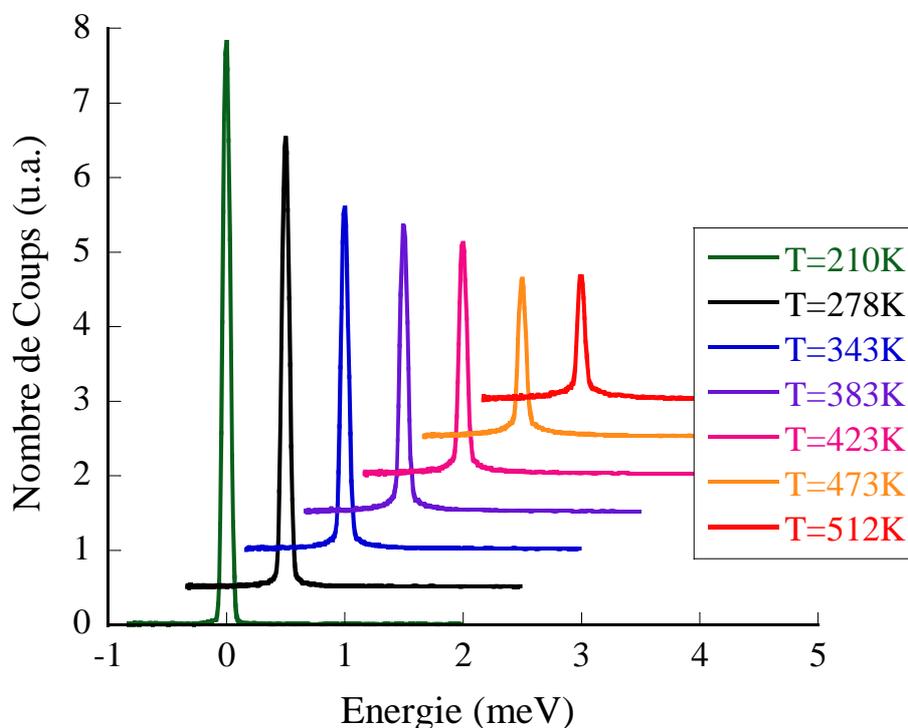


Figure 95: Spectres en énergie de TANI[C<sub>6</sub>] recueillis à différentes températures pour  $Q=1,582\text{\AA}^{-1}$ .

A 100K (-173°C) on n'observe pas d'élargissement quasiélastique, ce qui indique que tous les mouvements moléculaires dans la gamme d'énergie accessible par le spectromètre sont figés à cette température. A partir de 273K (0°C) et au-delà, une diminution du pic élastique et un élargissement quasiélastique sont observables, et cet élargissement est d'autant plus important que la température est élevée. Cette contribution quasiélastique s'accompagne par ailleurs d'une forte diminution de l'intensité du signal élastique. A 273K (0°C) la contribution quasiélastique est relativement importante ce qui suggère l'existence de rapides mouvements de réorientations des liaisons. Cependant, même à la température la plus haute (512K soit 239°C), cette contribution quasiélastique demeure dans la fenêtre d'énergie observable du spectromètre, ce qui va nous permettre de déterminer l'EISF. D'autre part on observe à toutes les températures la présence d'un pic élastique important qui se superpose à la contribution quasiélastique, ce qui indique la présence d'hydrogènes immobiles même dans les mésophases. Une estimation grossière permet d'estimer cette contribution à 50% à 512K (239°C).

La Figure 96 représente les spectres en énergie recueillis à la plus haute température (512K soit 239°C) pour différents moments de transfert  $Q$ . On observe une forte diminution de l'intensité globale quand  $Q$  augmente, à cause d'un fort facteur de Debye-Waller. On observe également simultanément l'augmentation de l'intensité quasiélastique. Cet élargissement est clairement séparé de la contribution élastique.

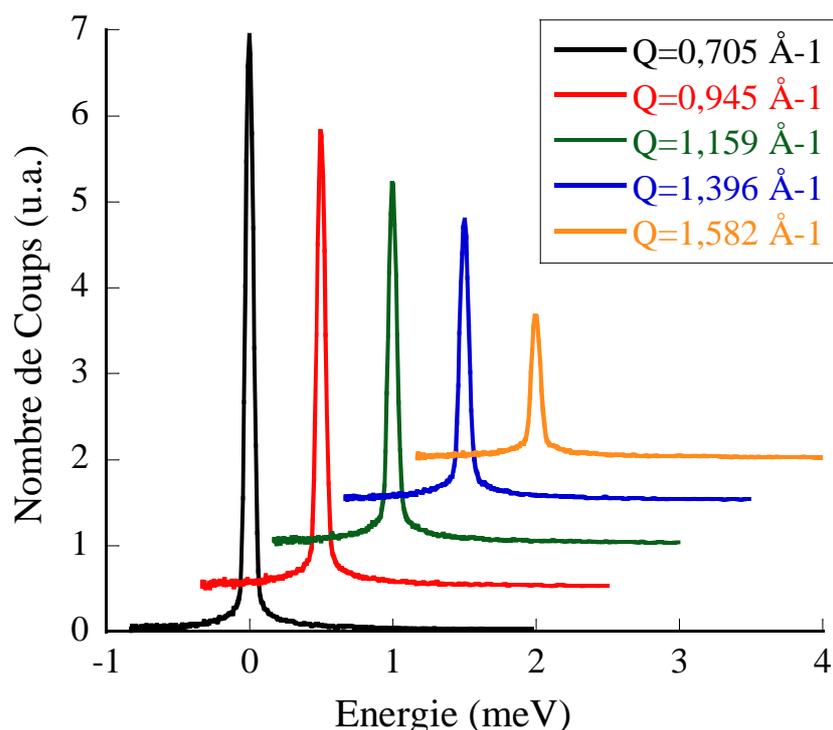


Figure 96: Spectres en énergie de TANI[C<sub>6</sub>] recueillis à différents  $Q$  pour  $T=512\text{K}$  (239°C).

La grandeur qui nous intéresse ici est le Facteur de Structure Incohérent Élastique, EISF. Les EISF peuvent être déterminés à partir de ces données de deux façons différentes:

- soit en décomposant la fonction  $S(Q,\omega)$  en ses contributions élastique et quasiélastique, (cf. Figure 97), puis en prenant le rapport de ces contributions :

$$EISF(Q) = \frac{I^{elastique}(Q)}{I^{elastique}(Q) + I^{quasi}(Q)},$$

- soit en calculant la fonction de diffusion intermédiaire  $I(Q,t)$  par transformée de Fourier de  $S(Q,\omega)$ , l'EISF étant déterminé comme la limite aux temps longs (dans notre cas, 40ps) de cette fonction intermédiaire :  $EISF(Q) = I(Q, \infty)$  (cf. Figure 98).

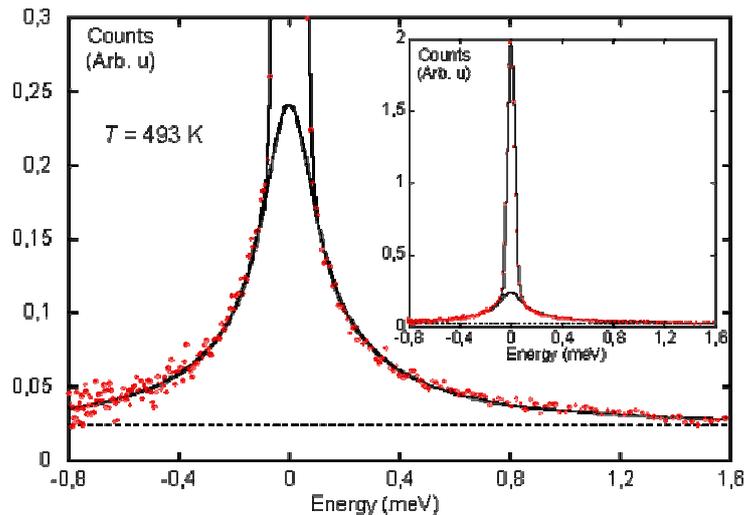


Figure 97: Ajustement de  $S(Q,\omega)$  décomposée en sa composante élastique et quasiélastique.

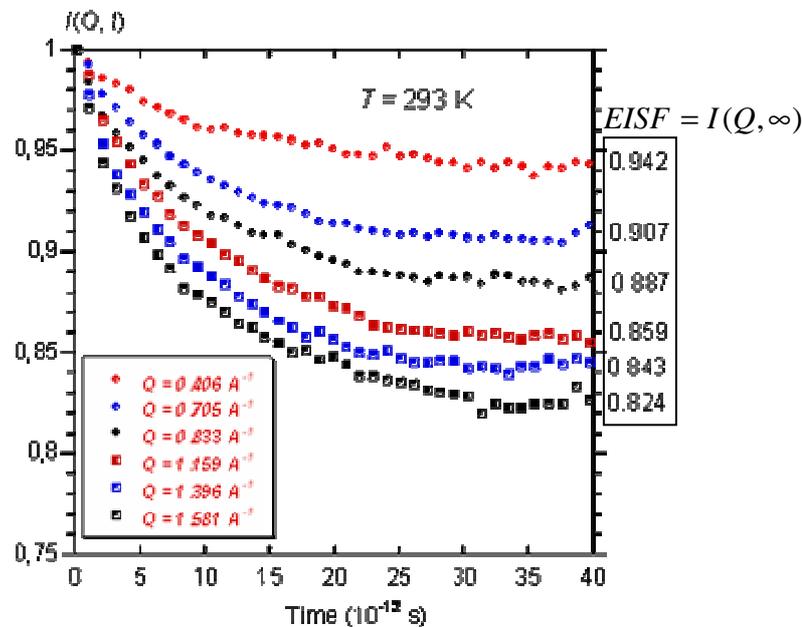
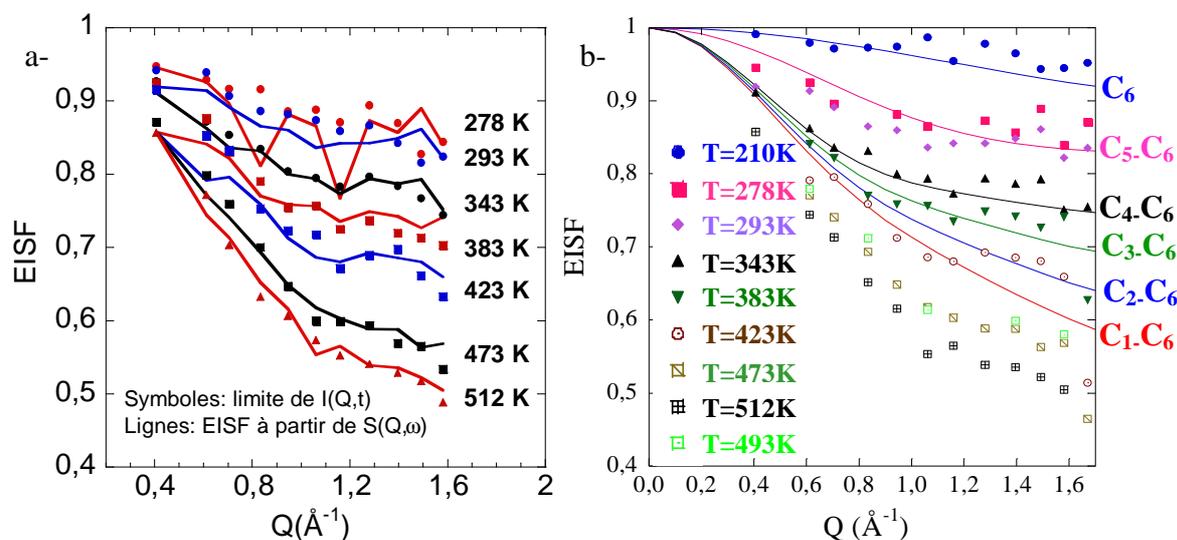


Figure 98: Fonction intermédiaire  $I(Q,t)$  obtenue par transformée de Fourier de  $S(Q,\omega)$ . Les EISF déduits par la limite aux temps longs de  $I(Q,t)$  sont indiqués à droite des courbes.

Les EISF obtenus par les deux méthodes sont en bon accord et reportés sur la Figure 99a.



**Figure 99:** a-EISF(Q) déterminé par  $I(Q,\infty)$  et à partir de la décomposition de  $S(Q,\omega)$ , b-EISF déterminés à partir de la modélisation (courbes) et EISF expérimentaux (points).

Pour interpréter les données on utilise un modèle selon lequel à basse température (100K) tous les mouvements moléculaires du système sont figés. Les 48 atomes d'hydrogènes d'une supramolécule de TANI[C<sub>6</sub>] sont fixes et EISF=100%. Dans toute l'étude on considère que les 22 atomes d'hydrogènes de la tétra(aniline) sont fixes. Quand la température augmente on introduit un mouvement de rotation des CH<sub>3</sub> terminaux, puis celui des CH<sub>2</sub> adjacents. On augmente ensuite le nombre d'hydrogènes concernés par ces mouvements, caractérisés par une distance de saut entre différentes positions avec un temps caractéristique  $\tau$ . Par souci de clarté, le détail du modèle est explicité en annexe. Ce modèle nous permet d'estimer la contribution élastique et quasiélastique des atomes d'hydrogène en mouvement et de déterminer l'EISF (cf. Figure 99b). Un ajustement des données expérimentales selon ce modèle nous permet alors de déduire, par différence, la contribution des autres atomes d'hydrogène, fixes, au pic élastique et de déterminer un EISF qu'on peut ensuite comparer aux EISF expérimentaux (cf. Tableau 17).

De 100 à 473K le nombre d'hydrogène en mouvement augmente progressivement en partant du bout de la chaîne. A 293K (20°C), seuls les hydrogènes du CH<sub>3</sub> terminal et du CH<sub>2</sub> adjacent sont en mouvements. A 473K (200°C), tous les hydrogènes des dopants sont en mouvement. A 512K (239°C) le nombre d'hydrogènes qu'il faut faire intervenir est supérieur à 26, ce qui signifie que le modèle n'est plus valable. Il faut alors prendre en compte le mouvement des hydrogènes de la tétra(aniline).

T (K)	Proportion d'intensité élastique expérimentale	Nombre H mobiles sur 48	Pourcentage H fixe modélisé	
100	100%	0	100%	
278	81%	8	83%	
293	79%	10	79%	
343	70%	14	71%	
383	58%	18	62%	
423	54%	22	54%	
473	37%	26	45%	
512	33%	32	33%	

Tableau 17: Comparaison avec le modèle utilisé.

### 3. Conclusions

Cette analyse permet de mettre en évidence la mise en mouvement progressive des atomes d'hydrogènes (selon des rotations autour des liaisons C-C) depuis le bout de la chaîne jusqu'à leur point d'ancrage et de relier la propagation de ces mouvements le long de la chaîne avec la température. L'analyse présente prouve le caractère stochastique du système, c'est-à-dire la dynamique résulte d'un ensemble de diffuseurs équivalents et indépendants. Ceci est une indication indirecte du caractère à la fois relativement peu compacté des contre ions, de leurs faibles interactions mutuelles et donc d'un caractère non confiné de la double couche de dopants. Ces observations sont cohérentes avec la structure déduite des études par diffraction des rayons X.

L'approche présentée ici est cependant quelque peu simplificatrice car elle se contente d'un ajustement sur un modèle de mouvement des trois premiers groupements CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> puis d'une simple "modulation" de ce modèle par l'ajustement du taux de protons fixes. Le modèle ne tient alors compte que des mouvements locaux de la chaînes alcanes en négligeant les mouvements plus complexes comme les mouvements de "vilebrequin" qui vont de pair avec une certaine gêne stérique. D'autre part les études sur les PANI plastdopées [14] ont montré que les trois premiers carbones liés au groupement sulfonate en interaction ionique avec la poly(aniline) demeuraient fixes. Ce qui montre également les limites du modèle utilisé puisqu'il les considère également libres de tourner.

Ces résultats contrastent avec les précédents résultats obtenus sur la poly(aniline) plastdopée [14] dans laquelle le caractère stochastique n'est pas conservé bien que l'organisation structurale semble similaire mais avec des dopants plus longs. Ce dernier système montre au

contraire un effet de confinement très marqué avec un comportement d'un système dynamique complexe où existent de fortes corrélations.

D'autre part des expériences ont également été réalisées sur TANI[C<sub>16</sub>] sur les spectromètres IN6, IN10 et IN13 de l'Institut Laue Langevin (ILL, Grenoble). Cependant l'analyse des données n'a pu être menée selon le même modèle car le modèle ne permet pas un bon ajustement des données. Ces résultats préliminaires indiquent aussi que la présence d'une chaîne alcane plus longue augmente les interactions mutuelles donc les corrélations dynamiques: les mouvements des groupements CH<sub>2</sub> ne peuvent plus être considérés comme indépendants. L'établissement d'un autre modèle est actuellement en cours en faisant appel au formalisme des fonctions mémoires, qui permettrait de prendre en compte la grande distribution des temps de corrélations et de l'influence du mouvement des groupements voisins. De plus, pour obtenir un bon recouvrement des données sur une large gamme d'énergie, une autre campagne de mesure est programmée sur le spectromètre MUSE en 2007. Ces résultats, bien que non analysés pour l'instant, apportent tout de même l'information que TANI[C<sub>16</sub>] du point de vue dynamique a également un comportement différent que ses homologues plus courts.

## **Références**

- [1] D. Demus, J. Goodbye, J.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vil, **Handbook of liquid crystals**, ed. Wiley VCH, vol. 1, (1998).
- [2] J.W. Gray, J. Goodbye, **Smectic liquid crystals, Textures and structures**, ed. Leonard Hill, (1984).
- [3] F. Mathevet, P. Masson, J.F. Nicoud, A. Skoulios, **Liquid Crystals from Supramolecular Guanidinium Akanesulfonates**, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9053, (2005).
- [4] S.H. Park, C.E. Lee, **Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Lamellar Copper Alkylsulfonates: Self-Assembled Monolayer vs Bilayer Structure**, *Chem. Mater.*, **18**, 981, (2006).
- [5] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.P. Travers, A. Pron, **Low T<sub>g</sub>, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties**, *Chem. Mater.*, **15**, 1587, (2003).
- [6] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III p85, (2002).
- [7] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline**, *Chem. Mater.*, **13**, 4032, (2001).
- [8] R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger, **C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains**, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5145, (1982).
- [9] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder, **Nonplanar Conformers and the Phase Behavior of Solid n-Alkanes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237, (1982)
- [10] Y. Zakrevskyy, B. Smarsly, J. Stumpe, C.F.J. Faul, **Highly ordered monodomain ionic self-assembled liquid-crystalline materials**, *Phys. Rev. E*, **71**, 021701, (2005)
- [11] A. Skoulios, V. Luzzatti, **Structure of Anhydrous Sodium Soaps at High Temperatures**, *Nature*, **183**, 1310, (1959).
- [12] A. Skoulios, V. Luzzatti, **La structure des colloïdes d'association. III. Description des phases mésomorphes des savons de sodium purs, rencontrées au-dessus de 100°C**, *Acta Cryst.*, **14**, 278, (1961).
- [13] M. Bée, **Application de la diffusion inélastique aux systèmes désordonnés**, *J. Phys. IV France*, **111**, 259, (2003).

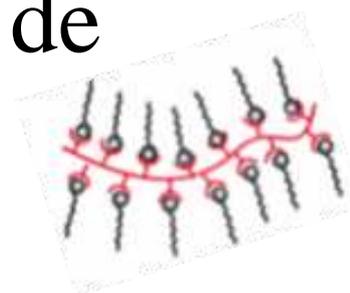
---

[14] D. Djurado, M. Bée, M. Sniechowski, S. Howells, P. Rannou, A. Pron, J.P. Travers, W. Luzny, **Counter-ions dynamics in highly plastic and conducting compounds of poly(aniline). A quasi-elastic neutron scattering study**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 1235, (2005).



# Chapitre IV

## Etude des propriétés thermiques et structurales des supramacromolécules de Poly(aniline) dopées



Les facultés d'organisation des TANI[Cx] et particulièrement leur capacité à former des structures lamellaires par agrégation supramoléculaire nous ont poussé à réaliser une étude détaillée de leurs analogues polymères, les supramacromolécules PANI[Cx]. Trois facteurs principaux rendent à priori la formation de structures supramoléculaires de PANI[Cx] plus difficile que dans le cas des tétramères: tout s'abord la taille des macromolécules, deuxièmement leur polydispersité et finalement la présence de défauts le long de la chaîne introduits lors de la polymérisation. Malgré ces trois obstacles, on s'attend cependant à une organisation structurale des PANI[Cx] très ordonnée grâce à la topologie en peigne des édifices supramoléculaires considérés. Afin d'étudier les transitions de phase des PANI[Cx] thermiquement activées et les changements structuraux, notre étude commence par l'étude de la stabilité thermique des édifices supramoléculaires.

### *A Stabilité thermique*

La stabilité thermique est étudiée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) réalisée sous atmosphère d'azote en chauffant environ 5mg de films de PANI[Cx] à 1°C/min. Les courbes d'ATG des PANI[Cx], comparées à celles des composés modèles de TANI[Cx], sont

reportées sur la Figure 100. On observe que le comportement thermique des poly(aniline) dopées est très similaire à celui des tétra(aniline) dopées. Comme dans le cas des TANI[Cx], la perte de masse entre 30 et 100°C est attribuée à une élimination d'eau faiblement liée en interaction avec le groupement sulfonique très hygroscopique (entre 1 et 2 molécules d'eau pour 4 motifs aniline). On observe cependant une perte de masse supplémentaire entre 140 et 210°C qu'on attribue à l'évaporation de *m*-crésol résiduel provenant de la mise en forme ( $T_{eb}=203^{\circ}\text{C}$ ). Il est connu que tout le *m*-crésol ne peut être entièrement éliminé même après pompage intensif, ou chauffage et on peut également supposer qu'il reste une certaine quantité de *m*-crésol fortement liée qui ne part qu'avec la dégradation du polymère (comme pour l'eau). Comme pour les TANI[Cx] la présence d'une eau de cristallisation fortement liée est également probable. La température de dégradation  $T_{deg}$  est très similaire pour tous les composés étudiés et varie peu aux alentours de 250°C.

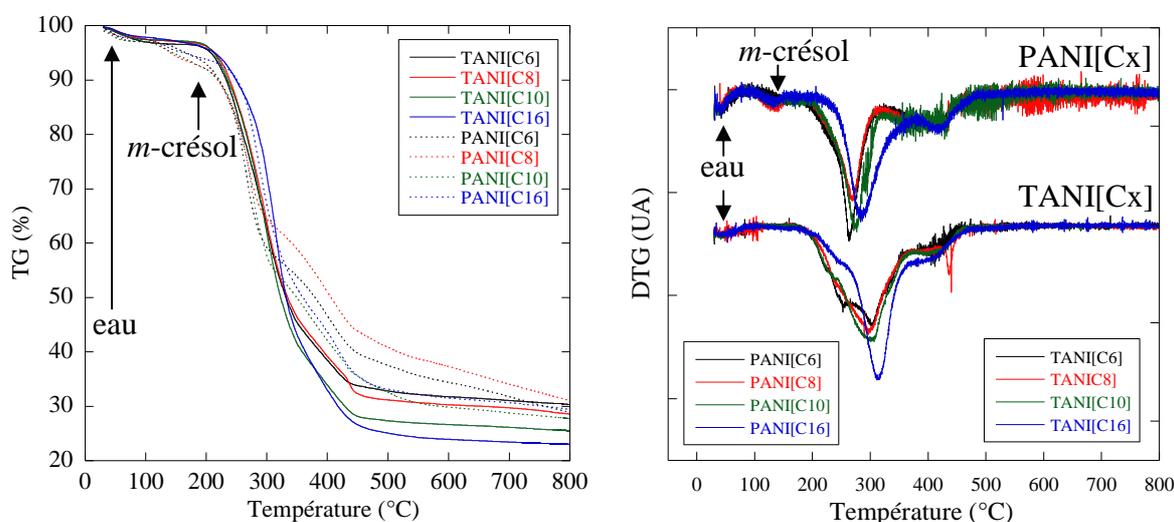


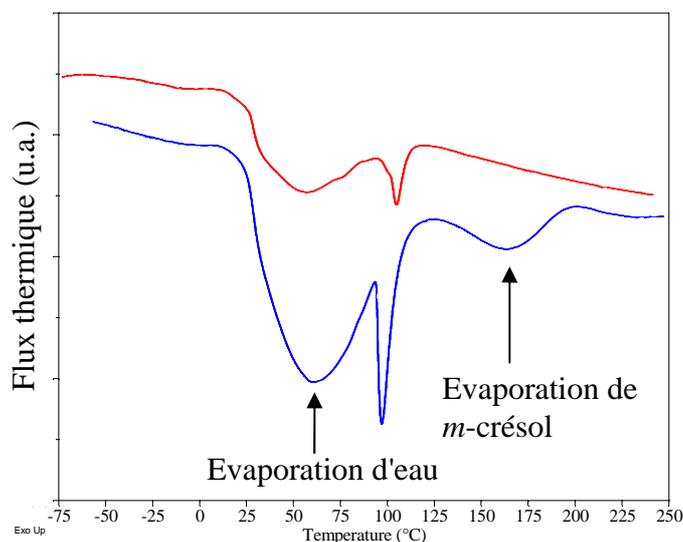
Figure 100: ATG des poly(aniline) dopées comparées aux tétra(aniline) dopées, réalisée à  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère d'azote.

## B Transitions de phases

Comme pour les tétra(aniline)s dopées, l'étude des transitions de phases des poly(aniline)s dopées est réalisée par DSC sous flux d'azote au cours de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement.

Avant tout mesure, on réalise un premier chauffage à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dont le but principal est d'éliminer le solvant résiduel et l'eau, restés piégés dans la matrice polymère lors des procédés de mise en œuvre. Les courbes DSC représentatives de la famille étudiée sont présentées sur la Figure 101. Le thermogramme obtenu lors du chauffage du produit brut présente un large endotherme très marqué autour de 70°C et d'un autre autour de 170°C. Lorsqu'on réitère l'expérience après avoir effectué un tel chauffage, le premier endotherme est moins marqué et le second absent. Ces températures correspondent aux pertes de masses enregistrées par ATG sur la Figure 100 (en tenant compte du fait que ces deux expériences n'ont pas été réalisées à la

même vitesse) ce qui confirme que ce premier chauffage a bien permis d'enlever de l'eau et du *m*-crésol adsorbés. Les courbes présentées par la suite ont donc été enregistrées lors de chauffages après un refroidissement lent (typiquement entre 0,1 et 1°C.min<sup>-1</sup>) depuis 250°C.



**Figure 101:** Thermogramme de PANI[C<sub>10</sub>] enregistrés à 10°C.min<sup>-1</sup> lors du premier chauffage (courbe bleue) et lors du second (courbe rouge).

La Figure 102 présente les thermogrammes des PANI[C<sub>x</sub>], x=6,8,10 enregistrés à différentes vitesses de chauffage. On observe que les trois composés ont un comportement similaire et que la taille du dopant ne semble plus influencer sur le comportement des PANI dopées.

Contrairement aux TANI[C<sub>x</sub>] on n'observe plus de transition nette vers un état isotrope ce qui n'est pas étonnant étant donné la taille du polymère. Cependant, après les différents cycles thermiques jusque 250°C, on observe que les morceaux de films ont fondu et se sont rassemblés en une goutte au milieu du creuset, ce qui indique une certaine fluidité du matériau à haute température et une capacité du matériau à se "ressouder". Une éventuelle transition énergétique peut alors être déterminée autour de 220-250°C, mais elle est très large et mal définie (cf. Figures 102-103).

La Figure 103 représente l'évolution des thermogrammes en fonction de la vitesse de chauffage dans le cas représentatif de PANI[C<sub>8</sub>].

Comme pour les TANI[C<sub>x</sub>], on observe la superposition de deux phénomènes:

- d'une part pour T<sub>A</sub> entre 0 et 50°C la succession d'un exotherme et d'un endotherme, accompagné d'un changement de ligne de base,
- d'autre part un endotherme asymétrique dont la position T<sub>B</sub> varie avec la vitesse de chauffage comme dans le cas de TANI[C<sub>16</sub>].

De plus, il apparaît à faible vitesse (1,25 et 5,0°C.min<sup>-1</sup>), un endotherme vers 70°C.

Il faut ici noter que les dénominations utilisées (T<sub>A</sub> et T<sub>B</sub>) pour discuter les transitions observées ne sont pas les mêmes que dans le cas plus complexe des TANI[C<sub>x</sub>].

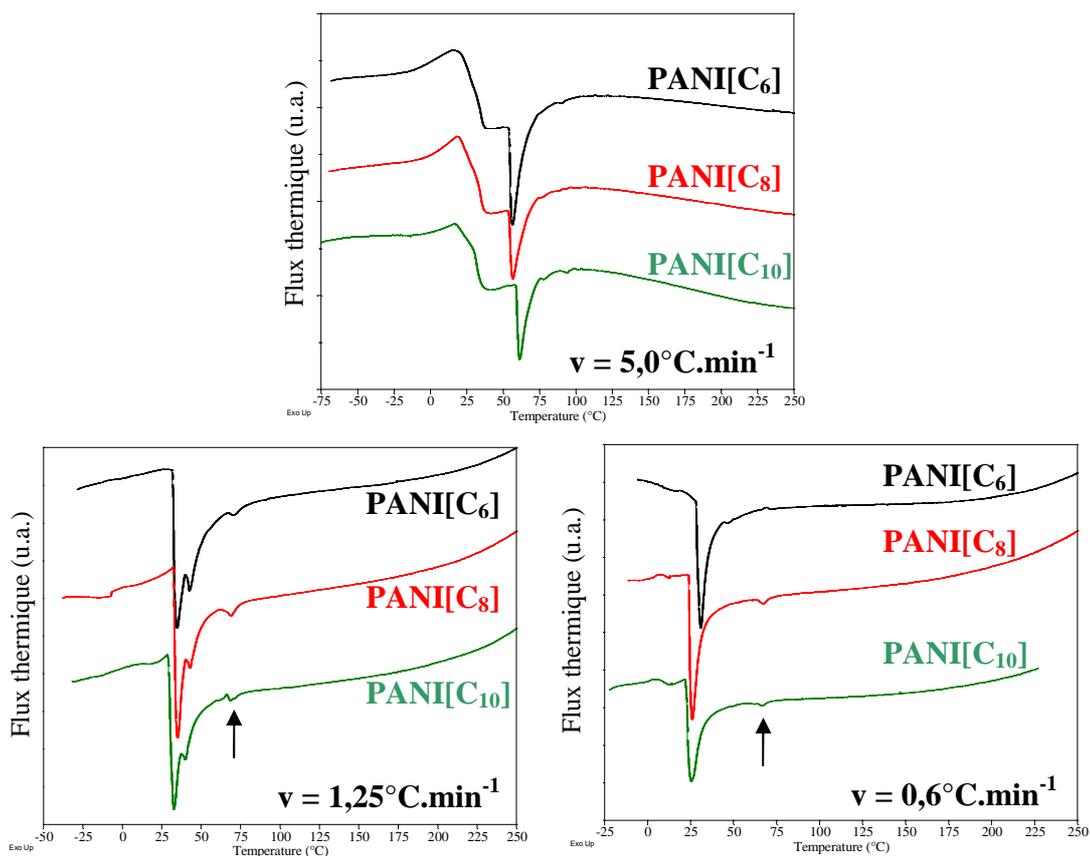


Figure 102: Thermogrammes des PANI[C<sub>x</sub>], x=6,8,10, enregistrés à différentes vitesses de chauffage.

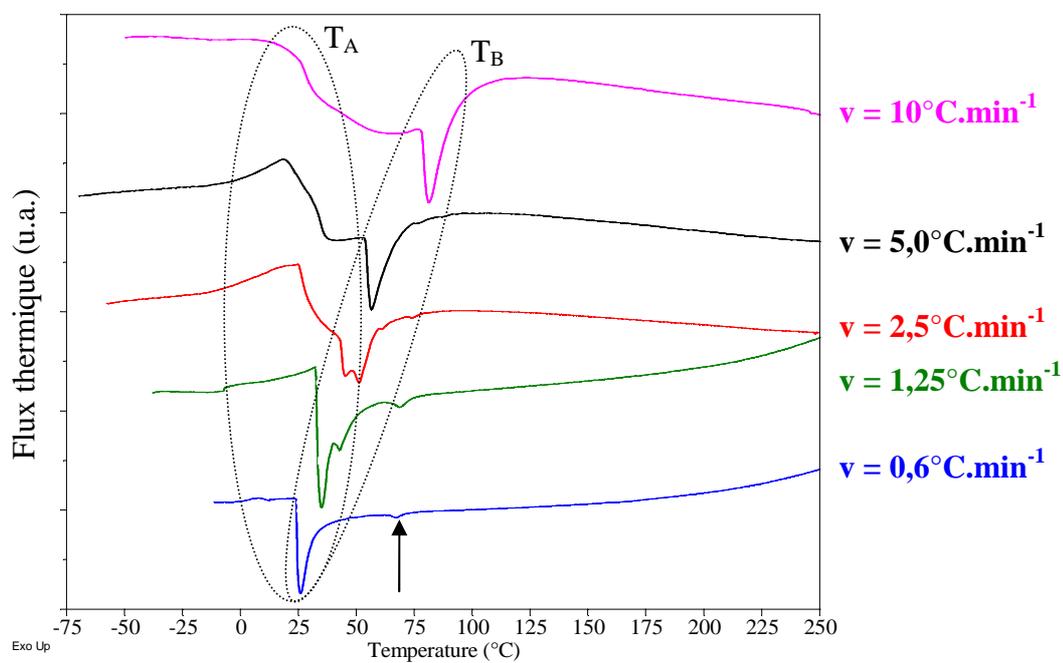
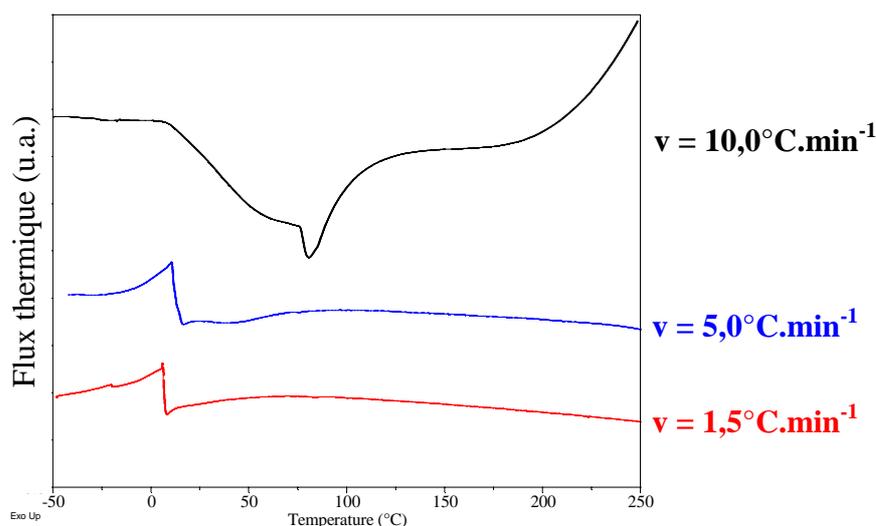


Figure 103: Thermogrammes de PANI[C<sub>8</sub>] enregistrés à différentes vitesses de chauffage.

Par analogie avec les TANI[Cx], on attribue la première transition à une réorganisation de la tête polaire due à l'eau fortement liée au niveau de l'interaction ionique, et la seconde à une transition structurale qui affecte la supramacromolécule dans son ensemble. Plus la vitesse de chauffage est lente et plus les deux phénomènes sont proches, le premier restant la transition attribuée au groupement sulfonique. La modification au niveau de la partie polaire du polymère dopé peut alors être envisagée comme un initiateur d'une transition plus globale au sein du matériau, et ce indépendamment de la taille du dopant. Lors du chauffage à  $0,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la transition observée est très franche ce qui peut s'expliquer par le fait que les mécanismes mis en jeu sont très lents et donc d'autant plus nets que la vitesse de chauffage est lente, quand le système a le temps de relaxer vers son état thermodynamiquement le plus stable.

Dans le cas de PANI[C<sub>16</sub>], les données mettent également en évidence la transition énergétique caractéristique du groupement sulfonique à  $T_A$  mais la position du pic correspondant à  $T_B$  est moins claire que pour ses homologues plus petits (cf. Figure 104). On peut comprendre ce comportement particulier par le fait que le dopant C<sub>16</sub> se trouve au-delà d'une taille critique mettant en évidence des comportements légèrement différents comme pour le cas des tétra(aniline) dopées (cf. Chap. III).



**Figure 104: Thermogrammes de PANI[C<sub>16</sub>] enregistrés à différentes vitesses de chauffage.**

Comme dans le cas de TANI[C<sub>16</sub>] (cf. Chapitre II-B-3), un chauffage à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  précédé d'une trempe fait apparaître un changement de ligne de base attribuable à des phénomènes de transition vitreuse liés à la chaîne alcane du dopant C<sub>16</sub> (cf. Figure 105) [1]. Ce phénomène est également observable pour les autres PANI[Cx], de façon plus ou moins nette, et les valeurs des  $T_g$  ainsi déterminées sont regroupées dans le Tableau 18.

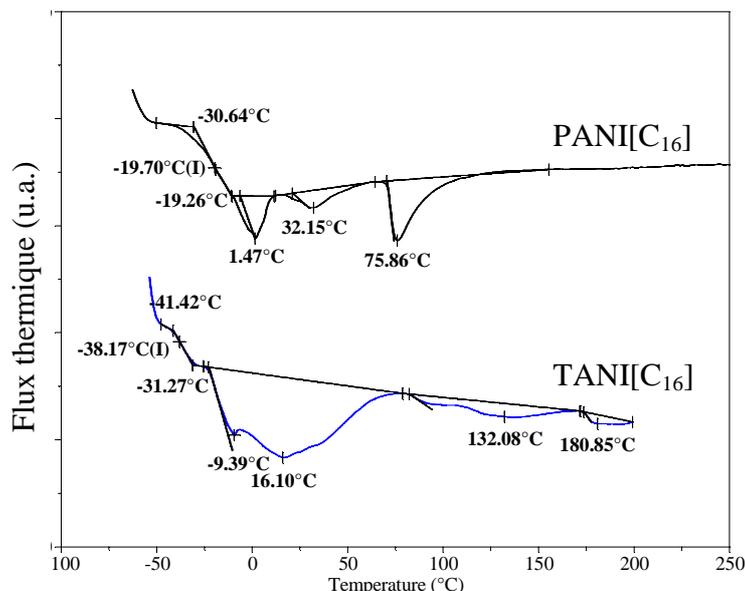


Figure 105: Thermogrammes enregistrés sur TANI[C<sub>16</sub>] à 20°C.min<sup>-1</sup> après une trempe thermique réalisées depuis l'état isotrope.

	PANI[C <sub>6</sub> ]	PANI[C <sub>8</sub> ]	PANI[C <sub>10</sub> ]	PANI[C <sub>16</sub> ]
Tg (°C)	-24*	-29*	-22*	-20

Tableau 18: Tg des PANI[C<sub>x</sub>] observées lors d'un chauffage à 20°C.min<sup>-1</sup> après une trempe à l'azote liquide depuis l'état isotrope. \* peu marquée.

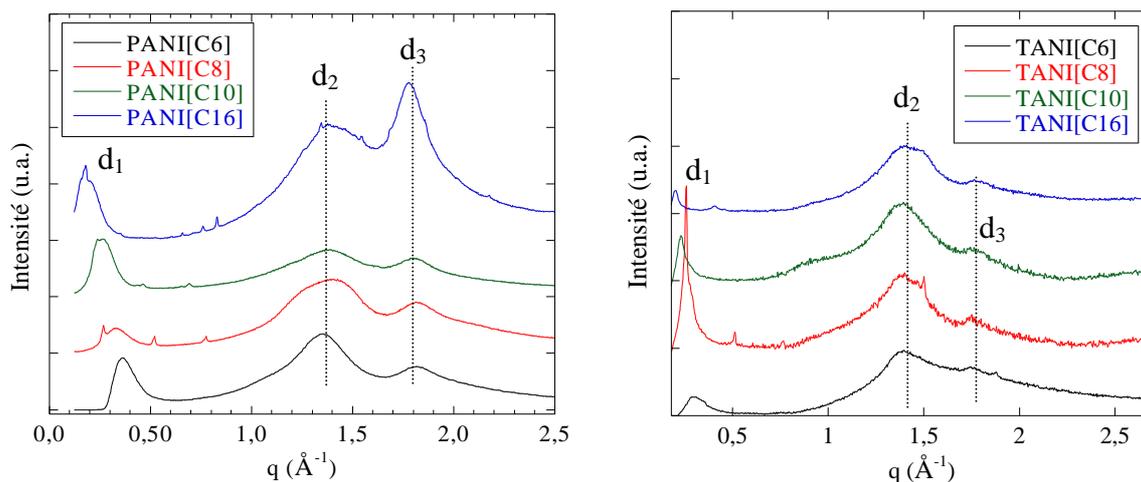
En résumé, les études calorimétriques mettent donc en évidence, comme pour les supramolécules modèles TANI[C<sub>x</sub>], l'existence d'une transition vitreuse Tg et de transitions énergétiques plus ou moins marquées entre la température ambiante et 70°C.

## C Structure à température ambiante

On étudie la structure des films de PANI[C<sub>x</sub>] par diffraction des rayons X en réflexion (dispositif expérimental N°1 décrit au Chapitre II-B-3). Les diffractogrammes obtenus (cf. Figure 106) sont très similaires à ceux des composés modèles de TANI[C<sub>x</sub>] (cf. Chapitre III-C).

Pour chaque échantillon on observe, dans la zone des petits q, un ou plusieurs pics lamellaires plus ou moins larges correspondant à des distances d<sub>1</sub> variant avec la longueur du dopant, ainsi que deux pics larges aux grandes valeurs de q correspondant à d<sub>2</sub>=4,5 et d<sub>3</sub>=3,5Å. Ces deux pics larges, indépendants de la longueur du dopant, sont attribuées respectivement à la distance moyenne entre 2 noyaux benzéniques en interaction π (d<sub>3</sub>) et à la distance de moyenne de corrélation entre les chaînes alcanes des dopants (d<sub>2</sub>), comme dans le cas des PANI plastodopées [1-3] et des TANI[C<sub>x</sub>] (cf. chap.III-C-1). On observe que le pic

correspondant à l'empilement des noyaux benzéniques de la chaîne de PANI est plus important dans le cas des PANI[Cx] que pour les composés modèles correspondant TANI[Cx], ce qui atteste de meilleures interactions  $\pi$  dans le cas du polymère. La zone des petits  $q$  est marquée par la superposition d'un pic large ainsi que des pics plus fins suivis d'ordre de diffraction supérieur (sauf pour PANI[C<sub>6</sub>]). Cette superposition peut être attribuée à la coexistence d'une organisation lamellaire peu ordonnée et de faible distance de cohérence, majoritaire en volume, de type amorphe (pic large) et d'une structure lamellaire plus ordonnée (pics fins et ordres supérieurs).



**Figure 106:** Diffractogrammes des films de PANI[Cx] obtenus en réflexion, mis en regard de ceux des poudres des TANI[Cx] obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

Pour étudier plus en détail cette structure lamellaire on réalise dans un deuxième temps, des dépôts sur lame de verre par évaporation de quelques gouttes de solution à 45°C. L'épaisseur de ces derniers est estimée au comparateur entre 2 et 20  $\mu\text{m}$ . Les diffractogrammes obtenus en réflexion (dispositif expérimental N°1) pour les PANI[Cx] sont représentés sur la Figure 107.

Comme pour les TANI[Cx], ce mode de mise en forme et de mesure, oriente et exalte la structure lamellaire avec une forte atténuation des pics larges correspondants à  $d_2=4,5$  et  $d_3=3,5\text{\AA}$ , ainsi que l'apparition de pics de structure dont les rapports des distances (1,2,3,4,5...) correspondent à une organisation lamellaire. On observe également un fort polymorphisme d'autant plus complexe que le dopant est grand.

En comparaison avec les diffractogrammes obtenus sur les films massifs et sur les poudres de TANI[Cx] (cf. Figure 106), il apparaît que les films ont une texture de poudre caractérisée par une répartition isotrope des cristallites.

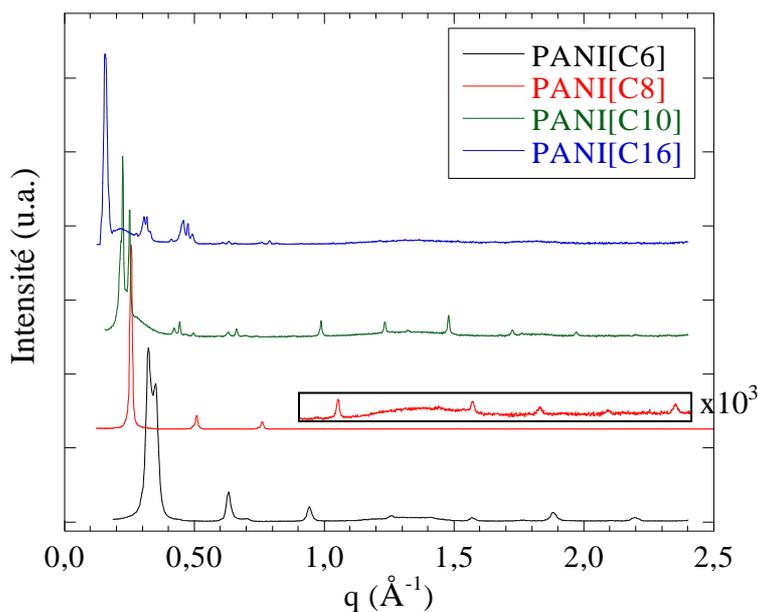


Figure 107: Difractogrammes des PANI[C<sub>x</sub>] déposés sur une lame de verre.

A partir des ordres de diffraction supérieurs observés sur la Figure 107, il est possible de déterminer des distances interlamellaires précises. Ce polymorphisme est difficile à interpréter, cependant si on reporte les distances observées en fonction du nombre,  $n$ , de carbones de la chaîne aliphatique du dopant, on obtient, pour les petits dopants ( $x=6,8$  et  $10$ ), pour la plus grande distance une droite d'équation  $d(\text{Å}) = 8,1 + 2,2 n$ . avec  $R=0,9996$  (cf. Figure 108).

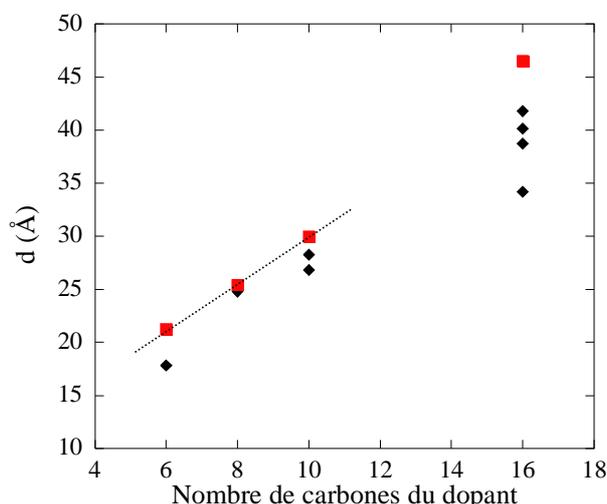
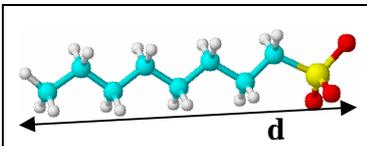


Figure 108: Variation de la distance interlamellaire des PANI[C<sub>x</sub>] avec le nombre de carbones du dopant.

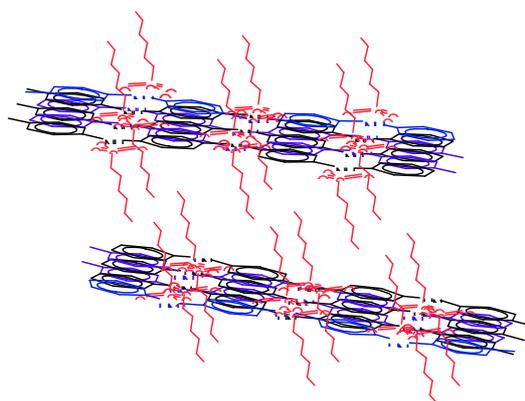
Dans le cas de chaînes aliphatiques en conformation *all-trans*, une modélisation donne un incrément de  $1,25\text{Å}$  par carbone (cf. Tableau 19). Cette progression de  $2,2\text{Å}$  par carbone de la chaîne aliphatique du dopant est cohérente avec une structure en bicouche dans laquelle les dopants seraient faiblement interdigités et/ou faiblement inclinés. La distance de  $8,1\text{Å}$  à

l'origine de la droite de régression est attribuée à la partie constante pour chaque dopant et correspond à la taille de l'association entre le groupe sulfonique et la chaîne de polymère positivement chargée.

	$C_6SO_3^-$	$C_8SO_3^-$	$C_{10}SO_3^-$	$C_{16}SO_3^-$
$d$ (Å)	10,0	12,5	15,0	22,5

**Tableau 19** : Estimation des dimensions moléculaires de la PANI et des dopants Cx, obtenus par optimisation de la structure 3D grâce au logiciel ACDlab.

On peut donc pour cette structure proposer une organisation en couche de type smectique  $SmA_2$  (cf. Figure 109). Les autres organisations correspondraient à des empilements lamellaires dans lesquels les dopants sont plus ou moins interdigités et/ou inclinés, les résultats expérimentaux ne permettant pas de conclure sur la conformation des chaînes à l'intérieur des couches.



**Figure 109**: Structure lamellaire de type  $SmA_2$  des poly(aniline) dopées.

Aux vues des présents résultats et en comparaison avec les supramolécules modèles de TANI[Cx], les PANI[Cx] adoptent également une organisation lamellaire, orientable sur une lame de verre. De plus les films de PANI[Cx] présentent une texture de poudre dans le mesure où les zones lamellaires ordonnées sont réparties de façon isotrope dans l'épaisseur du film.

## *D Cristaux liquides thermotropes*

Pour comprendre le polymorphisme des PANI[Cx], des expériences de diffraction des rayons X à température variable ont été réalisées à partir des films, sur le dispositif expérimental N°2 (cf. chap II-B-3) muni de la platine chauffante Mettler. Pour des raisons de disponibilité du diffractomètre, ces études furent limitées aux cas de PANI[C<sub>6</sub>] et PANI[C<sub>10</sub>], sélectionnés

comme les systèmes les plus prometteurs d'après les résultats obtenus sur les supramolécules modèles (cf. Chapitre III-C-2). Pour ce faire les films sont coupés en fines lamelles (10 lamelles d'environ  $30\mu\text{m}$  d'épaisseur) introduites dans un capillaire ensuite placé dans la platine chauffante. Le capillaire est positionné de sorte que le plan des films soit perpendiculaire au faisceau incident. Les acquisitions sont effectuées lors du chauffage dans les mêmes conditions que pour les TANI dopées (cf. chap. III-C-2)

La Figure 110 représente les diffractogrammes recueillis sur des morceaux de films de PANI[C<sub>10</sub>] lors d'un chauffage depuis la température ambiante. L'affinement très léger du pic à partir de  $150^\circ\text{C}$  met en évidence une amélioration de l'organisation lamellaire d'une périodicité de  $26,6\text{\AA}$ .

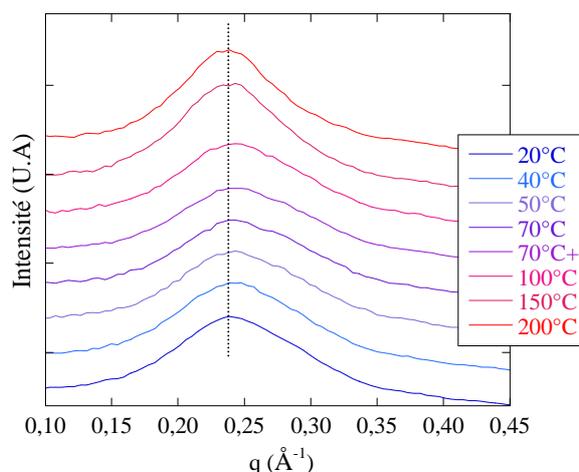


Figure 110: Diffractogrammes enregistrés lors du chauffage de films de PANI[C<sub>10</sub>].

Dans le cas de PANI[C<sub>6</sub>] l'augmentation de la température permet de faire apparaître deux pics correspondant aux distances observées lors des dépôts sur lame de verre (cf. Figure 111).

Les films autosupportés de PANI[C<sub>6</sub>], étudiés dans les mêmes conditions, révèlent à basse température la présence d'un pic large aux petites valeurs de  $q$ , correspondant à  $a_1=17,8\text{\AA}$ , caractéristique d'une organisation lamellaire peu ordonnée. Lors du chauffage, un nouveau pic de diffraction apparaît à plus petite valeur de  $q$ , correspondant à  $a_2=19,8\text{\AA}$ , indiquant la coexistence de deux structures lamellaires différentes. Ces deux distances caractéristiques sont clairement observées, même à température ambiante, dans les films fins alignés sur substrat de verre (cf. Figure 111a et 111b).

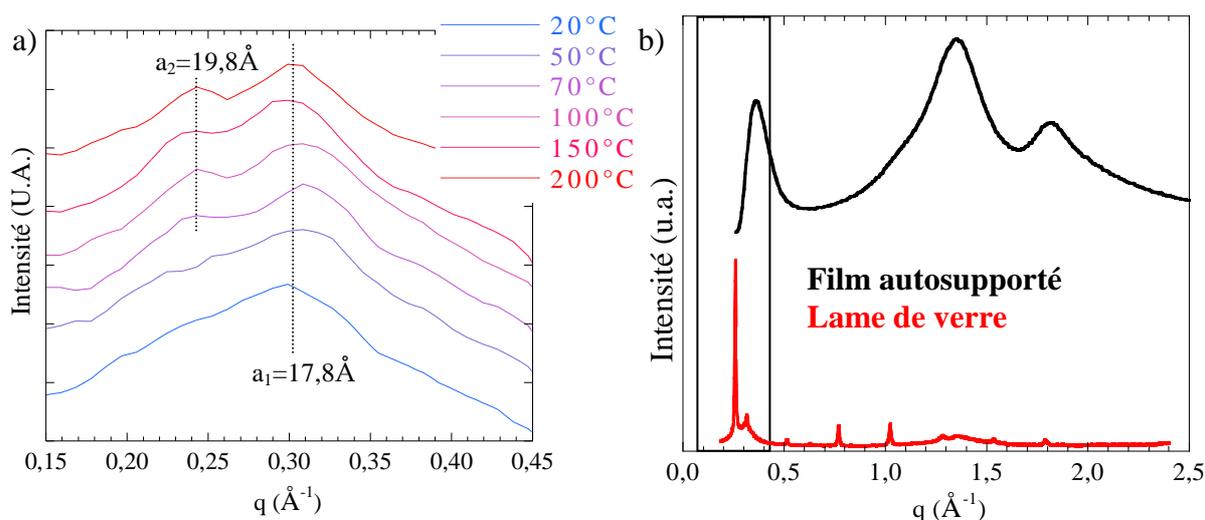


Figure 111: a) Diffractogrammes d'un film de PANI[C<sub>6</sub>] enregistrés lors du premier chauffage de 20 à 200°C montrant les effets de la température sur l'organisation structurale. b) Diffractogrammes de PANI[C<sub>6</sub>] à température ambiante obtenu pour un film et d'un dépôt sur une lame de verre montrant l'influence du substrat sur l'organisation du matériau. Dans le second cas les 2 pics ainsi que leurs ordres successifs correspondant à des distances de 17,8 et 19,8Å.

Nous avons étudié le cas des films orientés sur lame de verre plus en détail, en anticipant, d'après les résultats de DSC (cf. Chapitre IV-B), une transition aux alentours de 20-30°C. Sur la Figure 112 sont comparés le diffractogramme de PANI[C<sub>6</sub>] enregistré à 22°C et ceux enregistrés, pour le même échantillon maintenu à 28°C pendant 1h et 10h.

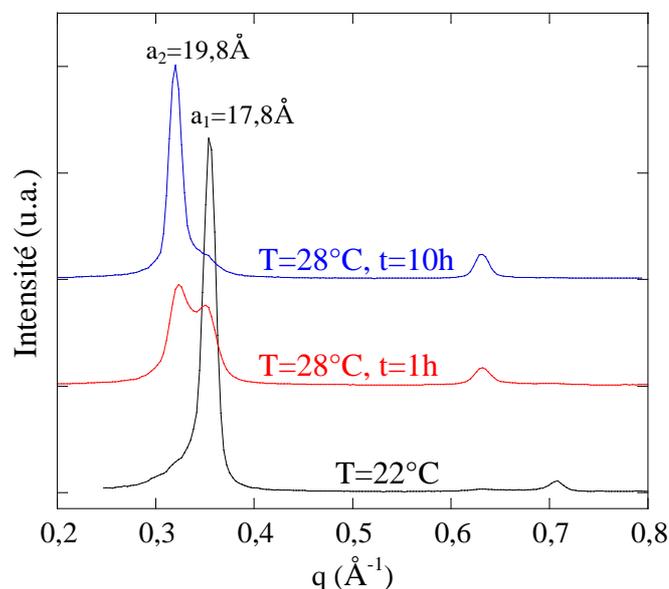


Figure 112: Diffractogrammes obtenus à partir d'un dépôt sur lame de verre de PANI[C<sub>6</sub>] enregistré à 22°C (courbe noir) puis à 28°C après 1h et 10h (courbes rouge et bleu respectivement), montrant la transition entre les 2 organisations lamellaires de distance  $a_1 = 17,8$  et  $a_2 = 19,8 \text{\AA}$ .

La transition attendue est clairement observée. Les raies de diffraction correspondant aux deux premiers ordres de l'organisation lamellaire de distance  $a_1=17,8\text{\AA}$  observée à  $22^\circ\text{C}$ , disparaissent après 10h à  $28^\circ\text{C}$  au profit de celles correspondant à l'organisation lamellaire de distance  $a_2=19,8\text{\AA}$ .

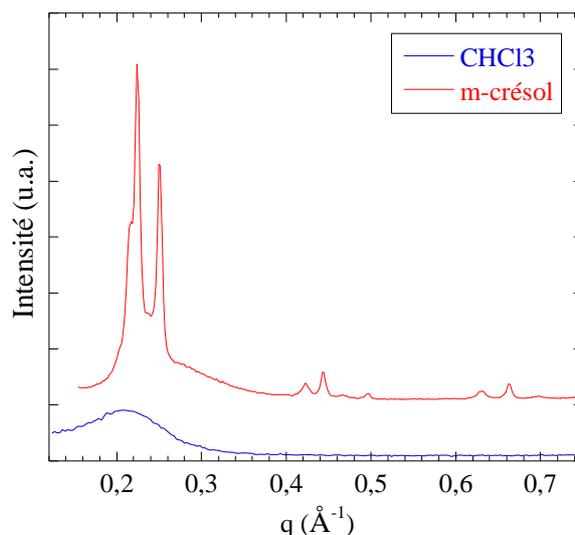
Ces observations confirment donc de façon nette l'existence d'un polymorphisme thermotrope et écartent l'hypothèse selon laquelle les deux pics parfois observés découleraient d'une même organisation plus complexe.

Aux vues de ces premiers résultats il apparaît donc que l'élévation de température permet, comme dans le cas des TANI dopées, d'obtenir à partir de films peu ordonnés des organisations similaires à celles obtenues au moyen d'une lame de verre. Les effets s'avèrent cependant difficiles à observer dans des échantillons de grande taille, inhomogènes mais très nets sur des petits échantillons bien ordonnés.

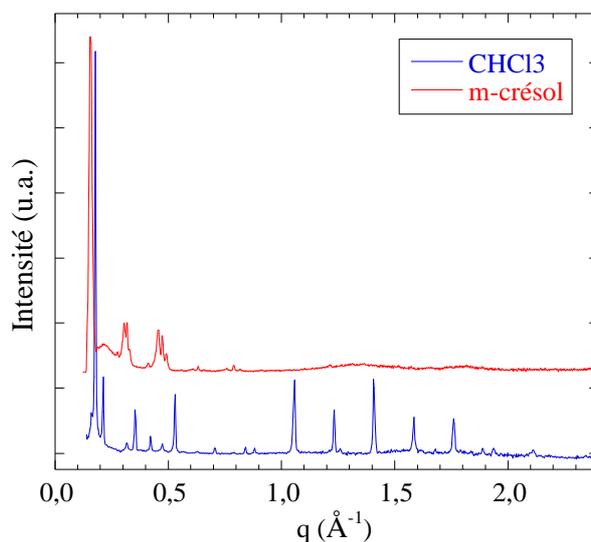
## ***E. Influence du solvant sur la structure et l'agrégation supramoléculaire***

Les PANI[Cx] peuvent, sur le principe, être considérés comme des exemples typiques de système dont la solubilisation est induite par le contre ion [4-5]. Dans cette perspective il est intéressant d'étudier l'influence du solvant de mise en œuvre sur l'organisation supramoléculaire des films de PANI[Cx] obtenus par évaporation du solvant. Certains auteurs rapportent la forte influence du solvant sur le degré de cristallinité de PANI[CSA] [6-7], et une influence similaire peut être attendue dans le cas de la série des PANI[Cx]. Aussi avons-nous tenté de solubiliser les PANI[Cx] dans le chloroforme, bon solvant des dopants Cx. Pour ce faire la PANI et le dopant Cx ont été placés dans un flacon en présence de chloroforme de façon à obtenir une solution à 1% en masse de PANI dopée à 50% molaire (un dopant pour deux motifs aniline) et laissés sous agitation magnétique. Les solutions se sont progressivement teintées en vert, caractéristique de la formation des supramacromolécules dopées. Pour les dopants courts ( $x=6$  et  $8$ ) un très grand nombre d'agrégats sombres attestent de la non-solubilité de l'ensemble. Pour  $x=10$  et  $16$ , les solutions sont devenues visuellement homogènes. Des dépôts sur lame de verre par évaporation du solvant ont alors été réalisés dans un cryostat à  $0^\circ\text{C}$ . Les Figures 113 et 114 présentent les diffractogrammes obtenus respectivement pour PANI[C<sub>10</sub>] et PANI[C<sub>16</sub>], en comparaison avec ceux obtenus à partir de solutions dans le *m*-crésol.

Dans le cas de la mise en forme à partir du chloroforme, on observe pour PANI[C<sub>10</sub>] un pic large à  $29,8\text{\AA}$  qui atteste d'un état peu ordonné. Par contre, pour PANI[C<sub>16</sub>], on observe un grand nombre de raies de diffraction qui attestent d'une structure très organisée. Les pics peuvent être indexés comme les raies [001] de 3 organisations lamellaires de distance caractéristiques respectives  $a_1=39,0\text{\AA}$  (3ordres),  $a_2=29,9\text{\AA}$  (10 ordres) et  $a_3=35,6\text{\AA}$  (12 ordres).



**Figure 113:** Diffractogrammes en réflexion de PANI[C<sub>10</sub>] déposé sur une lame verre à partir de solution dans le *m*-crésol et dans le chloroforme.



**Figure 114:** Diffractogrammes en réflexion de PANI[C<sub>16</sub>] déposé sur une lame verre à partir de solution dans le *m*-crésol et dans le chloroforme.

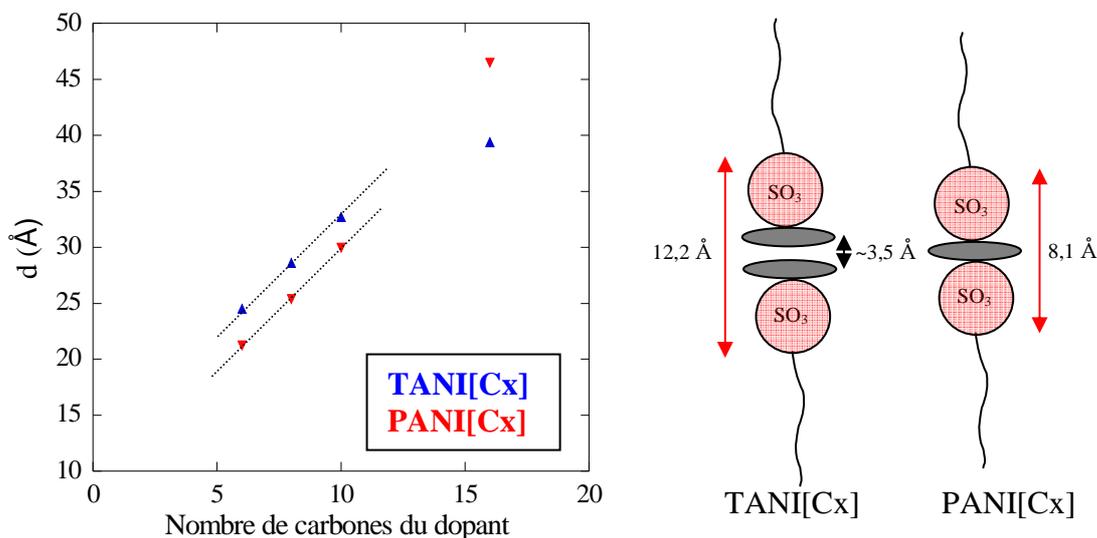
La différence frappante entre les organisations supramoléculaires de PANI[C<sub>10</sub>] et PANI[C<sub>16</sub>] se manifeste également sur leurs propriétés mécaniques. En effet des films fins de ces polymères peuvent être séparés du substrat lorsque l'évaporation du chloroforme se fait sur du poly(éthylène-co-propylène) (mêmes substrats que lors de la mise en œuvre à partir du *m*-crésol). Les films de PANI[C<sub>16</sub>] sont très cassant et morcelés alors que ceux de l'amorphe PANI[C<sub>10</sub>] sont flexibles et pliables plusieurs fois selon un angle supérieur à 90°, sans atteindre la rupture.

Ces résultats montrent que le solvant modifie l'organisation structurale des supramacromolécules de PANI[C<sub>x</sub>] mais que celle-ci reste de type lamellaire.

## F. Conclusion: polymère vs. tétramère

Du fait de leur similarité de structure chimique, le polymère et son composé modèle présentent des caractéristiques communes. Tout d'abord, les deux familles présentent un même type d'agrégation supramoléculaire: par interaction ionique entre le groupement sulfonique du dopant et les sites imines du dérivé d'aniline, par interaction  $\pi$  entre les cycles benzéniques des motifs aniline. A plus grande échelle, tous les composés étudiés s'organisent en bicouche. Les analyses par diffraction des rayons X mettent en évidence un polymorphisme riche, d'autant plus important que le dopant est grand. Enfin, d'un point de vue énergétique, on observe dans tous les cas une transition autour de la température ambiante, typique et attribuée à l'eau adsorbée sur le groupement sulfonique.

Les différences de comportement observées sont alors imputables à la taille et à la dispersité en taille des deux composées. Notamment, les interactions  $\pi$  entre les cycles benzéniques mises en évidence par WAXD sont plus importantes dans le cas du polymère. Ces interactions verrouillent alors le système sur le principe de la fermeture éclair (pour casser une interaction  $\pi$  il faut également que les noyaux benzéniques voisins s'éloignent): la transition vers un état isotrope observée par DSC sur les TANI dopées n'est plus possible dans les cas des PANI dopées (à cause des interactions  $\pi$  mais également de la taille des chaînes). De même le dopage par les dopants Cx, x=6,8,10, conduit à des signatures DSC similaires dans le cas du polymère, mais dépendantes de la taille du dopant dans le cas du tétramère. Enfin les distance interlamellaires sont plus grandes pour les TANI[Cx] que pour les PANI[Cx], sauf pour le cas particulier du dopant C<sub>16</sub>. La Figure 115 représente la variation de la plus grande distance interlamellaire observable pour les PANI[Cx] et les TANI[Cx], en fonction du nombre de carbones du dopant.



**Figure 115: Variation de la plus grande distance interlamellaire observée pour les TANI et PANI dopées et vue schématique le long des chaînes de PANI, la flèche rouge indiquant la taille de l'association entre le groupe sulfonique et la chaîne de polymère positivement chargée.**

Les données concernant les petits dopants ( $x=6,8,10$ ) peuvent, dans les deux cas, être ajustées selon une droite de pente similaire ( $2,18\text{Å}$  pour les PANI[Cx] et  $2,05\text{Å}$  pour les TANI[Cx]). En revanche l'ordonnée à l'origine, qui ne varie pas avec la taille du dopant et qui donne la taille de l'association entre le groupe sulfonique et la chaîne de polymère positivement chargée, est de  $12,2\text{Å}$  dans le cas des TANI[Cx] et de  $8,1\text{Å}$  dans le cas des PANI[Cx]. Cette différence de  $4,1\text{Å}$  peut être attribuée à la présence deux épaisseurs d'aniline dans le cas des TANI[Cx] mais à une seule dans le cas des PANI[Cx], la distance moyenne d'un empilement  $\pi-\pi$  de cycles benzéniques étant d'environ  $3,5\text{Å}$  à laquelle s'ajoute l'épaisseur de l'aniline (cf. Schéma de la Figure 115). Dans le cas du tétramère la conformation la plus probable correspondrait aux deux dopants du même côté, alors que dans le cas du polymère les dopants se trouveraient répartis de façon aléatoire de part et d'autre de la chaîne de poly(aniline).

## **Références**

- [1] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.P. Travers, A. Pron, **Low Tg, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties**, *Chem. Mater.*, **15**, 1587, (2003).
- [2] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p85, (2002).
- [3] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline**, *Chem. Mater.*, **13**, 4032, (2001).
- [4] P.N. Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abell, A.P. Monkman, **A new acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics**, *J. Phys. Condens. Matter.*, **10**, 8293, (1998).
- [5] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, **Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers**, *Synth. Met.*, **48**, 91, (1992).
- [6] Y. Xia, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, **Camphorsulfonic Acid Fully Doped polyaniline Emeraldine Salt: In situ Observation of Electronic and Conformational Changes Induced by Organic Vapors by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method**, *Macromolecules*, **27**, 7212, (1994).
- [7] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, **Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method**, *Chem. Mater.*, **7**, 443, (1995).

# Chapitre V

## Propriétés électroniques

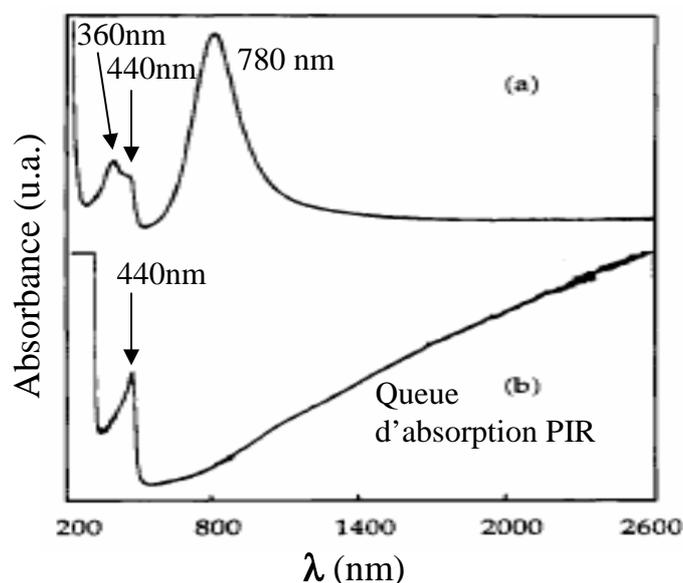
Les propriétés électroniques de la poly(aniline) sont régies par sa structure de bande. Dans le polymère à l'état non dopé, les transitions électroniques découlant de cette structure se trouvent dans la gamme UltraViolet-Visible (UV-Vis) du spectre alors que, à l'état dopé, elles sont caractérisées par une bande d'absorption dans le Proche Infa-Rouge (PIR). La position et la forme des bandes découlant du dopage constituent un bon diagnostic de la conductivité. C'est pourquoi la spectroscopie UV-Vis-PIR est une technique pertinente pour prédire si un couple solvant/dopant pourra donner lieu, à l'état solide, à des films prometteurs d'un point de vue des propriétés de transport électronique. Aussi est-il instructif de précéder les études de transport électronique par la spectroscopie UV-Vis-PIR. Il faut cependant être conscient du fait que la prédiction d'un état fortement conducteur ne conduit pas nécessairement à des échantillons de forte conductivité électronique macroscopique. En effet, cette dernière grandeur est sensible à plusieurs facteurs comme par exemple la morphologie, qui ne sont d'aucune influence sur les mesures spectroscopiques, surtout en solution. Afin de prendre en compte ces 2 aspects, la structure de ce chapitre est la suivante :

- Premièrement, l'étude des assemblages supramoléculaires de TANI[Cx] et des assemblages supramacromoléculaires de PANI[Cx] par spectroscopie UV-Vis-PIR
- Deuxièmement, l'étude des propriétés de transport électronique dans les films macroscopiques de PANI[Cx], en discutant la corrélation entre la dépendance thermique de la conductivité électronique et l'organisation structurale des matériaux précédemment déterminée (cf. Chapitre IV).

# A Etude spectroscopique de la structure électronique

## 1. Cas des PANI dopées

La Figure 116 représente les spectres d'absorption UV-Vis-PIR de PANI[CSA] en solution dans le chloroforme et le *m*-crésol. Ces spectres illustrent clairement le fait que les transitions électroniques sont fortement impactées par le solvant utilisé. En effet, dans le chloroforme on observe 2 pics à 360 et 440nm ainsi qu'un plus large à 780nm, alors que dans le cas d'une solution dans le *m*-crésol on n'observe qu'un pic à 440 nm et une large queue d'absorption dans le Proche Infra-Rouge (PIR) [1].



**Figure 116: Spectres d'absorption UV-Vis-PIR de PANI[CSA] en solution dans le chloroforme (a) et le *m*-crésol (b) [1]**

Les structures de bandes proposées par Xia *et al.*[1] pour interpréter ces résultats sont illustrées sur la Figure 117 :

- Dans le cas a-, le dopage se traduit par l'apparition d'une bande de faible dispersion énergétique dans le gap correspondant à la formation de polarons localisés le long de la chaîne de poly(aniline). Les trois bandes d'absorption observées correspondent donc aux transitions électroniques  $\pi$ - $\pi^*$  (bande à 360nm),  $\pi$ -polaron (bande à 440nm) et polaron- $\pi^*$  (bande large à 780nm).
- Dans le cas b-, le recouvrement orbitalaire est tel que la bande polaronique s'élargit. Les transitions électroniques  $\pi$ -polaron se traduisent donc par une queue d'absorption dans le Proche IR. Cet état correspond à une délocalisation des polarons le long de la chaîne de poly(aniline).

Ces différences de comportement semblent liées à l'état d'agrégation supramoléculaire qui diffère selon le solvant. En effet le *m*-crésol a un plus grand effet structurant que le chloroforme en interagissant avec la PANI et le CSA (cf. chap. I-B-2), ce qui induit une conformation de la chaîne différente [2]. Les interactions  $\pi$  entre les cycles aromatiques de la PANI et du *m*-crésol permettent ainsi une meilleure planéité et un recouvrement orbitalaire plus optimal. La localisation des polarons sur les chaînes de PANI en solution dans le chloroforme s'explique alors par un faible recouvrement orbitalaire dû à des torsions entre les cycles aromatiques.

Selon les associations PANI/dopants/solvants utilisés, en faisant varier les interactions entre les trois composants, on peut ainsi obtenir différents degrés de délocalisation électronique situé entre les deux cas extrêmes décrits précédemment [3-4].

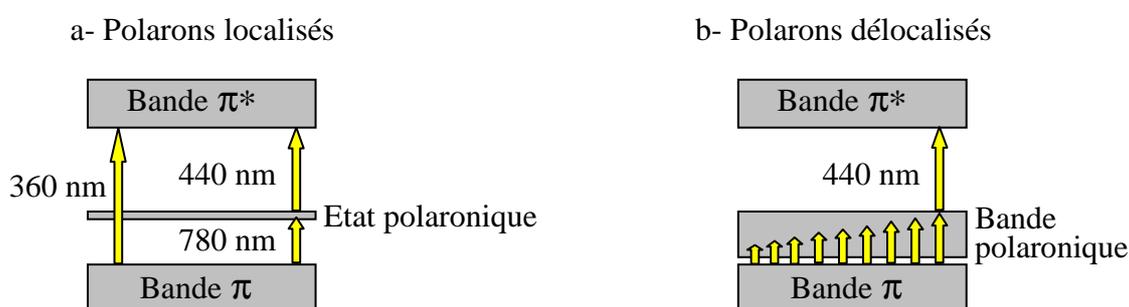


Figure 117: Structure de bande de PANI[CSA] dans le cas de polarons localisés (a) et délocalisés (b)

Enfin MacDiarmid *et al.* [5] ont montré que cette manifestation spectroscopique de la délocalisation électronique pouvait être corrélée avec les valeurs de conductivité macroscopique  $\sigma_{dc}$  des films mis en œuvre à partir de ces solutions: les films de PANI[CSA] obtenus à partir de solutions dans le *m*-crésol présentent une forte délocalisation des porteurs de charge et des valeurs de conductivité électronique comprises entre 100 et 400 S.cm<sup>-1</sup>, alors qu'une mise en œuvre à partir du chloroforme ne permet pas d'excéder 1 S.cm<sup>-1</sup>. Ces observations vont également de pair avec le degré d'organisation des films : ceux réalisés à partir du *m*-crésol sont semi-cristallins alors que ceux obtenus à partir du chloroforme sont amorphes [1].

## 2. Cas des TANI dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques TANI[Cx]

Si le concept de manifestation spectroscopique de la délocalisation des porteurs de charge est correct, ce caractère devrait être diminué de façon significative dans le cas du tétramère d'aniline qui est le plus petit modèle permettant de rendre compte des propriétés de la PANI [6-7]. La Figure 118 représente le spectre d'absorption UV-Vis-PIR de TANI dopée par le CSA en solution dans le *m*-crésol.

On observe un pic à 408nm correspondant à la transition polaron- $\pi^*$  ainsi qu'un pic à 944nm correspondant à la transition  $\pi$ -polaron caractéristique d'une localisation des porteurs de charges. Cette localisation peut s'expliquer par la petite taille du tétramère qui limite

intrinsèquement l'étendue de la délocalisation sur les 4 cycles aromatiques de la TANI. Cependant on observe également des épaulements du pic polaronique vers les grandes longueurs d'onde. On interprète alors ces épaulements comme une délocalisation électronique sur plusieurs TANI dopées qui révèlent la formation d'agrégats supramoléculaires dynamiques en solution par interaction  $\pi$  entre les cycles aromatiques. Ces interactions  $\pi$  permettraient un recouvrement orbitalaire augmentant ainsi la délocalisation des porteurs de charge. Cette délocalisation partielle des porteurs de charges est également observée dans le cas du dopage de la tétra(aniline) par les diesters d'acides sulfophtaliques et sulfosucciniques (plastdopants) dans le *m*-crésol [8].

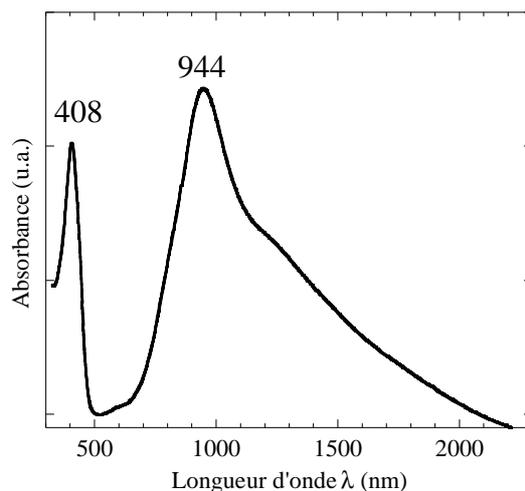


Figure 118: Spectres d'absorption de TANI[CSA] en solution dans le *m*-crésol.

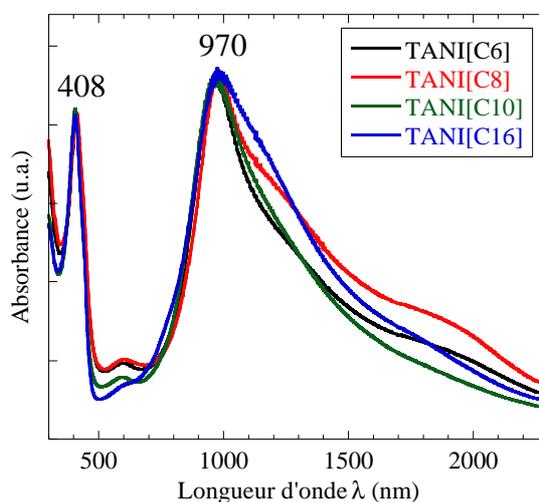


Figure 119: Spectres d'absorption UV-Vis-PIR des tétra(aniline) dopées en solution dans le chloroforme.

De même les spectres d'absorption des tétra(aniline) dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques présentent un pic d'absorption à 408nm correspondant à la transition polaron- $\pi^*$  ainsi, qu'un autre vers 970nm correspondant à la transition  $\pi$ -polaron mettant en évidence une localisation des porteurs de charge (cf. Figure 119). De façon similaire au cas

précédent, la présence d'épaulements du pic polaronique vers les grandes longueurs d'onde révèle la formation d'agrégats supramoléculaires dynamiques en solution dans le chloroforme.

Cependant si on observe plus attentivement ces spectres on aperçoit une similitude de forme entre les spectres d'absorption de TANI[C<sub>6</sub>] et TANI[C<sub>10</sub>] d'une part, et entre TANI[C<sub>8</sub>] et TANI[C<sub>16</sub>] d'autre part. Cet effet est assez net si on compare les valeurs de la longueur d'onde du maximum d'absorption de la transition  $\pi$ -polaron reportées dans le Tableau 20.

	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>16</sub>
$\lambda_{\max}$ $\pi$ -polaron (nm)	966	980	960	980

Tableau 20: Longueur d'onde du maximum d'absorption de la transition  $\pi$ -polaron des TANI[C<sub>x</sub>]

### 3. Cas des PANI dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques : PANI[C<sub>x</sub>]

Les spectres d'absorption des poly(aniline) dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques en solution dans le *m*-crésol sont représentés sur la Figure 120.

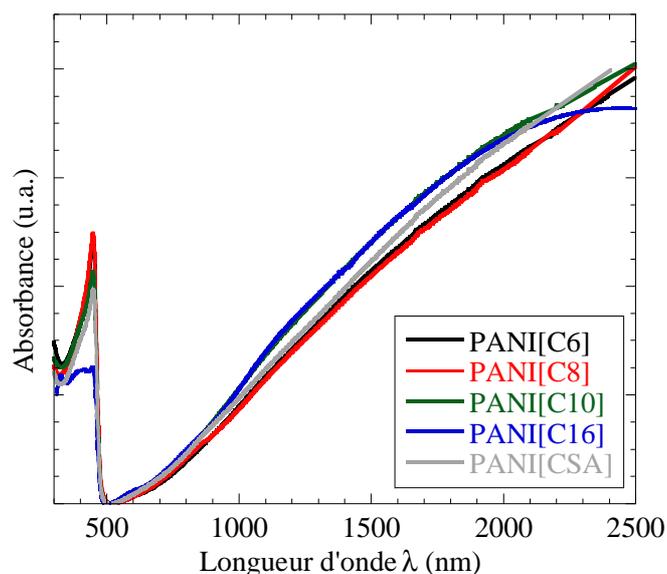


Figure 120: Spectres d'absorption UV-Vis-PIR des poly(aniline) dopées par les acides *n*-alcanesulfoniques en solution dans le *m*-crésol.

Comme dans le cas de PANI[CSA], on observe un pic vers 450nm qui correspond à la transition polaron- $\pi^*$  et une queue d'absorption dans le Proche IR correspondant à la transition  $\pi$ -polaron. La longueur d'onde du maximum d'absorption de la transition polaron- $\pi^*$  est sensiblement la même pour les PANI[C<sub>x</sub>] et PANI[CSA], mais diminue légèrement quand la longueur de chaîne alcane du dopant augmente (cf. Tableau 21).

	CSA	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>16</sub>
$\lambda_{\max}$ polaron- $\pi^*$ (nm)	449	450	448	448	446

**Tableau 21: Longueur d'onde du maximum d'absorption de la transition polaron- $\pi^*$  des PANI[Cx]**

D'un point de vue spectroscopique les PANI[Cx] présentent quasiment les mêmes caractéristiques de délocalisation électronique des porteurs de charges que PANI[CSA] en solution dans le *m*-crésol. On note cependant le comportement légèrement différent de PANI[C<sub>16</sub>] dont la courbe d'absorption semble atteindre une valeur de saturation dans le PIR.

En résumé, en tenant compte de la forme et l'étendue de l'absorption PIR, la PANI protonée par la série des dopants Cx est très prometteuse dans la mesure où, pour les dopants Cx de petites chaînes carbonée (6, 8 et 10 carbones), les spectre d'absorption obtenus diffèrent de façon très négligeable de celui de PANI[CSA], considéré comme la référence en matière de délocalisation électronique dans les PANI dopées.

## ***B Propriétés de transport électronique***

### **1. Principe des mesures**

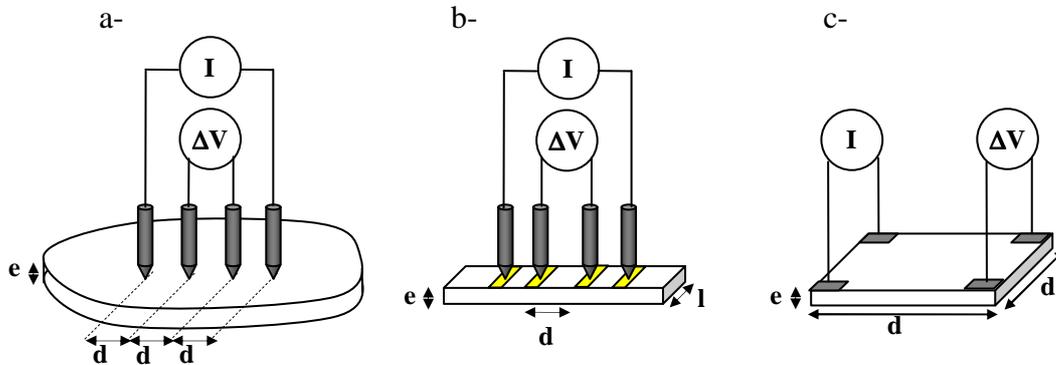
#### **Les différentes géométries**

La conductivité des matériaux fortement conducteurs est généralement mesurée en utilisant différentes méthodes dérivées de la méthode dite des "quatre pointes". Le principe de mesure est le suivant : on impose un courant constant  $I$  au moyen de deux pointes et on mesure la différence de potentiel  $\Delta V$  au moyen des deux autres. L'utilisation de quatre contacts différents pour injecter le courant et mesurer la différence de potentiel permet ainsi de s'affranchir, lors de la mesure, de toute résistance de contact. On accède ainsi à la valeur de la résistance  $R$  ( $\Omega$ ) de l'échantillon d'après la loi d'Ohm :  $R = \frac{\Delta V}{I}$ , avec  $\Delta V$  en Volts et  $I$  en Ampères.

Parmi les différentes géométries possibles, trois géométries sont utilisées dans le cadre de notre étude, qui sont schématiquement représentées sur la Figure 121. Dans les deux premiers cas, les quatre pointes sont alignées et sont appliquées: soit directement sur le film (a), soit sur quatre lignes d'or évaporées sur un rectangle découpé dans le film (b). Dans le dernier cas, les quatre contacts sont disposés en carré selon la géométrie de Van der Pauw (c).

Ces différentes géométries impliquent une répartition des lignes de champ différente dans le matériau et la conductivité est déduite de la valeur de la résistance en tenant compte des facteurs correctifs dus à la géométrie utilisée :  $\sigma^{-1} = \rho = \alpha.R.e$  où  $e$  est l'épaisseur du film et  $\alpha$  un facteur correctif dépendant de la géométrie et des dimensions de l'échantillon [9]. Dans les trois cas on se place dans l'approximation de film mince, c'est-à-dire que l'épaisseur  $e$  des

films est très petite devant la distance  $d$  entre les pointes ( $e \ll d$ ). Cette hypothèse est vérifiée dans les trois géométries puisque l'épaisseur des films  $e$  est comprise entre 15 et 45  $\mu\text{m}$  et la distance  $d$  entre les pointes vaut 1mm dans le cas a), 2,9mm dans le cas b) et 10mm dans le cas c). Dans ces conditions on peut alors considérer que les surfaces équipotentielles se trouvent dans le plan perpendiculaire au plan du film.



**Figure 121: représentation schématique des différentes méthodes de mesure de la conductivité électronique: a- points alignées équidistantes, b- points alignées appliquées sur des bandes dorées, c- pointes en carré.**

- Dans le cas des pointes alignées équidistantes appliquées directement sur le film mince (a), on prend bien soin de positionner les pointes à une distance minimale de  $5d$  du bord du film pour respecter l'approximation de matériau infini. La valeur de la conductivité (en  $\text{S.cm}^{-1}$ ) est alors déterminée par  $\sigma = \frac{\ln(2)}{\pi.R.e}$  où  $R$  est la résistance en Ohm et  $e$  l'épaisseur en cm. Cette géométrie permet d'effectuer une mesure rapide de la conductivité sur tout échantillon de plus de 10mm. De plus la mesure peut être effectuée en plusieurs endroits du film et selon différentes orientations des pointes, ce qui permet de vérifier l'homogénéité et le caractère isotrope de l'échantillon.

- Dans le cas des pointes alignées positionnées sur des rectangles dorés (b), la conductivité (en  $\text{S.cm}^{-1}$ ) est déterminée par  $\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{l.e}$ , où  $d$  est la distance entre les électrodes du milieu en mm,  $l$  la largeur de l'échantillon en mm, et  $e$  est l'épaisseur du film en cm. Dans notre cas  $d=2,9\text{mm}$  et la largeur  $l$  est mesurée pour chaque échantillon entre 3,5 et 4mm. Cette géométrie est particulièrement adaptée pour réaliser des mesures sur plusieurs jours et à différentes températures sans risque de perdre le contact électrique.

- Dans le cas des pointes en carré (c), les contacts sont séparés de  $d=1\text{cm}$  et la conductivité (en  $\text{S.cm}^{-1}$ ) est donnée par  $\sigma = \frac{\ln(2)}{\pi.R.e}$ , où  $R$  est la résistance en Ohm et  $e$  l'épaisseur en cm.

Cette géométrie présente l'avantage de ne pas être dépendante de la position et de la nature des contacts dans la mesure où ils se trouvent à l'extérieur du cercle inscrit dans le carré découpé [10]. Ce dispositif permet également de s'assurer de l'homogénéité du film et de la mesure : la mesure est réalisée plusieurs fois sur les deux faces de deux carrés issus du même film et on vérifie que la mesure ne varie pas si on tourne le film de  $90^\circ$ .

### **Mesures de conductivité électronique à température variable**

Des mesures de conductivité électronique entre 4 et 343K sont réalisées sur les échantillons pourvus de bandes conductrices d'or larges de 1mm déposées par évaporation au moyen d'un masque. Ces bandes permettent de maintenir un bon contact avec les électrodes mêmes à basse température. Pour ce faire la canne de mesure selon la géométrie 4 pointes décrite précédemment (cf. Figure 121b) est placée dans un cryostat. Les échantillons sont tout d'abord pompés sous vide primaire pendant une nuit jusqu'à stabilisation de la conductivité puis placés sous atmosphère inerte d'hélium. Ce pompage permet d'éliminer une certaine quantité d'eau adsorbée par le film et d'obtenir ainsi des mesures reproductibles et indépendantes de l'environnement de l'échantillon. Cette étape est particulièrement importante puisqu'il est connu que la présence d'eau adsorbée augmente la conductivité électronique [11-14]. La température est mesurée au moyen d'une résistance Rodium-Fer place à proximité de l'échantillon afin de limiter les erreurs sur la mesure de la température et la stabilité de la température est vérifiée automatiquement avant toute mesure.

### **Evaluation de l'incertitude de mesures expérimentales**

De façon générale, l'incertitude sur la détermination de la conductivité dépend de l'incertitude de la mesure électrique d'une part et d'autre part de la géométrie des échantillons. L'erreur relative sur la conductivité est alors majorée par  $\left| \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \right| = \left| \frac{\Delta R}{R} \right| + \left| \frac{\Delta e}{e} \right| + \left| \frac{\Delta l}{l} \right| + \left| \frac{\Delta L}{L} \right|$ .

La résistance R est déterminée par régression linéaire sur 6 points  $\Delta V(I)$  correspondant à des intensités du courant imposé de  $\pm I_0$ ,  $\pm I_0/2$  et  $\pm 2 I_0$ , où  $I_0$  est choisi tel que la différence de potentiel mesurée  $\Delta V(I_0)$  soit en valeur absolue dans la gamme 1-10mV. Le bruit sur la mesure de la différence de potentiel est de l'ordre de 10 $\mu$ V. De plus chaque point  $\Delta V(I)$  correspond à une valeur moyenne effectuée sur 4 mesures et le coefficient de régression vaut 1 à 10<sup>-5</sup> près. Aussi la précision sur la mesure de la résistance est-elle meilleure que 1‰ et négligeable devant les incertitudes géométriques. Pour limiter les erreurs dues aux hétérogénéités de surface, les mesures sont réalisées sur des films minces auto-supportés visuellement homogènes et lisses si bien que la détermination de la conductivité est réalisée avec une incertitude de l'ordre de 5-10% selon l'épaisseur du film.

## **2. Modèles de transport électronique**

Bien que très étudié [15], le transport électronique dans les polymères conducteurs demeure un sujet de controverse à cause de la forte influence du désordre existant dans ces systèmes sur les propriétés de transport électronique. Aussi nous allons brièvement rappeler les différents modèles potentiellement applicables aux matériaux étudiés [16].

Deux types de modèles ont été développés pour les systèmes conducteurs plus ou moins désordonnés. Selon le type de désordre, on distingue : le modèle dit de 'désordre homogène' et celui de 'désordre hétérogène'.

### Modèle de désordre homogène

Le modèle de désordre homogène fut introduit par Mott pour décrire la conduction due aux impuretés dans les semi-conducteurs à basse température [17]. Dans ce cas les états localisés sont répartis de manière homogène et isotrope dans la matrice et le système apparaît homogène à toutes les échelles d'observation. Le transport électronique se fait alors par saut (hopping) entre ces états localisés, c'est-à-dire par effet tunnel assisté par les phonons. L'échelle de longueur pertinente est alors  $\alpha^{-1}$ , la longueur de (dé)localisation des porteurs de charge. La dépendance thermique de la conductivité suit alors une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right)$$

- Selon le modèle de saut à portée variable (*Variable Range Hopping VRH*) ou modèle de Mott, les états sont localisés près du niveau de Fermi et caractérisés par une décroissance exponentielle de la fonction d'onde (localisation d'Anderson).

Ainsi  $\gamma = \frac{1}{1+D}$  où D est la dimensionnalité du transport.  $\gamma=1/4$ ,  $1/3$  ou  $1/2$  selon que le transport s'effectue à trois, deux ou une dimension(s).

- Pour tenir compte du caractère unidimensionnel des chaînes de polymère, Nakhmedov *et al.* [18] introduisirent le modèle *quasi-unidimensionnel* : les chaînes sont supposées quasi-parallèles et l'assemblage assez régulier. Le transport électronique macroscopique est alors assuré par des sauts inter-chaînes qu'on ne considère qu'entre les chaînes voisines. La conductivité inter-chaîne présente alors 2 composantes, l'une perpendiculaire  $\sigma_{\text{perp}}$  et l'autre parallèle  $\sigma_{\text{par}}$  aux chaînes. Chacune des conductivités est décrite par une loi en

$$\sigma_i = \sigma_{i0} \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,5}\right) \text{ avec } T_0 = \frac{8}{\alpha^{-1} z \cdot k \cdot N(E_F)}$$

où  $\alpha^{-1}$  la longueur de (dé)localisation des porteurs de charge, z est le nombre de chaînes voisines, k la constante de Boltzman et  $N(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi. La conductivité intra-chaîne  $\sigma_{\text{intra}}$  est elle très supérieure aux conductivités inter-chaîne. Etant donné que les chaînes ont une taille finie et que les défauts chimiques sur la chaîne forment de larges barrières isolantes, ce sont les processus de sauts inter-chaînes qui gouvernent le transport électronique à l'échelle macroscopique. On s'attend alors à une dépendance thermique de la conductivité macroscopique selon une exponentielle étirée avec  $\gamma=0,5$ .

- Les modèles précédents ne tiennent pas compte des interactions coulombiennes. Aussi d'autres modèles ont été développés dans ce sens, aboutissant à la même loi en exponentielle étirée avec un exposant  $\gamma=0,5$  en toute dimension [19]. On peut notamment mentionner le modèle développé par Efros et Shklovskii à partir du modèle VRH, selon lequel l'effet des charges est marqué par une forme parabolique du gap au niveau de Fermi [19].

### Modèle de désordre hétérogène

Le modèle de désordre hétérogène fut introduit par Sheng pour décrire la conduction dans des milieux granulaires où des particules métalliques sont dispersées dans une matrice isolante [20-22]. Dans ce modèle les grains sont infiniment conducteurs. Entre les îlots conducteurs les électrons passent à travers les zones isolantes par effet tunnel. Pour décrire ce phénomène Sheng développa deux modèles selon la taille des îlots conducteurs.

- Dérivé des métaux granulaires constitués de petits grains métalliques nanométriques isolés dispersés dans un diélectrique, le modèle CELT (Charge Energy Limited Tunneling) s'applique quand la conductivité est limitée par l'énergie électrostatique de charge induite par un électron quand celui-ci est transféré d'un îlot à un autre [20-22]. En effet, deux zones métalliques séparées par diélectrique forment un condensateur. Quand un électron passe d'un grain à l'autre, le premier se charge positivement et le second négativement, si bien que le condensateur se charge. La barrière d'énergie que doit alors franchir un second électron pour occuper ce grain se voit alors augmentée de cette énergie de charge. Aussi si l'énergie thermique  $kT$  est plus faible que cette énergie de charge, l'effet tunnel est inhibé (c'est le blocage de Coulomb). Le transport par effet tunnel entre les grains métalliques est alors décrit

par une variation de la résistivité de la forme:  $\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0.5}\right)$ .

Le modèle CELT a été adapté aux polymères conducteurs par Zupiroli *et al.* [23]. Selon ce modèle, coexistent dans le matériau deux types de zones non équivalentes d'un point de vue de la structure (et probablement également de la chimie) : des zones fortement dopées qui sont interprétés comme des amas polaroniques ("grains" conducteurs) et d'autres moins dopées moins conductrices. Le contre-ion dopant agirait comme un potentiel attractif sur le porteur de charge et stabiliserait les nouvelles espèces polaroniques transverses. De plus, il agirait comme un pont facilitant l'effet tunnel entre les chaînes polymères voisines et par conséquent améliorerait grandement la délocalisation des porteurs de charge dans l'amas. Les

calculs permettent d'estimer  $T_0$  par  $T_0 = \frac{8.U}{k} \left(\frac{r}{d}\right)^2 \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{r}{d}}$  où  $d$  représente le diamètre moyen

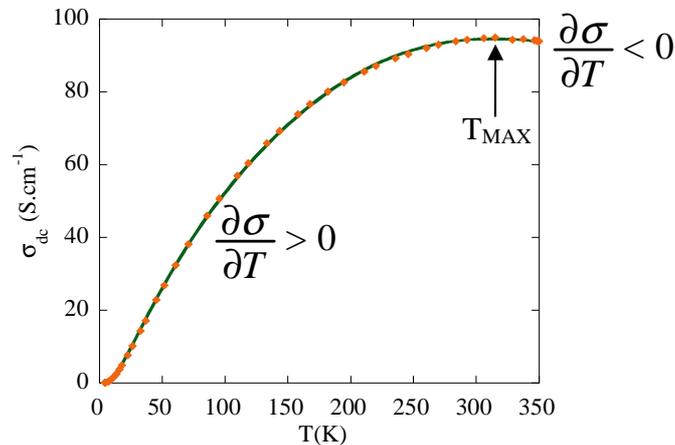
des îlots conducteurs,  $r$  est la distance entre les îlots,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $U$  l'interaction coulombienne. Ce modèle est le seul à rendre compte de l'aspect polaronique (polaron et bipolaron) des porteurs de charge et qui fasse explicitement intervenir le dopage.

- Le second modèle FIT (Fluctuation Induced Tunneling) [24] qui s'applique quand les régions métalliques sont étendues et que l'énergie thermique  $kT$  est supérieure à l'énergie de charge. Dans ce cas la distance entre les grains conducteurs est faible et l'énergie thermique permettant le mouvement des électrons à l'intérieur des "grains" fait varier la différence de potentiel entre les grains conducteurs. Les sauts entre "grains" métalliques se font alors sans excitation thermique mais par fluctuation thermique du potentiel électrique. La conductivité

peut alors s'écrire sous la forme :  $\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{T_t}{T + T_s}\right)$ .

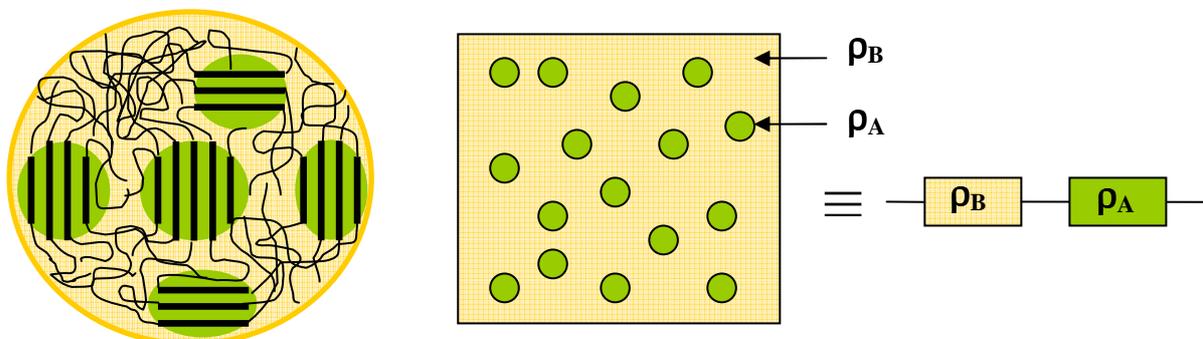
**Modèle phénoménologique de Kaiser [16]**

Ce modèle phénoménologique permet d'expliquer les résultats expérimentaux, comme dans le cas de PANI[CSA] représenté sur la Figure 122. En effet la courbe de dépendance thermique de la conductivité en courant continu présente un maximum, ce qui n'est prédit par aucun des modèles précédemment énoncés.



**Figure 122: Dépendance thermique de la conductivité de PANI[CSA].**

Kaiser a donc développé un modèle phénoménologique basé sur le modèle de désordre hétérogène mais qui tient compte des processus de transport à l'intérieur des "grains" conducteurs. Sur la Figure 123 se trouve une représentation plausible de l'arrangement structural correspondant à ce modèle: les zones "cristallines", plus ordonnées, correspondent aux "grains" conducteurs, dispersés dans une matrice moins conductrice, constituée des zones plus désordonnées. Les charges pour traverser le matériau doivent donc traverser des zones peu conductrices (de forte résistivité  $\rho_A$ ) et d'autres très conductrices (de faible résistivité  $\rho_B$ ). Le matériau dans son ensemble peut alors être modélisé par une succession de résistances en série ou parallèle. Dans l'hypothèse où les chemins conducteurs sont essentiellement parallèles, un modèle en série donne une résistivité totale de la forme  $\rho = x_A \rho_A + x_B \rho_B$ , où  $x_A$  et  $x_B$  rendent compte de la proportion des deux types de zones et de la qualité de la dispersion. La conductivité est alors déduite par  $\sigma = \rho^{-1}$ .



**Figure 123: Structure semi-cristalline, modèle de désordre hétérogène et schéma électrique équivalent.**

Le transport de charge dans les îlots conducteurs est généralement décrit par le modèle de Kivelson et Heeger [25]. En effet les auteurs montrent que dans le cas d'un faible taux de défauts chimiques et conformationnels, un léger couplage interchaîne permet d'éviter la localisation inhérente à un système purement unidimensionnel. Le transport est alors de type métallique quasi-unidimensionnel et la résistance varie selon :  $\rho_A = \rho_m \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$

où  $\hbar\omega_0$  est l'énergie des phonons,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température et  $\rho_m$  une constante qui dépend entre autre de la densité des électrons de conduction et de la constante de couplage entre électrons et phonons. Dans les zones métalliques la résistance augmente quand la température augmente à cause de l'augmentation des vibrations du réseau (phonons) qui limitent la diffusion des électrons.

La résistivité dans les zones semi-conductrices est ensuite décrite selon les modèles précédemment énoncés qu'on peut écrire sous la forme générale:

$$\sigma^{-1} = x_A \cdot \rho_m \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) + x_B \cdot \rho_0 \cdot \exp\left(\left(\frac{T_t}{T + T_s}\right)^\gamma\right)$$

Si on se base sur le modèle CELT, la conductivité totale est alors donnée par :

$$\sigma^{-1} = x_A \cdot \rho_m \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) + x_B \cdot \rho_0 \cdot \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,5}\right)$$

De même si on se base sur le modèle FIT, on obtient :

$$\sigma^{-1} = x_A \cdot \rho_m \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) + x_B \cdot \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{T_t}{T + T_s}\right)$$

Selon le modèle de Kaiser, le transport est gouverné par deux composantes qui dépendent de la température de façon contraire (cf. Figure 124).

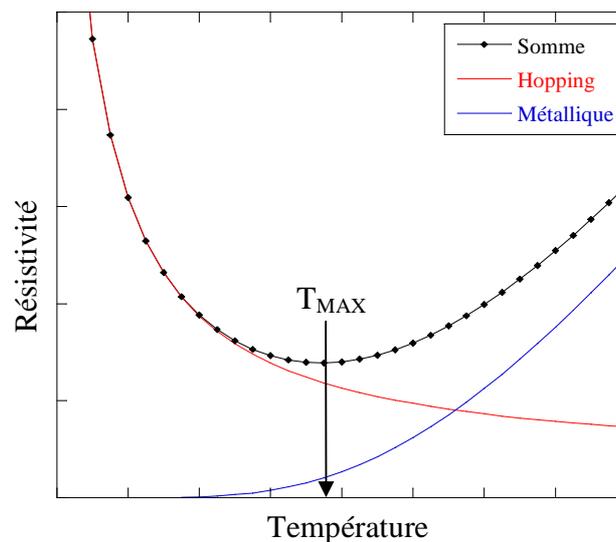


Figure 124: Evolution qualitative de la résistivité en fonction de la température selon le modèle de Kaiser.

Il existe donc une température  $T_{MAX}$  où la résistivité est minimum (et la conductivité maximum). Aux températures  $T < T_{MAX}$ , le matériau se comporte comme un semi conducteur et le transport est gouverné par le hopping :  $\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$ . Aux températures  $T > T_{MAX}$ , le transport est de type métallique :  $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$ .

Ce modèle est cohérent avec la structure semi-cristalline de la PANI dopée, où les zones cristallines sont bien ordonnées et peuvent être considérées comme des amas conducteurs alors que les parties amorphes environnantes sont plus désordonnées et donc semi-conductrices. De plus, plusieurs résultats mettent en évidence le caractère métallique de la PANI dopée, comme dernièrement Lee *et al.* dans le cas de PANI[CSA] [26].

Enfin un grand nombre d'observations expérimentales convergent vers le modèle Kaiser-CELT comme le cas de PANI[CSA], les PANI dopées par les plastodopants [27] ou par les thermodopants [28], même si on trouve des valeurs de  $T_0$  trop faible par rapport aux valeurs prédites par le modèle.

### 3. Conductivité à température ambiante des films de poly(aniline) dopés

Les valeurs de conductivités des PANI[Cx] sont mesurées par la méthode des quatre pointes sur plusieurs films auto-supportés (mis en fore à partir du *m*-crésol, cf. Chap. II.D) par la méthode des pointes alignées équidistantes a), puis sur les mêmes films par les deux autres méthodes (b- pointes alignées appliquées sur des bandes dorées, c-pointes en carré, cf. Figure 121), et reportées sur la Figure 125. Les valeurs obtenues sont relativement élevées et du même ordre de grandeur que la PANI dopée par le CSA (dont la conductivité de référence se trouve entre 100 et 400  $S.cm^{-1}$ ), les plastodopants [27] ou les thermodopants [28]. Il est important de noter que ces mesures ont été réalisées à l'air ambiant, sans pompage sous vide préalable des échantillons de PANI dopée contrairement aux mesures de dépendance thermique de la conductivité détaillées plus loin.

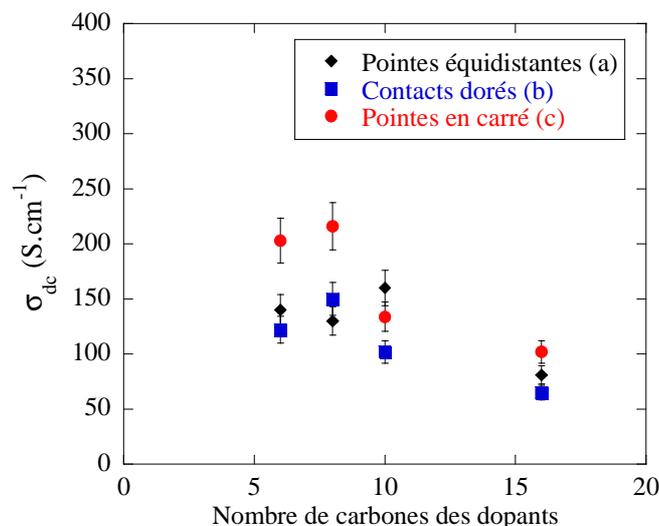


Figure 125: Conductivités électronique des films de PANI[Cx] mesurées par les trois méthodes.

Les valeurs obtenues par la méthode (a) sont relativement fiables dans le sens où elles découlent d'une mesure statistique effectuée selon différentes orientations des pointes sur le film et donnent une valeur similaire sur plusieurs films réalisés dans les mêmes conditions. On n'observe pas de variation significative (supérieure à l'incertitude liée à l'épaisseur du film) de la conductivité selon l'orientation des pointes sur le film (méthode a) ou quand on tourne le film de  $90^\circ$  (méthode c), ce qui confirme le caractère isotrope du transport dans le plan du film à l'échelle macroscopique. De même on n'observe pas de variation de conductivité significative lorsque celle-ci est mesurée sur l'une ou l'autre des faces du film. Cette observation est cohérente avec la répartition isotrope des zones ordonnées observée par diffraction des rayons X sur ces films décrite dans le Chapitre IV.

L'évolution relative des conductivités des films de PANI[Cx] est la même selon les trois géométries de mesure, bien qu'en valeur absolue les conductivités obtenues par la méthode (b) sont plus faibles que celles obtenues par la méthode (c). Dans la géométrie en carré, la grandeur mesurée ne dépend pas de la position des pointes tant qu'elles se situent à l'extérieur du cercle inscrit dans le carré [10] et dans ce cas idéal la géométrie n'influe pas sur la mesure. A l'opposé la précision de la géométrie est importante dans le cas (b) puisque le calcul se base sur l'hypothèse que les lignes de champs sont perpendiculaires aux pistes d'or. Ainsi une variation de 0,1mm de la largeur de la piste permet d'expliquer la différence des valeurs de conductivité mesurée entre les méthode b) et c). Les écarts observés entre les valeurs obtenues par les différentes méthodes peuvent également s'expliquer par la forte dépendance de la conductivité électronique avec le taux d'humidité [11-14] qui n'est pas contrôlé lors de ces mesures, mais identique pour tous les échantillons réalisés en même temps.

On observe un comportement singulier de PANI[C<sub>8</sub>] dont la conductivité est très élevée. Il est par ailleurs observé par diffraction des rayons X que cet échantillon présente un fort taux de cristallinité. Cette forte conductivité peut alors s'expliquer par le fait que cet échantillon est plus cristallin. Cette observation va dans le sens d'une forte contribution des zones cristallines à la conduction : plus le taux de cristallinité est élevé, plus la conductivité est élevée.

D'autre part, la conductivité électronique diminue quand la taille du dopant augmente. Ceci s'explique par le fait que pour une chaîne de PANI donnée, à taux de dopage fixe (dans notre cas 50% molaire), le nombre de dopants est également fixe. Plus ces derniers sont grands, plus le pourcentage massique de PANI dans l'assemblage supramoléculaire, et donc dans le matériau, diminue. Du point de vue du transport de charge, les porteurs de charge sont formés sur la chaîne de polymère et non sur la chaîne aliphatique du contre-ion dopant qui, lui, ne participe pas au transport de charge. Ainsi en augmentant la masse molaire du dopant, la fraction de chaîne de PANI diminue et conduit donc à une diminution de la conductivité.

Il est alors intéressant de normaliser les valeurs de conductivité mesurées par la fraction massique de PANI dans les PANI[Cx] afin de vérifier si dans chaque cas les chaînes de PANI présentent des propriétés de transport similaires. Les résultats obtenus à partir des mesures dans la géométrie de Van der Pauw sont regroupés dans le tableau 22 et comparés avec ceux obtenus pour les PANI plastopées [27,29-30] obtenus dans les mêmes conditions. On observe en effet que les valeurs sont similaires pour les composés issus d'une même famille.

		$\sigma_{\text{norm}} (\text{S.cm}^{-1})$			$\sigma_{\text{norm}} (\text{S.cm}^{-1})$
Dopants Cx	C <sub>6</sub>	<b>389</b>	Dopants DEPSA	DPEPSA	431
	C <sub>8</sub>	<b>447</b>		DOEPSA	357
	C <sub>10</sub>	<b>299</b>		DDeEPSA	236
	C <sub>16</sub>	<b>275</b>		DDoEPSA	334
Dopants DESSA	DEHESSA	367		DBEEPSA	596
	DDoESSA	388		DBEEEPSA	386
	DBEESSA	403		DEHEPSA	411
	DBEEESSA	333		CSA	568

Tableau 22: Conductivités normalisées par la fraction massique de PANI, des films de PANI dopée par les dopants Cx, comparées à celles des PANI plastdopées par les diesters de l'acide sulfophthalique (DEPSA) et les dopants diesters de l'acide sulfosuccinique (DESSA) [27,29-30]. Géométrie de Van der Pauw.

#### 4. Dépendance thermique de la conductivité

Les valeurs de conductivité électronique à température ambiante sont relativement élevées pour la série étudiée. Cependant la détermination des processus régissant le transport électronique nécessite l'étude de la dépendance thermique de la conductivité. On reporte dans la littérature 3 types de comportement pour les PANI dopées:

- un comportement caractéristique des semi-conducteurs où la conductivité augmente quand

la température augmente  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} > 0$  [31-32],

- un comportement caractéristique des métaux où la conductivité diminue quand la

température augmente  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$  [26],

- un comportement caractérisé par une variation non monotone de la conductivité avec la

température:  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} > 0$  à basse température et  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$  à haute température [27-30].

#### Protocole de mesure

Les propriétés de transport électronique sont étudiées en analysant la dépendance thermique de la conductivité en courant continu  $\sigma_{\text{dc}}(T)$  mesurée dans la géométrie b (vide supra) sur 4 échantillons pourvus de bandes dorées. Cependant il est connu que les films de poly(aniline) dopée contiennent une certaine quantité d'eau adsorbée (que nous avons par ailleurs mis en évidence dans le Chapitre IV) et que la présence d'eau augmente la conductivité électronique des conducteurs organiques [11-14]. Présente en quantité non contrôlée, cette eau peut perturber les résultats. Aussi, pour s'en affranchir et obtenir des résultats reproductibles, réalise-t-on avant toute mesure un pompage sous vide dynamique primaire jusqu'à stabilisation de la conductivité (cf. Figure 126).

Afin de rester sous atmosphère contrôlée lors de la mesure de conductivité, le système après pompage est conservé sous une faible pression d'hélium. La conductivité est alors mesurée

lors d'un refroidissement à 4K puis lors d'un chauffage pour revenir à la température initiale. On observe dans tous les cas que la courbe obtenue lors du refroidissement se confond avec celle obtenue lors du chauffage (cf. Figure 127). Par la suite on ne présente que les données obtenues lors du chauffage pendant lequel la variation de température est contrôlée et stabilisée par pallier.

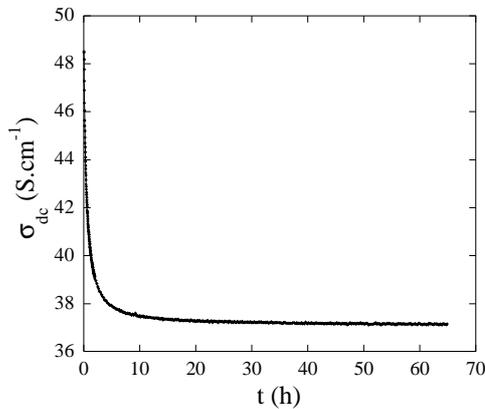


Figure 126: Perte de conductivité lors du pompage de PANI[C<sub>16</sub>] à 295K.

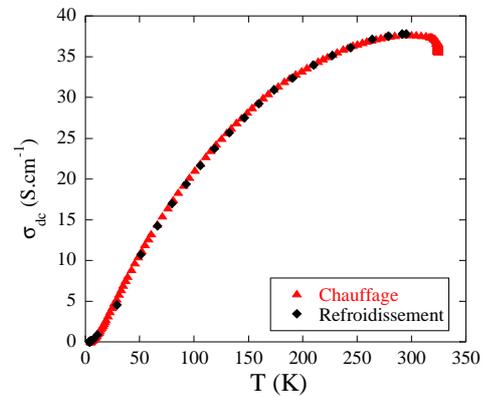


Figure 127: Mesure de la conductivité lors du refroidissement et du chauffage de PANI[C<sub>16</sub>].

Dans un deuxième temps on réalise le cycle thermique suivant, composé d'une succession d'éléments constitués d'un pompage à une température donnée suivi d'une mesure de la conductivité électronique en fonction de la température lors d'un refroidissement et d'un chauffage (cf. Figure 128):

(1) Pompage sous vide une nuit à 295K

Mesure de la conductivité de T=295 à 4K, puis de T=4K à 323K

(2) Pompage sous vide une nuit à 323K

Mesure de la conductivité de T=323 à 4K, puis de T=4K à 343K

(3) Pompage sous vide une nuit à 343K

Mesure de la conductivité de T=343 à 4K, puis de T=4K à 343K

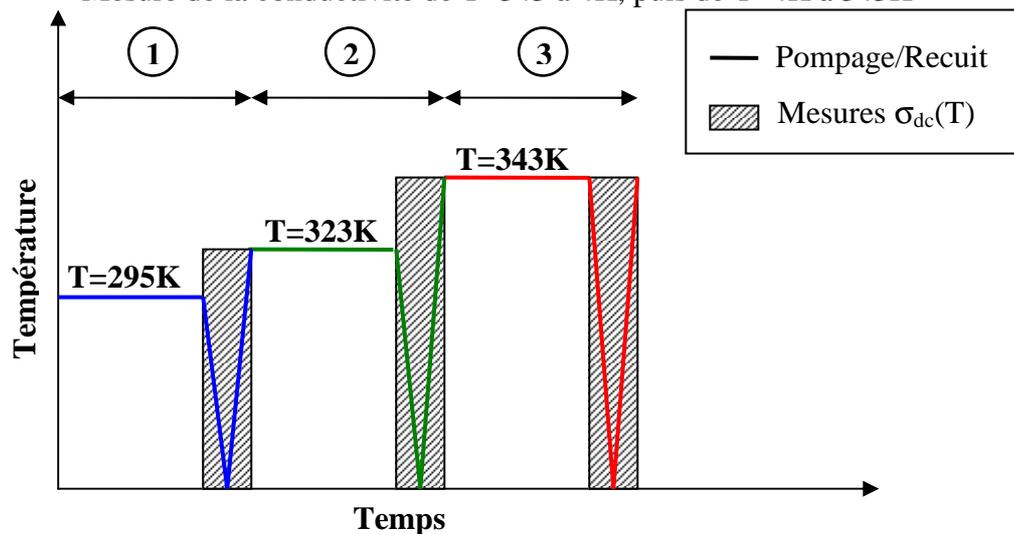


Figure 128: Représentation schématique de l'histoire thermique de l'échantillon.

Dans la suite nous désignerons par "recuit" les périodes de pompage sous vide à une température donnée.

### Résultats

Pour les différentes PANI[Cx], on observe que la conductivité électronique se stabilise lors des périodes de recuits, comme présentés sur la Figure 129 dans le cas de PANI[C<sub>16</sub>]. La stabilisation de la conductivité est atteinte lors du pompage à 295K mais elle semble plus longue et complexe quand la température de recuit augmente.

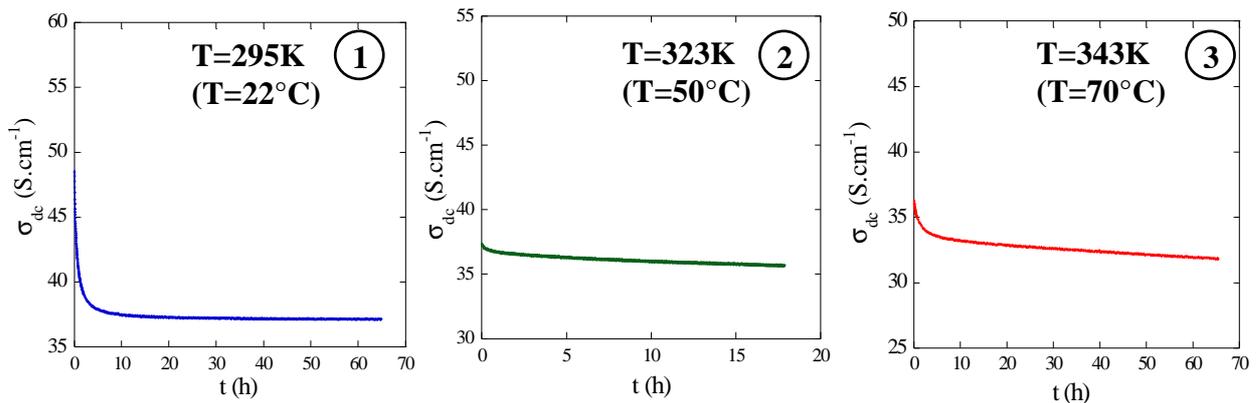
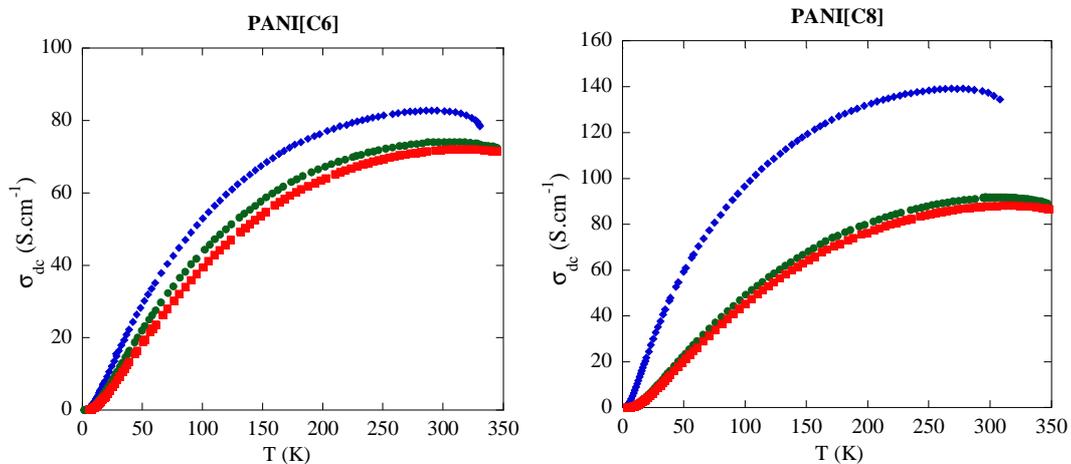


Figure 129: Perte de conductivité lors des recuits de PANI[C<sub>16</sub>].

Les courbes de dépendance thermique de la conductivité enregistrées après recuit pour les différentes PANI dopées sont représentées sur la Figure 130. On observe que la forme est globalement la même pour tous ces matériaux et après les différents recuits : il existe une température (notée  $T_{MAX}$ ) pour laquelle la conductivité est maximale, au-dessous de  $T_{MAX}$  la conductivité croît quand la température augmente et au-dessus de  $T_{MAX}$  elle décroît quand la température augmente.



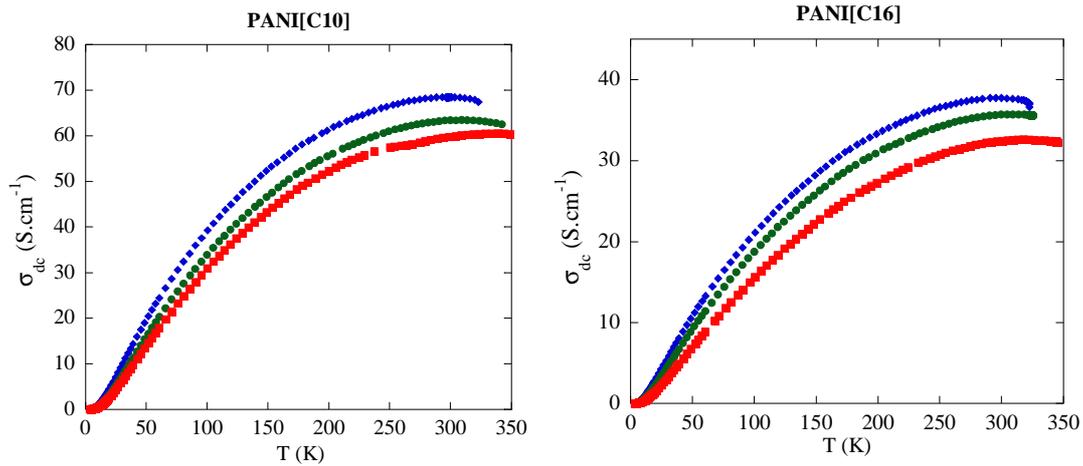


Figure 130: Courbes de dépendance thermique de la conductivité des PANI[Cx] après recuit à 295K (losange bleu), à 323K (ronds vert) et à 343K (carrés rouge).

### Interprétation des courbes $\sigma_{dc}(T)$

On pourrait s'attendre à ce que le modèle VRH quasi-1D permette de tenir compte du transport électronique dans les PANI[Cx] qui présentent une forte structure lamellaire. Cependant ce n'est pas le cas car les courbes de dépendance thermique de la conductivité présentent toutes un maximum plus ou moins prononcé qui n'est pas décrit par les modèles dits de désordre homogène.

Les résultats expérimentaux ont donc été interprétés selon le modèle phénoménologique de Kaiser de désordre hétérogène [16] adapté à partir des modèles de Sheng [20-22]. La contribution de type semi-conducteur selon le modèle FIT ne permet pas d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux, aussi résultats sont-ils analysés en utilisant le modèle CELT pour la contribution semi-conductrice. La conductivité est donc de la forme:

$$\sigma^{-1} = x_A \cdot \rho_m \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) + x_B \cdot \rho_0 \cdot \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,5}\right)$$

Afin de vérifier la validité de l'exposant  $\frac{1}{2}$  de l'exponentielle étirée du modèle CELT à basse température, on calcule tout d'abord  $W$  la dérivée logarithmique de la conductivité par rapport à la température :  $W = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln T}$ .

$W$ , également appelée pseudo-énergie d'activation, est une grandeur qui permet de savoir de quel côté de la transition métal-isolant se trouve un matériau [33-35]. En effet, le tracé de  $W$  en fonction de  $T$  dans une représentation log-log, permet de distinguer 3 comportements à basse température: une pente négative est caractéristique d'un régime isolant, une pente positive d'un régime métallique et une pente nulle est attribuée à un régime critique (cf. Figure 131). Selon le dopant et la mise en œuvre utilisés, les échantillons de PANI dopée peuvent se trouver dans le régime isolant [36,16], critique [16] ou métallique [37,16]. La transition d'un régime à un autre peut être obtenue par exemple par l'ajout de plastifiants [33], l'influence d'un champ magnétique [35] ou de la pression extérieure [38].

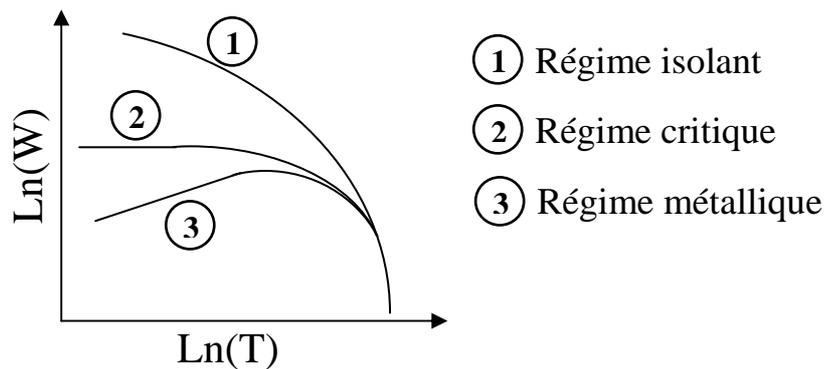


Figure 131: Dépendance thermique de  $W$  selon la position par rapport à la transition métal-isolant.

Dans le cas où le transport électronique est gouverné par le hopping (ce qui est le cas à basse température selon le modèle utilisé), le système se trouve du côté isolant de la transition

métal/isolant, et la conductivité est de la forme  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right)$ .

$W$ , s'écrit alors :  $W = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln T} = \gamma \left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma$  soit  $\ln(W) = Cte - \gamma \ln(T)$ .

On reporte  $\ln(W)$  en fonction de  $\ln(T)$  qui, si le modèle est vérifié, donne une droite de pente négative  $-\gamma$ . Les fonctions  $W$  obtenues pour les mesures après les différents cycles thermiques sont reportés sur la Figure 132.

Pour toute la famille de PANI[C<sub>x</sub>], quelle que soit la température de recuit, on obtient une droite pour les températures inférieures à 150K. Au-delà de 150K, une contribution additionnelle apparaît. Les valeurs des pentes obtenues sont reportées dans le Tableau 23 et sont majoritairement très proches de 0,5. Pour la suite de l'analyse l'exposant  $\gamma$  est donc pris égal à  $\frac{1}{2}$ . On observe de plus que les courbes obtenues pour les différentes longueurs de dopants sont de plus en plus similaires quand on augmente la température du recuit.

	$\gamma$ (295K)	R(295K)	$\gamma$ (323K)	R(323K)	$\gamma$ (343K)	R(343K)
PANI[C <sub>6</sub> ]	0,49	0,99559	0,48	0,99528	0,49	0,99870
PANI[C <sub>8</sub> ]	0,48	0,99857	0,48	0,99702	0,50	0,99861
PANI[C <sub>10</sub> ]	0,51	0,99870	0,50	0,99598	0,52	0,99882
PANI[C <sub>16</sub> ]	0,44	0,99896	0,48	0,99687	0,47	0,99923

Tableau 23: Valeurs de  $\gamma$  obtenues par régression linéaire et coefficient de corrélation R, pour des échantillons recuits à 295, 323 et 343K.

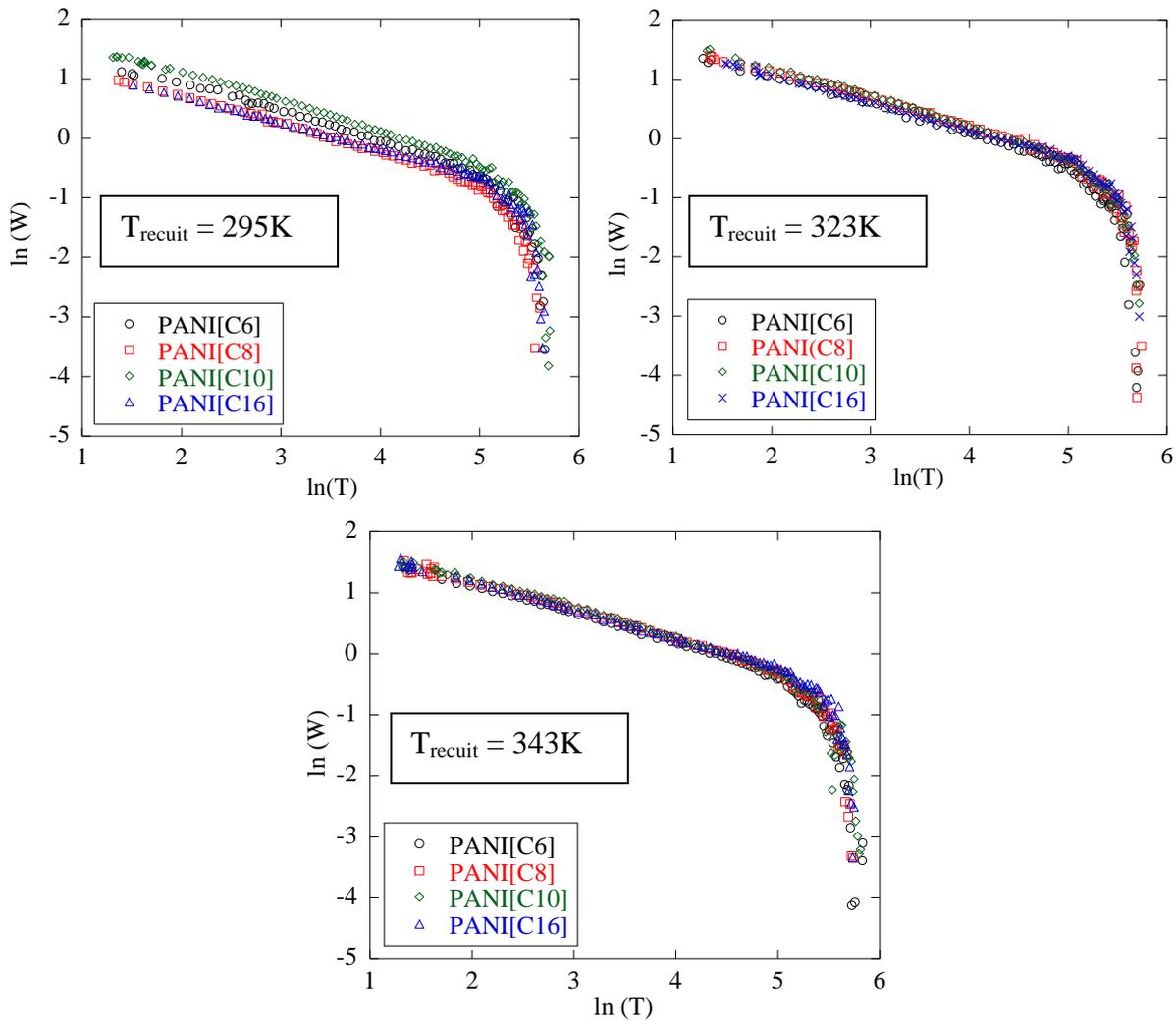


Figure 132: Dépendance thermique de W après les différents recuits.

On réalise alors un ajustement des courbes de dépendance thermique de la conductivité en posant  $\gamma = \frac{1}{2}$  et  $\frac{\hbar\omega_0}{k} = 1000 \text{ K}$  :

$$[\sigma(T)]^{-1} = \rho(T) = \rho_0 \exp\left(\left[\frac{T_0}{T}\right]^{0.5}\right) + \rho_1 \exp\left(-\frac{1000}{T}\right)$$

Les conditions initiales lors de la régression pouvant influencer la convergence des solutions de la régression, on estime tout d'abord  $T_0$  en reportant  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $(1/T)^{0.5}$  : On obtient bien alors une droite dont la pente est  $T_0$ . On réalise ensuite une régression de toute la courbe avec comme paramètre  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  et  $T_0$  avec des valeurs initiales respectives de 0.003, 0.02 (valeurs estimées d'après les résultats généralement obtenus sur des PANI dopés) et les valeurs de  $T_0$  précédemment déterminées. Ce modèle s'ajuste bien aux données expérimentales comme on peut par exemple le voir sur le cas de PANI[C<sub>6</sub>] représenté sur la Figure 133.

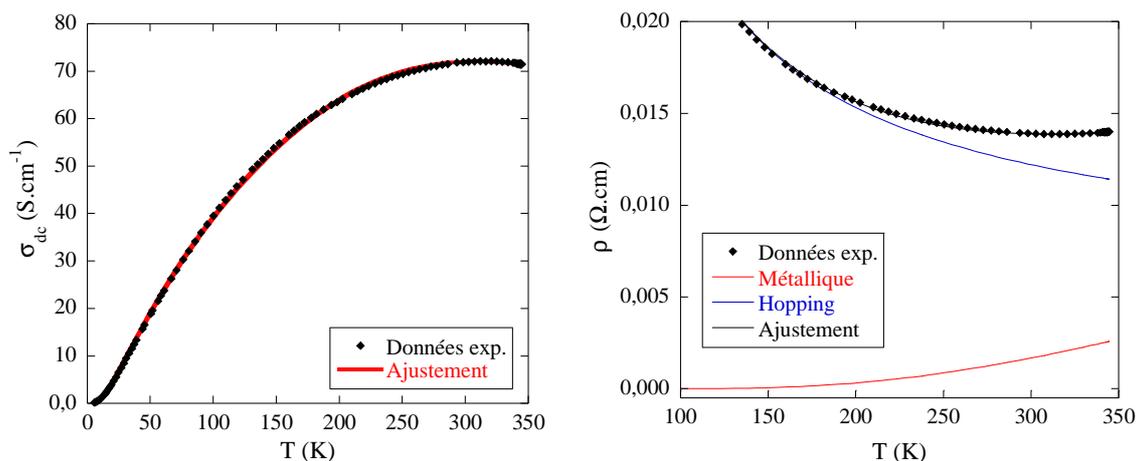


Figure 133: Ajustement des données de PANI[C<sub>6</sub>] selon le modèle de Kaiser après recuit à 343K.

Les valeurs obtenues pour les différents paramètres ainsi que le coefficient de corrélation des ajustements effectués sont reportés dans le Tableau 24.

		T <sub>0</sub> (K)	10 <sup>3</sup> ρ <sub>0</sub> (Ω.cm)	10 <sup>2</sup> ρ <sub>1</sub> (Ω.cm)	R
Après 295K	PANI[C <sub>6</sub> ]	199	4.66	4.87	0.99993
	PANI[C <sub>8</sub> ]	137	3.22	2.70	0.99997
	PANI[C <sub>10</sub> ]	272	4.95	5.06	0.99998
	PANI[C <sub>16</sub> ]	158	9.32	5.60	0.99995
Après 323K	PANI[C <sub>6</sub> ]	254	4.71	4.86	0.99996
	PANI[C <sub>8</sub> ]	330	3.36	3.87	0.99996
	PANI[C <sub>10</sub> ]	325	4.90	5.55	0.99996
	PANI[C <sub>16</sub> ]	307	9.17	8.45	0.99999
Après 343K	PANI[C <sub>6</sub> ]	304	4.46	4.70	0.99995
	PANI[C <sub>8</sub> ]	355	3.36	4.02	0.99998
	PANI[C <sub>10</sub> ]	354	4.96	5.45	0.99994
	PANI[C <sub>16</sub> ]	391	8.83	9.54	0.99997

Tableau 24: Paramètres d'ajustements des courbes  $\sigma_{dc}(T)$  selon le modèle de Kaiser.

### Effet du recuit sur les propriétés de transport électronique

#### *Perte de conductivité lors des recuits*

Les pertes de conductivité entre le début et la fin de recuit sont reportés dans le Tableau 25. On observe que la perte de conductivité électronique est plus importante lors du recuit à 323K que lors de celui à 343K.

	PANI[C <sub>6</sub> ]	PANI[C <sub>8</sub> ]	PANI[C <sub>10</sub> ]	PANI[C <sub>16</sub> ]
recuit 295K	32,2%	8,2%	32,9%	27,8%
recuit 323K	8,3%	32,1%	6,1%	4,3%
recuit 343K	1,1%	2,6%	1,5%	9,2%

**Tableau 25: Perte de conductivité lors des recuits.**

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées expliquant cette perte de conductivité électronique. La première consiste à invoquer une perte d'eau. En effet, l'influence de la présence d'eau sur la conductivité de conducteurs organiques est bien connue [11-14,40-41]. Le pompage dynamique à 295K fait chuter la conductivité électronique de façon significative et permet d'atteindre un équilibre. On peut donc penser que la quasi-totalité de l'eau adsorbée a été éliminée. On a cependant observé qu'il existait plusieurs types d'eau liée (cf. Chapitre IV-A). Les petites pertes de conductivité lors des recuits peuvent alors être dues à l'élimination de petites quantités d'eau plus fortement liée. La quantité d'eau désorbable étant de plus en plus petite, la perte de conductivité observée est de plus en plus faible au fur et à mesure des recuits.

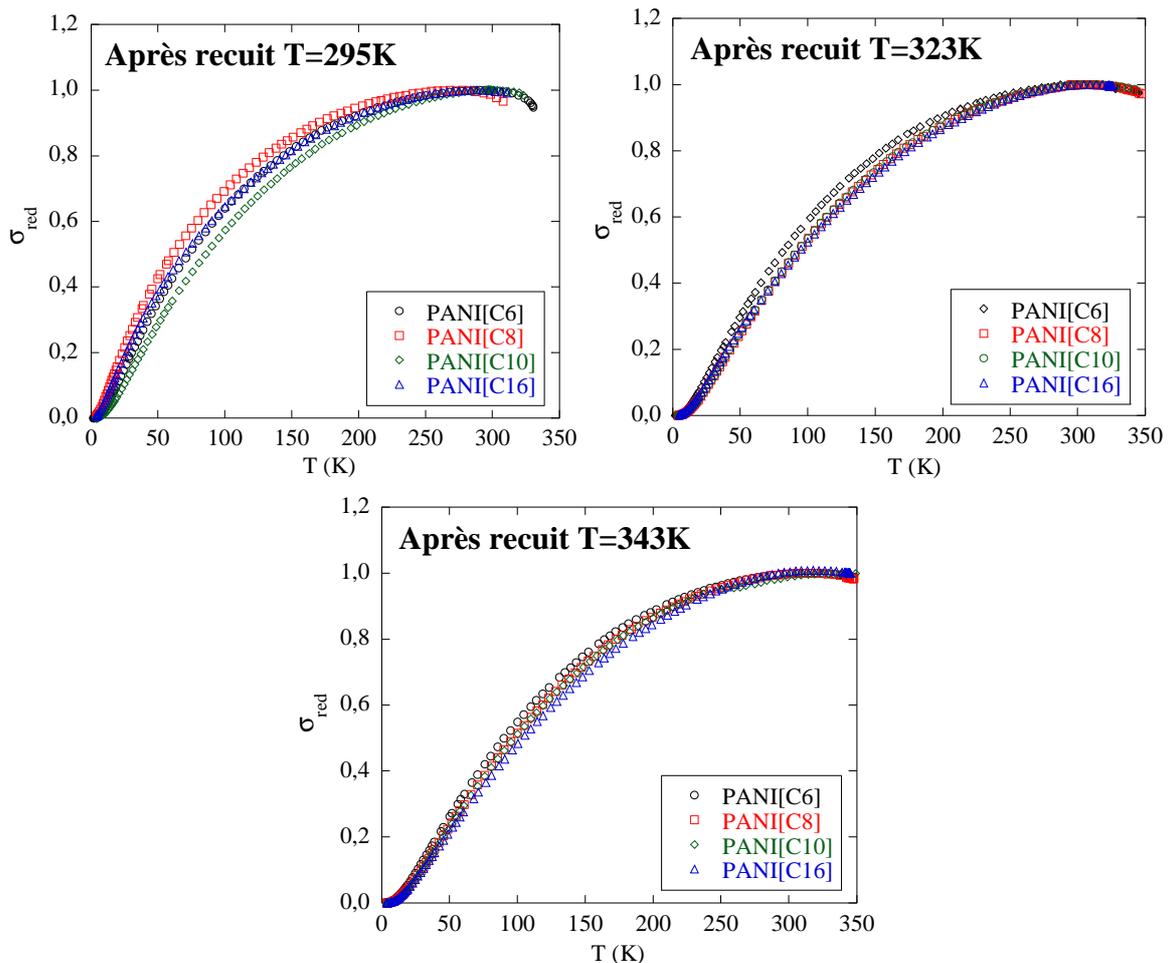
La seconde explication possible est l'existence de transitions de phases induisant une modification de l'organisation structurale qui conduirait à une modification des propriétés électroniques. En effet les analyses en DSC ont mis en évidence l'existence de transitions de phases dans les gammes de température des recuits effectués (cf. Chapitre IV-B). Si on considère qu'il s'agit de la fusion de zones cristallines, étant donné que la conduction est meilleure et de type métallique dans les zones cristallines, la diminution de ces zones induirait une diminution de la conductivité globale. Les pertes de conductivité électronique sont très importantes lors du premier pompage à 295K pour tous les composés sauf pour PANI[C<sub>8</sub>]. On peut alors corréliser ces observations au fait que ce composé est très cristallin à température ambiante : la fraction de zones amorphes est donc plus faible et la quantité d'eau adsorbée dans les zones amorphes est, comparativement aux autres composés, moins grande. La perte de conductivité de PANI[C<sub>8</sub>] est ensuite très importante lors du recuit à 323K, ce qui va dans le sens d'une fusion des cristallites lors des recuits au profit d'une mésophase, et est cohérent avec les température de transition de phase observées lors des expériences de DSC (cf. Chapitre IV-B). D'autre part les transitions de phases de PANI[C<sub>16</sub>] ont lieu à des températures supérieures ce qui peut expliquer la perte de conductivité encore conséquente sur ce composé à 343K.

Ces considérations n'excluent pas la possibilité que les deux phénomènes évoqués soit liés. En effet, la fusion des cristallites pourrait permettre à une eau jusqu'alors emprisonnée dans les zones cristallines de s'évaporer, diminuant ainsi la conductivité électronique. Ce raisonnement pourrait de même être avancé avec le solvant résiduel, puisqu'il est montré que le *m*-crésol est en interaction forte avec les chaînes de PANI et ne s'évapore pas facilement. Sans avoir été étudié dans le cas présent, il est également possible que des phénomènes de vieillissement puissent contribuer à des variations faibles de la conductivité [28,42].

Enfin cette fusion des cristallites soulève alors la question de la nature du transport électronique dans les mésophases ainsi obtenues.

*Evolution de la forme générale de la courbe de dépendance thermique de la conductivité*

Il a été remarqué précédemment que la fonction  $W$  est de plus en plus similaire pour les différents composés au fur et à mesure des recuits (cf. Figure 132). Nous avons remarqué que la valeur absolue de la conductivité électronique diminuait quand la taille du dopant augmente. En reportant la conductivité réduite  $\sigma_{red} = \sigma / \sigma_{max}$ , on peut alors s'affranchir de ces différences et ne regarder que le comportement thermique propre à la structure des films. Les différentes courbes de conductivité réduite obtenues après recuit à 323K et 343K sont reportées sur la Figure 134.



**Figure 134: Dépendance thermique de la conductivité électronique réduite après le recuit à 295K, 323K et 343K.**

On observe un comportement de plus en plus similaire au cours des recuits. Etant donné que cette représentation s'affranchit de la taille du dopant, dans une première approximation on peut considérer que cette dernière n'influence pas les mécanismes de transport électronique.

Pour rendre compte de façon quantitative de l'augmentation de la similarité entre les courbes observée de façon qualitative, on peut comparer les différents paramètres d'ajustement de ces courbes selon le modèle proposé, comme la valeur de  $T_{MAX}$ , de  $T_0$  et du rapport  $\rho_1/\rho_0$ .

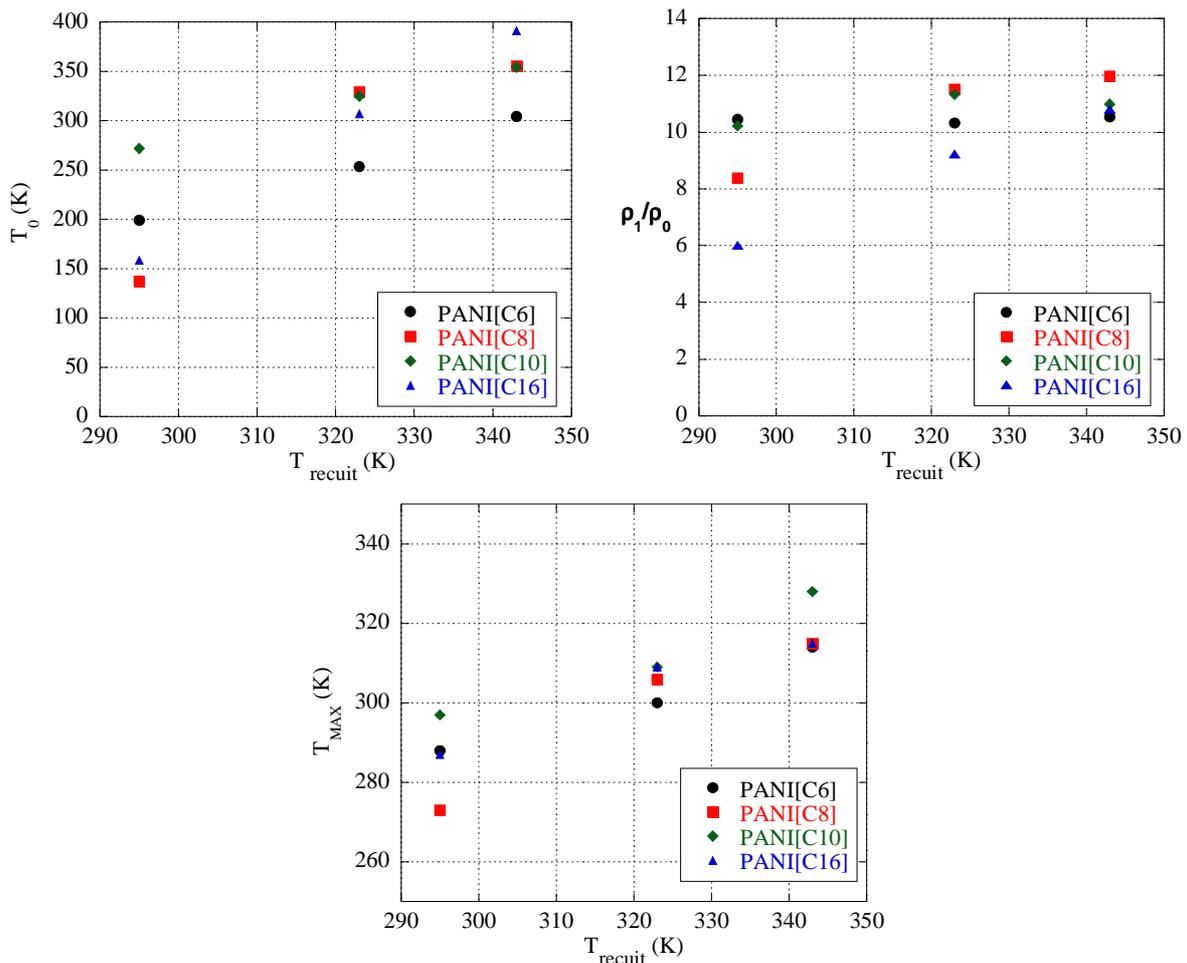


Figure 135: Evolution de  $T_0$ ,  $\rho_1/\rho_0$  et  $T_{\text{MAX}}$  avec la température de recuit.

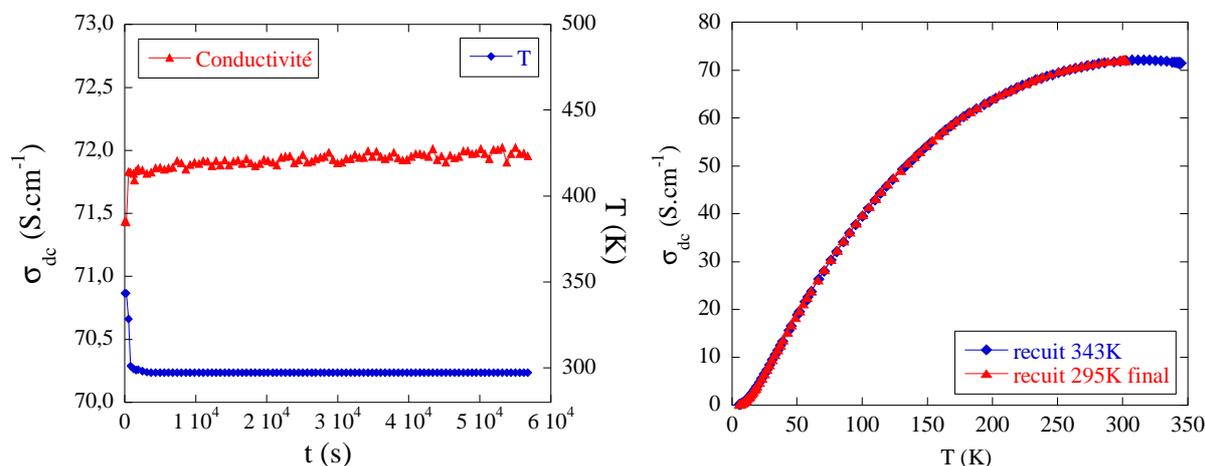
Les valeurs de  $T_0$ ,  $\rho_1/\rho_0$  et  $T_{\text{MAX}}$  pour les différents composés sont reportées sur la Figure 135 en fonction de la température de recuit. Pour les trois paramètres on observe que les valeurs augmentent et se rapprochent quand la température de recuit augmente.

Le rapport  $\rho_1/\rho_0$  rend compte du rapport des contributions semi-conductrice et métallique. L'évolution de ce rapport suggérerait alors que la contribution semi-conductrice augmente au fur et à mesure des recuits. De même, selon le modèle VRH quasi 1D,  $T_0$  est inversement proportionnel à  $\alpha$  la longueur de localisation. Une augmentation de  $T_0$  au cours des recuits correspondrait donc à une localisation des porteurs de charge, soit en d'autres termes à une augmentation du caractère semi-conducteur. Enfin  $T_{\text{MAX}}$  peut être interprété comme la température au-delà de laquelle la contribution métallique devient non négligeable devant celle isolante. Une augmentation de  $T_{\text{MAX}}$  va donc également dans le sens d'une augmentation de la zone de température où domine le caractère semi-conducteur.

### Expériences complémentaires

Pour apporter des éléments de réponses sur la nature des phénomènes impliqués lors des recuits, nous avons réalisé trois expériences complémentaires. La première consiste à réaliser

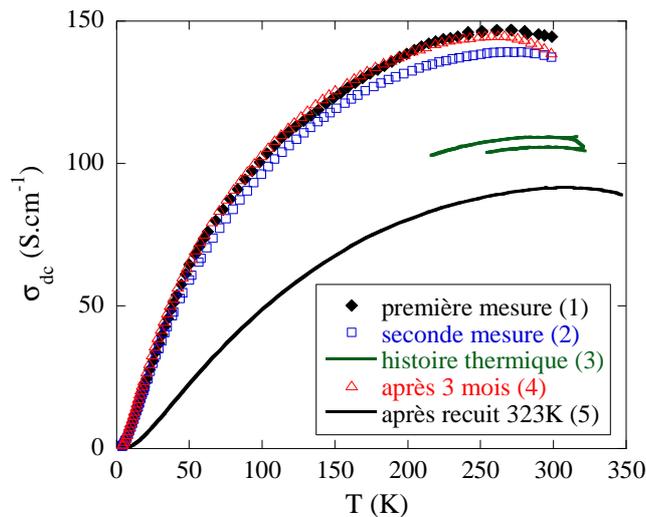
un autre recuit à 295K après le cycle thermique précédemment décrit, toujours sans ouvrir le cryostat de façon à ce que l'échantillon soit toujours préservé de l'air. Après une nuit de recuit à 295K, les mesures de conductivité électronique de PANI[C<sub>6</sub>] se confondent avec celles obtenues après le précédent recuit à 343K (cf. Figure 136). Les phénomènes mis en jeu lors des recuits sont donc non réversibles sous atmosphère contrôlée. Le recuit à 343K induit donc des changements qui sont ensuite figés quand on refroidit le film.



**Figure 136: Evolution de la conductivité de PANI[C<sub>6</sub>] lors du recuit de contrôle à 295K et dépendance thermique de la conductivité après ce recuit.**

La seconde expérience consiste à remettre le film à l'air libre après un cycle thermique et à répéter le protocole. Ainsi lors d'une première expérience le film de PANI[C<sub>8</sub>] est-il pompé à 295K puis la conductivité électronique est mesurée lors d'un refroidissement à 4K puis chauffage à 333K (1). L'échantillon est remis sous air et le protocole est réitéré le jour suivant (2). On effectue ensuite sans ouvrir le cryostat plusieurs expériences de chauffage refroidissement au cours desquelles l'échantillon subit des recuits successifs à 333K non stabilisés, qui font diminuer de façon significative la conductivité électronique du film (3). L'échantillon est ensuite remis sous air ambiant et conservé pendant 3 mois à température ambiante sans surveillance particulière. Après ces 3 mois on recommence le protocole initial de pompage à 295K suivi d'un refroidissement à 4K et d'un chauffage à 323K (4). La Figure 137 représente les courbes de dépendance thermique de la conductivité mesurées lors du premier chauffage (1), du second (2), après un recuit intermédiaire à 333K présenté à titre indicatif (3) et après 3 mois (4). A titre de comparaison la courbe de dépendance thermique de la conductivité obtenue après recuit stabilisé à 323K (5) est ajoutée sur le graphique.

L'écart maximum entre les points des courbes 1,2 et 4 est inférieur à 7%, ce qui est inférieur à l'incertitude de la mesure. On peut donc considérer en première approximation que ces courbes sont semblables et que la courbe de dépendance thermique de la conductivité du film est la même indépendamment de l'histoire thermique du matériau, dans la mesure où un pompage à 295K est réalisé avant la mesure. Ce phénomène est particulièrement marqué par la similitude entre les courbes 1 et 4, car la conductivité du film a été mesurée diminuée d'un tiers entre les 2 mesures (courbes 3). Les processus mis en jeu lors des recuits semblent donc réversibles si on réalise une admission d'air. Ces observations soutiennent donc l'hypothèse d'une transition de phase réversible accompagnée d'une adsorption/désorption d'eau.



**Figure 137:** Courbes de dépendance thermique de la conductivité de PANI[C<sub>8</sub>] obtenues successivement lors d'un chauffage après pompage à 295K (courbes 1, 2 et 4) et lors de recuits (courbes 3 et 5).

Enfin la troisième expérience consiste à effectuer le même protocole d'étude appliqué aux films de PANI[C<sub>x</sub>] sur un film de référence de PANI[CSA]. Les courbes de dépendance thermique de la conductivité après les différents recuits sont reportées sur la Figure 138.

Lors du recuit à 295K, on observe que la conductivité chute de 42%. Il est connu que ce pompage permet d'éliminer de l'eau faiblement liée qui est ensuite adsorbé de nouveau quand l'échantillon est remis en contact avec l'air [42]. Le second recuit à 323K induit une légère perte de conductivité électronique de 3,6% mais le recuit à 343K n'a pas d'effet significatif sur la conductivité: la courbe de dépendance thermique de la conductivité obtenue après le recuit à 343K se confond avec celle obtenue après le recuit à 323K. La majorité de l'eau évaporable est donc éliminée lors du premier recuit, le second recuit à 323K permettant de parfaire le séchage de l'échantillon.

On observe par ailleurs que la conductivité électronique se stabilise lors des recuits beaucoup plus rapidement dans le cas de PANI[CSA] comme le montre l'exemple les données collectées pendant le recuit à 323K illustrées sur Figure 139. Les mécanismes de désorption sont donc différents dans les deux cas, ce qui indique que l'eau enlevée n'a pas exactement la même origine dans les deux cas. Son élimination est plus rapide dans le cas de PANI[CSA] ce qui est cohérent avec l'interprétation du cas des PANI[C<sub>x</sub>] selon laquelle l'élévation de température permet la fusion des cristallites et l'apparition d'une mésophase ordonnée. Le gain de mobilité permettrait alors à l'eau jusqu'ici fortement liée de s'échapper du film. Ce phénomène couplé de transition structurale et de vaporisation de l'eau serait alors plus lent qu'une simple désorption d'eau.

Enfin, l'allure globale des courbes de dépendance thermique de la conductivité électronique obtenues après les différents recuits est la même que pour les PANI[C<sub>x</sub>]. Les données sont également très correctement ajustées par le modèle de désordre hétérogène de Kaiser [16] et les valeurs des différents paramètres sont reportées dans les tableaux 26 et 27. Les valeurs

obtenues pour PANI[CSA] sont dans les 3 cas très proches indépendamment de la température de recuit.

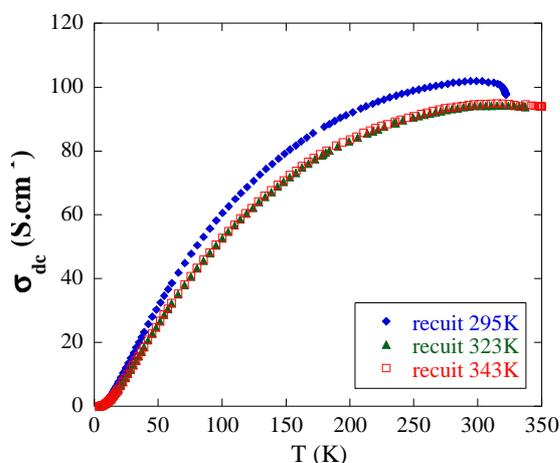


Figure 138: Courbes de dépendance thermique de PANI[CSA] après recuit à 295K, 323K et 343K.

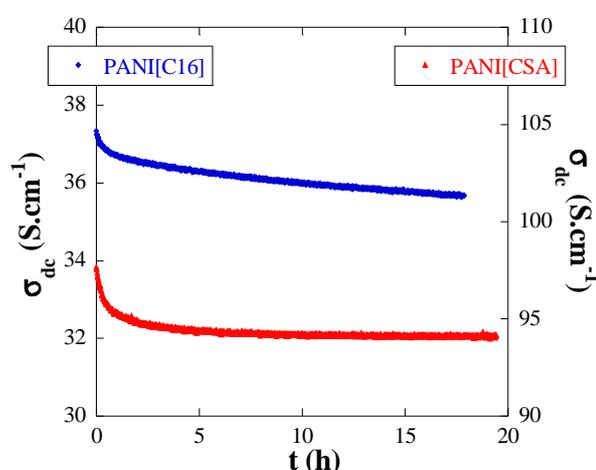


Figure 139: Perte de conductivité de PANI[CSA] et PANI[C16] lors du recuit à 323K.

	$\gamma$ (295K)	R (295K)	$\gamma$ (323K)	R (323K)	$\gamma$ (343K)	R (343K)
PANI[CSA]	0.50	0.99885	0.51	0.99913	0.51	0.99895

Tableau 26: Valeurs de  $\gamma$  obtenues pour PANI[CSA] après les différents recuits par régression linéaire et coefficient de corrélation R.

PANI[CSA]	$T_0$ (K)	$10^3 \rho_0$ ( $\Omega$ .cm)	$10^2 \rho_1$ ( $\Omega$ .cm)	R
Après recuit à 295K	240.66	3.55	3.28	0.99996
Après recuit à 323K	282.60	3.58	3.39	0.99996
Après recuit à 343K	281.54	3.57	3.33	0.99997

Tableau 27: Paramètres d'ajustements des courbes  $\sigma_{dc}(T)$  de PANI[CSA] selon le modèle de Kaiser.

Cette comparaison avec PANI[CSA] met donc en évidence le caractère original de la famille des PANI[Cx] et confirme l'existence d'une signature électrique associée à la transition de phase entre le cristal et la mésophase. Dans le cas de PANI[CSA] la perte de conductivité peut s'expliquer simplement par une élimination de l'eau adsorbée qui s'effectue en grande partie par pompage sous vide 295K et se termine 323K. Un recuit à une température supérieure n'a pas d'influence sur la structure ni la composition du film alors qu'elle affecte celles des PANI[Cx] qui tendent vers un comportement commun quand la température du recuit augmente.

#### Discussions sur le modèle de Kaiser utilisé

Le modèle de Kaiser dans le cas présent ajuste remarquablement bien les données et permet d'expliquer les phénomènes observés en tenant compte de la structure du matériau.

Cependant, comme pour les études antérieures sur les films de PANI dopée [27-28], la valeur numérique de  $T_0$  est environ 10 fois trop faible pour satisfaire les hypothèses du modèle. En effet des valeurs de 200-300K correspondent à un système où la fraction de phase ordonnée est importante alors que nous sommes dans des hypothèses de désordre.

De plus ce modèle phénoménologique se base sur une séparation nette entre les domaines conducteurs et semi-conducteurs, ce qui n'est pas le cas des polymères semi cristallins dans la mesure où une même chaîne de polymère peut appartenir à des zones cristallisées et des zones amorphes. L'interface entre les zones cristallines et amorphes est dans ce cas moins bien définie et le matériau doit plutôt être considéré comme un continuum entre des zones plus ou moins ordonnées, les zones amorphes et cristallines présentant le même ordre local mais des distances de corrélation entre les chaînes différentes (longueur de cohérence) [43].

Enfin l'étude dans le cadre du modèle de Kaiser permet de bien rendre compte du caractère semi cristallin des matériaux mais elle soulève la question de la nature du transport électronique dans les mésophases ainsi formées, qui ne sont ni cristallin, ni amorphe.

## 5. Conclusions

Les films de PANI[Cx] sont donc de bons conducteurs électroniques puisqu'ils présentent des valeurs de conductivité électronique comparable à celle de la référence PANI[CSA]. De plus, la signature spectroscopique de la délocalisation des porteurs de charge est la même que dans ce composé modèle. Enfin l'utilisation de recuits a mis en évidence de façon indirecte par mesures électriques les transitions de phase dans les PANI[Cx] et une tendance vers un comportement commun quand la température de recuit augmente. Les phénomènes observés bien que modélisables par le modèle développé par Kaiser montrent cependant la limite d'un tel modèle phénoménologique.

## Références

- [1] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G MacDiarmid, A.J. Epstein **Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method**, *Chem. Mater.*, **7**, 443, (1995).
- [2] Y. Xia, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, **Camphorsulfonic Acid Fully Doped polyaniline Emeraldine Salt: In situ Observation of Electronic and Conformational Changes Induced by Organic Vapors by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method**, *Macromolecules*, **27**, 7212, (1994).
- [3] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, **Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from fluorinated Alcohols**, *Macromolecules*, **31**, 3007, (1998).
- [4] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p84 (2004).
- [5] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, **Secondary doping in polyaniline**, *Synth Met.*, **69**, 85, (1995).
- [6] J. Libert, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, **From neutral oligoanilines to polyanilines: theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties**, *Phys. Rev. B*, **56**, 8638, (1997).
- [7] Z.T. de Oliveira Jr., M.C. dos Santos, **Semi-empirical study of chain conformation and absorption spectra of polyaniline: size, solvent and disorder effects**, *Chem.Phys.*, **260**, 95, (2000).
- [8] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre III, p90, (2002).
- [9] E. Karmazsin, **Thermoconductimétrie du Solide**, *Techniques de l'Ingénieur, Analyse et Caractérisation*, **P2**, 1300-1, (1996).
- [10] Y. Sun, O. Ehrmann, J. Wolf, H. Reich, **The correction factors and their new curve for the measurement of sheet resistance of a square sample with a square four-point probe**, *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 3752, (1992).
- [11] M. Nechtschein, C. Santier, J.P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, M. Ripert, **Water Effects In Polyaniline - NMR And Transport-Properties**, *Synth. Met.*, **18**, 311, (1987).
- [12] E. Houzé, M. Nechtschein, A. Pron, **Fixed-spin-induced ESR linewidth and polaron mobility in conducting polymers**, *Phys. Rev. B*, **56**, 12263, (1997).

- [13] E.S. Matveeva, **Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline. The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network**, *Synth. Met.*, **79**, 127, (1996).
- [14] E. S. Matveeva, R. Diaz Calleja, V. Parkhutik, **Equivalent circuit analysis of the electrical properties of conducting polymers: electrical relaxation mechanisms in polyaniline under dry and wet conditions**, *J. Non-Cryst. Sol.*, **235**, 772, (1998).
- [15] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, **Handbook of conducting polymers**, 2<sup>nd</sup> ed. Marcel Dekker, New York, (1997).
- [16] A.B. Kaiser, **Electronic Transport Properties of conducting polymers and carbon nanotubes**, *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 1, (2001).
- [17] N.F. Mott, *Philos. Mag.*, **19**, 835, (1969).
- [18] E.P. Nakhmedov, V.N. Prigodin, A.N. Samukhin, **Hopping transport in a quasideimensional system with weak disorder**, *Sov. Phys. Sol. Stat.*, **31**, 368, (1989).
- [19] A.L. Efros, B.I. Shklovskii, **Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems**, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, L49, (1975).
- [20] P. Sheng, B. Abeles, **Voltage-Induced Tunneling Conduction in Granular Metals at Low Temperatures**, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 34, (1972).
- [21] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, **Hopping Conductivity in Granular Metals**, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 44, (1973).
- [22] P. Sheng, J. Klafter, **Hopping conductivity in granular disordered systems**, *Phys. Rev. B.*, **27**, 2583, (1983).
- [23] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, **Hopping in disordered conducting polymers**, *Phys. Rev. B*, **50**, 5196, (1994).
- [24] P. Sheng, **Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials**, *Phys. Rev. B.*, **21**, 2180, (1980).
- [25] S. Kivelson, A.J. Heeger, **Intrinsic conductivity of conducting polymers**, *Synth. Met.*, **22**, 371, (1990).
- [26] K. Lee, S. Cho, S.H. Park, A.G. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee., **Metallic transport in polyaniline**, *Nature*, **441**, 65, (2006).
- [27] B. Dufour, **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomères**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre II, p47, (2002).

- [28] J.P. Bonnet, **Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre IV, p100, (2004).
- [29] B. Dufour, P. Rannou, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J.P. Travers, A. Pron, **Low T<sub>g</sub>, Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties**, *Chem. Mater.*, **15**, 1587, (2003).
- [30] B. Dufour, P. Rannou, P. Fedorko, D. Djurado, J.P. Travers, A. Pron, **Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure, and electrical transport in metallic polyaniline**, *Chem. Mater.*, **13**, 4032, (2001).
- [31] R. Payerne, P. Rannou, D. Djurado, F. Genoud and J.P. Travers, **New insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques**, *Synth. Met.*, **152**, 193, (2005).
- [32] D. Chaudhuri, A. Kumar, I. Rudra, D.D. Sarma, **Synthesis and Spectroscopic Characterization of Highly Conducting BF<sub>3</sub>-Doped Polyaniline**, *Adv. Mater.*, **13**, 1548, (2001).
- [33] P. Fedorko, D. Djurado, M. Trznadel, B. Dufour, P. Rannou, J.P. Travers, **Insulator-Metal transition in Polyaniline induced by plasticizers**, *Synth. Met.*, **135**, 327, (2003).
- [34] R. Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, Y.Cao, **Transport in polyaniline near the critical regime of the metal-insulator transition**, *Phys. Rev. B*, **48**, 17685, (1993).
- [35] M. Reghu, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, **Transport near the metal-insulator transition: Polypyrrole doped with PF<sub>6</sub>**, *Phys. Rev. B*, **49**, 10851, (1994).
- [36] M.F. Hundley, P.N. Adams, B.R. Mattes, **The influence of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) additive concentration and stretch orientation on electronic transport in AMPSA-modified polyaniline films prepared from an acid solvent mixture**, *Synth. Met.*, **129**, 291, (2002).
- [37] G. Tzamalís, N.A. Zaidi, C.C. Homes, A.P. Monkman, **Doping-dependent studies of the Anderson-Mott localization in polyaniline at the metal-insulator boundary**, *Phys. Rev. B*, **66**, 85202, (2002).
- [38] M. Reghu, K. Vakiparta, C.O. Yoon, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger, **Tuning through the critical regime of the metal-insulator transition in conducting polymers by pressure and magnetic field**, *Synth. Met.*, **65**, 167, (1994).
- [39] D. Berner, P. Rannou, J.P. Travers, D. Djurado, **Investigation of ageing effects in PANI-CSA by conductivity and structural measurements**, *J. Chim. Phys.*, **95**, 141, (1998).

[40] E. Houzé, M. Nechtschein, **Oxygen-induced ESR line broadening in conducting polymers: The effect of moisture**, *Synth. Met.*, **84**, 947, (1997).

[41] E. Houzé, M. Nechtschein, **ESR in conducting polymers: Oxygen-induced contribution to the linewidth**, *Phys. Rev. B*, **53**, 14309, (1996).

[42] P. Rannou, **Poly(aniline) : Synthèse, mise en œuvre et vieillissement**, *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*, Chapitre 3, p315, (1998).

[43] M. Laridjani, J.P. Pouget, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, **Amorphography - the relationship between amorphous and crystalline order. 1. The structural origin of memory effects in polyaniline**, *Macromolecules*, **25**, 4106, (1992).

# Conclusions et perspectives

## Conclusions

L'approche de chimie supramoléculaire, appliquée dans le cadre des travaux de recherche présentés dans cette thèse, combinée à un contrôle des conditions de mise en œuvre ainsi qu'à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisations complémentaires, ont abouti à la préparation de nouvelles associations Poly(aniline)/dopants et Tétra(aniline)/dopants, à forte capacité de structuration.

L'élaboration de ces matériaux est basée sur une nouvelle famille de dopants de la poly(aniline), les acides *n*-alcanesulfoniques, qui présentent un caractère mésogène thermotrope bien marqué, caractérisé par la formation de phases de type smectique. Les études réalisées sur les acides *n*-alcanesulfoniques ont permis, en combinant différentes techniques d'analyse comme la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X, la DSC et le MOP, de proposer un schéma explicatif de l'influence de l'eau sur la structure de ces surfactants. En partant d'une structure lamellaire en condition anhydre, la présence d'eau permettrait l'ionisation du groupement sulfonique et induirait un changement de géométrie de la tête polaire. Grâce à la flexibilité des queues alkyles, cette modification affecterait alors l'organisation des molécules dans leur ensemble, permettant ainsi d'obtenir des structures de géométrie rectangulaire.

Les supramolécules formées par interaction ionique entre ces dopants et l'oligomère modèle de la poly(aniline), (ie) la tétra(aniline), les TANI[Cx], sont capables de s'auto-assembler sur une grande échelle en une organisation lamellaire en bicouche plus ou moins ordonnées. Cette faculté d'auto-organisation structurale persiste dans le cas des associations avec la PANI avec ces mêmes dopants, et ce malgré la taille du polymère et sa polydispersité. Ces observations s'expliquent par la similarité de la structure chimique entre le polymère et son composé modèle, qui présentent un même type d'agrégation supramoléculaire par interactions spécifiques : interaction ionique entre le groupement sulfonique du dopant et les sites imines du dérivé d'aniline, interaction  $\pi$  entre les cycles benzéniques des motifs aniline, ce dernier étant plus important dans le cas du polymère.

Les analyses par diffraction des rayons X ont mis en évidence un polymorphisme riche pour tous les édifices supramoléculaires étudiés, d'autant plus important que le dopant est grand. Des études à température variable ont montré que ce polymorphisme était, en partie, de nature thermotrope. Nous avons par ailleurs montré que l'amélioration de la structure pouvait être obtenue en choisissant un substrat de mise en œuvre adapté, un solvant spécifique ou en réalisant un traitement thermique. Les études de dynamique moléculaire sur TANI[C<sub>6</sub>] par IQNS ont mis en évidence le caractère non confiné des dopants dans les structures lamellaires.

Les études DSC ont par ailleurs montré, dans le cas des TANI[C<sub>x</sub>], l'existence d'un état liquide isotrope observé à haute température. L'existence de cet état peut permettre d'envisager une mise en œuvre thermique. Dans le cas des PANI[C<sub>x</sub>], l'influence de la taille du dopant se trouve nivelée par les caractéristiques imposées par la longue chaîne de PANI. Enfin, on observe dans tous les cas une transition autour de la température ambiante, typique de la série étudiée et attribuée à la présence d'eau fortement adsorbée sur le groupement sulfonique.

Aux vues des différents résultats (RX, DSC), il apparaît que les composés obtenus à partir des dopants de petite taille ont un comportement analogue, alors que le C<sub>16</sub> induit un comportement dynamique et structural différent.

Enfin les films de PANI[C<sub>x</sub>] sont également de bons conducteurs électroniques qui présentent des valeurs de conductivité comparable à celle de la référence PANI[CSA]. De plus, la signature spectroscopique de la délocalisation des porteurs de charge est la même que dans ce composé modèle. Les mesures de conductivité à température variable combiné à des recuits *in situ* ont mis en évidence de façon indirecte les transitions de phase dans les PANI[C<sub>x</sub>] et une tendance vers un comportement commun caractéristique de la famille étudiée, quand la température de recuit augmente.

## Perspectives

Les présents résultats mettent en évidence de fortes capacités de structuration et une remarquable simplicité de mise en œuvre. Aussi cette étude offre de nombreuses perspectives sur l'obtention d'organisation uniforme dans le matériau en choisissant une mise en œuvre adaptée (solvant, substrat, température). Il serait donc intéressant d'obtenir des structures bien définies et de les tester pour des applications en électronique plastique.

D'autre part la Figure 140 représente les gammes de température auxquelles nous avons pu accéder selon les différentes techniques. Les études réalisées ont permis de mettre en évidence une gamme de température (référencée en rouge sur la figure 1), marquée par différentes transitions énergétiques (DSC), structurales (WAXD et SAXS) et dynamiques (IQNS). Il serait désormais intéressant de pouvoir combiner sur des échantillons bien ordonnés (orientés sur substrat approprié) des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles et des mesures de conductivité électronique.

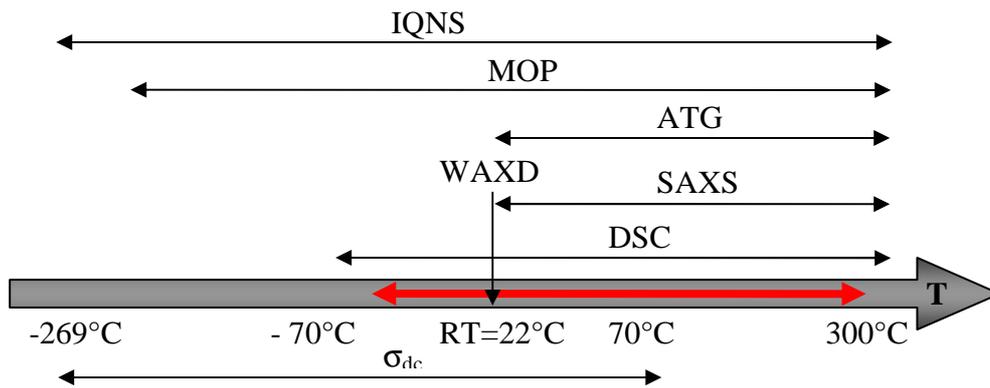


Figure 140: Gamme de température accessible selon les différentes techniques d'analyse utilisées. En rouge la gamme de température qui s'est avérée intéressante pour les familles étudiées (-50 à 250°C) et sur laquelle il serait intéressant de mener conjointement des études WAXD et de mesure de conductivité.

Enfin, il reste à réaliser la prochaine campagne de mesures IQNS sur TANI[C<sub>16</sub>]. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier PANI[C<sub>6</sub>] de la même façon que TANI[C<sub>6</sub>] pour étudier l'influence de la taille du squelette  $\pi$ -conjugué sur la dynamique du contre ion.

## Un peu plus loin dans la structuration

Sur le principe des dopants Cx, d'autres familles de dopants cristaux liquides peuvent également être envisagées pour induire des propriétés de structurations remarquables. Nous avons notamment tenté la synthèse de dopants sulfoniques à base de pyrène, de cholestérol, de biphényles et anthraquinone. Ces études requièrent des efforts de synthèse supplémentaires. Les dérivés du cholestérol pourraient par exemple permettre d'obtenir des phases chirales alors que ceux du pyrène donneraient des phases colonnaires.

Enfin un degré de structuration supérieur peut également être envisagé par insertion dans la bicouche de dopant d'espaceurs adaptés (cf. figure 141). Ces espaceurs permettraient d'atteindre de plus grande gamme de distances interlamellaires et d'introduire des possibilités de mobilité ou des transitions structurales supplémentaires.

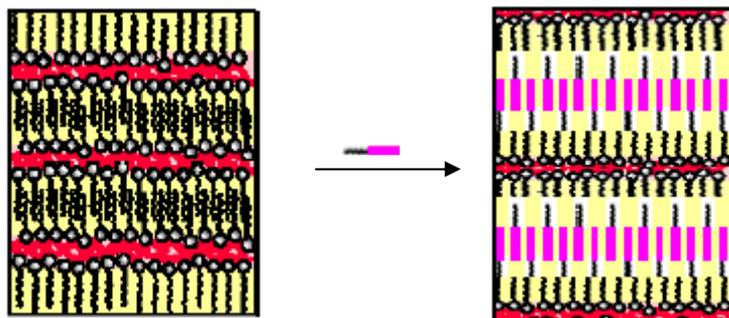
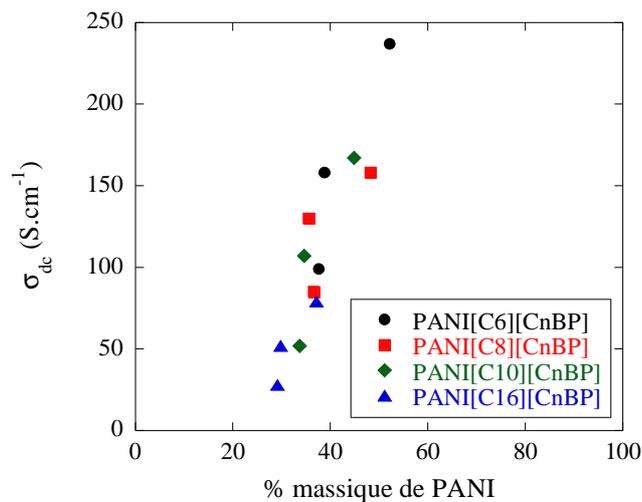


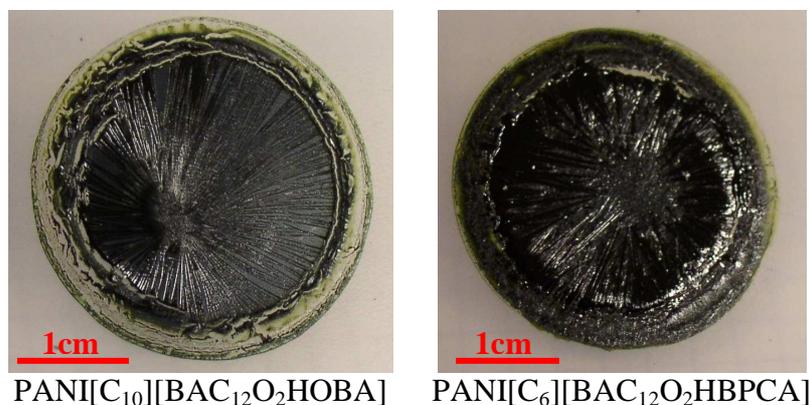
Figure 141: Insertion d'espaceurs dans la bicouche des dopants.

Des premiers essais ont pu être réalisés avec succès en introduisant, dans la bicouche des dopants Cx, des *n*-alkylbiphényles dont la chaîne carbonée est constituée de  $n=6,8$  ou 10 carbones, notés CnBP. Nous avons étudié des stœchiométries comprises entre 0,5 et 1 molécule de CnBP par dopant Cx. Pour  $n=6$  et 8, les *n*-alkylbiphényles se retrouvent effectivement encapsulés dans la matrice polymère, alors qu'une démixtion macroscopique est observée pour  $n=10$ . Le polymorphisme des films de PANI[Cx][CnBP] observé par diffraction des rayons X est très important et n'a pas été étudié en détail. Les films obtenus étant visuellement homogènes, la conductivité des films a pu être mesurée. Les valeurs de conductivité obtenues peuvent alors être reportées en fonction du taux massique de PANI dans le matériau (cf. figure 142).



**Figure 142: Variation de la conductivité des PANI[Cx][CnBP], pour  $x=6,8,10,16$  et  $n=0,6,8$  en fonction du taux massique de PANI.**

Enfin, d'autres espaceurs ont également été synthétisés et caractérisés, afin d'être plus tard introduits dans les couches de dopants correspondant (cf. figure 144). Bon nombre n'ont pas été ensuite introduits dans des films de PANI, par défaut du dopant correspondant. Cependant, dans le cas des composés les plus souples contenant une chaîne alcane extérieure,  $BAC_{12}O_2HOBA$  et  $BAC_{12}O_2HBPCA$ , l'insertion dans les films de PANI[Cx] donne lieu à une cristallisation à l'intérieur du film (cf. figure 143).



**Figure 143: Exemples de cristallisation des espaceurs à l'intérieur des films de PANI[Cx].**

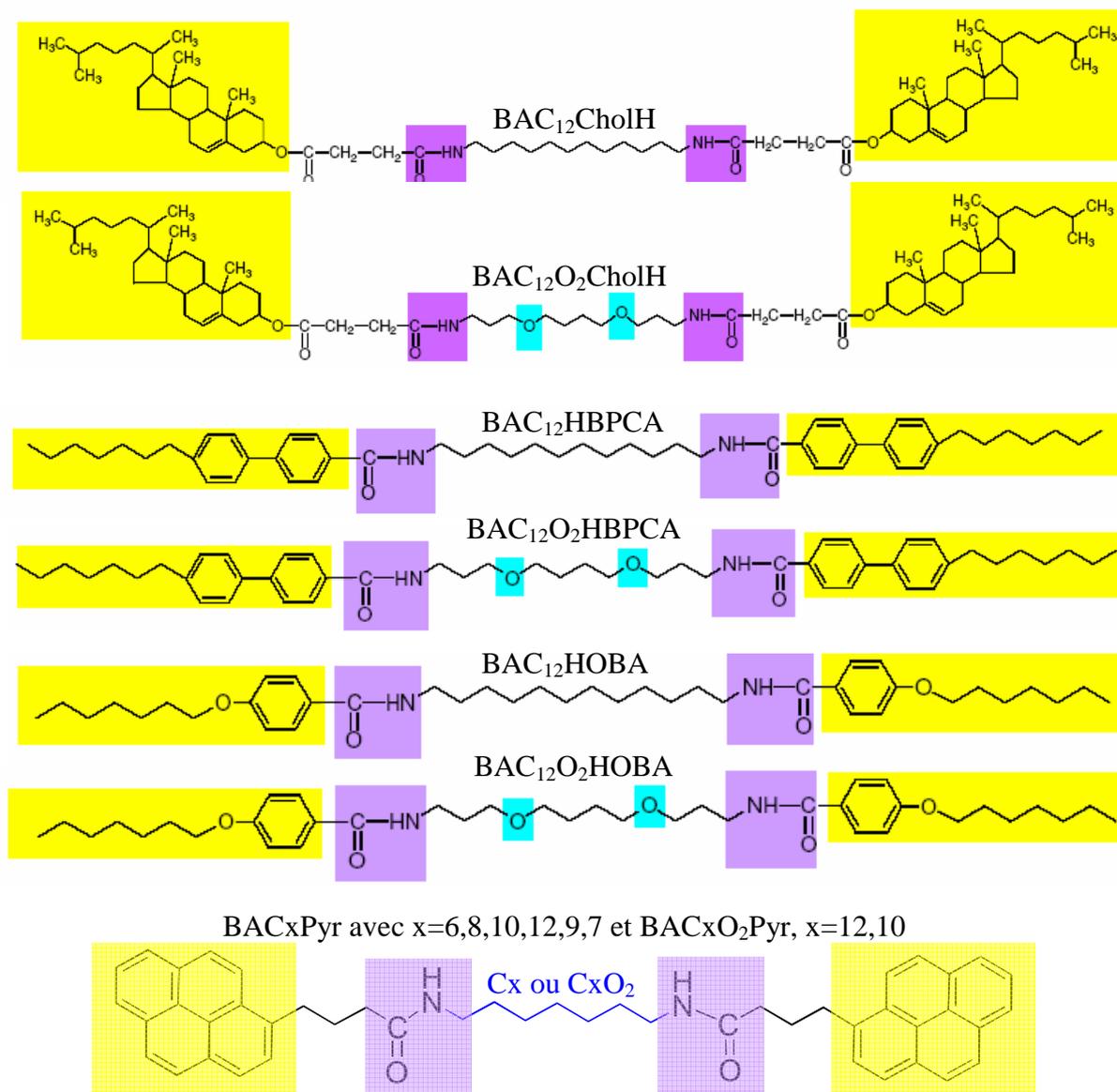


Figure 144: Bisamides espaceurs synthétisés.

Il apparaît que l'approche proposée se distingue par la possibilité d'obtention d'une grande variété de nouveaux matériaux conducteurs fonctionnels, comme mis en évidence de façon détaillée pour les familles des TANI[Cx] et PANI[Cx], et juste signalé pour les composés susmentionnés.



# Annexes

## *A Diffusion Incohérente Quasiélastique des Neutrons (IQNS)*

### 1. Théorie de la diffusion des neutrons [1]

Il s'agit d'irradier l'échantillon par un faisceau de neutrons monochromatique de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  et d'énergie  $E_i$  (correspondant à une longueur d'onde incidente  $\lambda$ ), puis de détecter les neutrons diffractés de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$  d'analyser leur énergie  $E_f$ . La variation du moment des neutrons  $Q = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ , ainsi que la variation de leur énergie

$\Delta E = \hbar\omega = E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} \|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i\|$  sont caractéristiques de l'interaction avec l'échantillon.

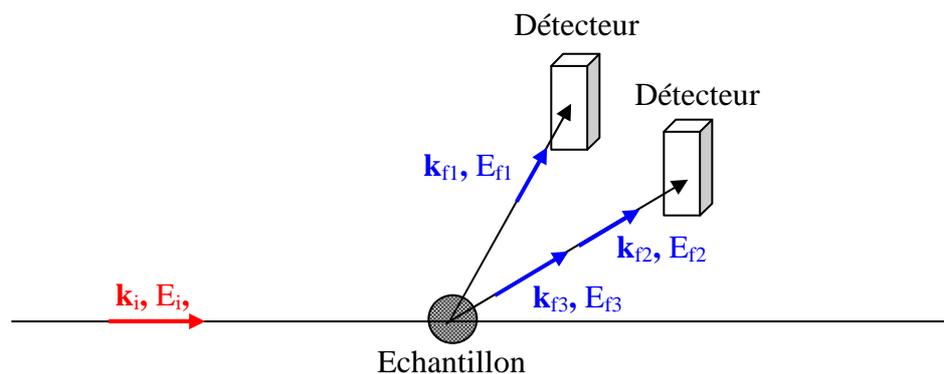


Figure 2: Principe du montage de diffusion de neutrons.

La probabilité pour qu'un neutron arrivant sur un ensemble de  $N$  diffuseurs avec une énergie incidente  $E_i$  et un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  soit diffusé avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$  dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $\mathbf{k}_f$  et avec une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \hbar d\omega$  est donnée par la formule de base de diffusion nucléaire:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle b_{\alpha} b_{\beta} \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (1)$$

Chacune des sommes sur les indices  $\alpha$  et  $\beta$  portent sur tous les atomes de l'échantillon. Les termes  $b_{\alpha}$  et  $b_{\beta}$  sont les longueurs de diffusions qui caractérisent l'interaction neutron-noyau de nature à la fois nucléaire et magnétique. Ces coefficients dépendent de la nature chimique et isotopique des noyaux. Les crochets désignent une moyenne thermique qui porte à la fois sur les positions  $\mathbf{r}_{\alpha}(0)$  et  $\mathbf{r}_{\beta}(t)$  des noyaux de l'échantillon et sur tous les états de spin. En général il n'existe pas de couplage entre la longueur de diffusion d'un noyau et sa position de sorte que les moyennes sur les états de spin et sur les coordonnées peuvent être prises séparément :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \overline{b_{\alpha} b_{\beta}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (2)$$

Cette expression dans laquelle la moyenne thermique ne porte plus sur les coordonnées est valable pour un système composé de plusieurs types de diffuseurs. Les sommes sur les indices  $\alpha$  et  $\beta$  des atomes portent maintenant sur les différentes espèces chimiques et sur les isotopes de chaque espèce. Pour une espèce chimique donnée, l'équation (2) devient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{N} \overline{b^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (3)$$

On définit alors les longueurs de diffusion cohérente  $b_{coh}$  et incohérente  $b_{inc}$  par:

$$b_{coh} = \overline{b} \quad (4)$$

$$b_{inc} = \sqrt{\overline{b^2} - \overline{b}^2} \quad (5)$$

La diffusion cohérente est celle à laquelle le système donnerait lieu si tous les atomes d'une même espèce avaient la même longueur de diffusion  $\overline{b}$ . Le neutron verrait alors un potentiel uniforme moyen pouvant donner lieu à des phénomènes d'interférences. La diffusion incohérente est celle qui s'ajoute à la diffusion cohérente pour obtenir la diffusion du système réel. Les écarts au potentiel moyen étant distribués au hasard ils ne peuvent être à l'origine de phénomènes d'interférences.

Etant donné que la longueur de diffusion incohérente de l'atome d'hydrogène ( $b=25,2 \cdot 10^{-15}$  m) est d'un ordre de grandeur supérieure aux longueurs de diffusion des autres atomes du système

étudié et que celui-ci est majoritairement constitué d'atomes d'hydrogène, on ne considère dans l'analyse que la diffusion incohérente des protons :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{N} b_{inc}^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (6)$$

On définit la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I_{inc}(\mathbf{Q}, t)$  par

$$I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle \quad (7)$$

Le facteur de structure dynamique incohérent  $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction de diffusion intermédiaire  $I_{inc}(\mathbf{Q}, t)$ :

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{inc}(\mathbf{Q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (8)$$

La probabilité recherchée s'écrit alors:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} b_{inc}^2 S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (9)$$

En recueillant les neutrons diffusés avec le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$  dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $\mathbf{k}_f$ , et avec une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \hbar d\omega$ , l'expérience donne donc accès au facteur de structure dynamique incohérent  $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ .

Formellement cette grandeur correspond à la transformée de Fourier par rapport à l'espace et au temps de la fonction d'autocorrélation de paires dépendante du temps,  $G_s(\mathbf{r}, t)$ :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int G_s(\mathbf{r}, t) \exp(-i(\omega t - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})) \cdot d\mathbf{r} dt \quad (10)$$

## 2. Interprétation des données – Modélisation des mouvements moléculaires [1]

On ne considère donc que les protons de TANI[C<sub>6</sub>] et on s'intéresse au calcul de la fonction de diffusion incohérente intermédiaire  $I_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha}(0)) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\beta}(t)) \rangle$ .

Les vecteurs  $\mathbf{r}_{\alpha}(0)$  et  $\mathbf{r}_{\beta}(t)$  correspondent respectivement aux vecteurs positions des protons  $\alpha$  et  $\beta$  au temps 0 et au temps  $t$ . Ces derniers peuvent être animés de 2 types de mouvements : des mouvements de rotation et de vibrations moléculaires. Les rotations peuvent concerner toute la molécule ou seulement des groupes d'atomes, comme des rotations d'une partie du tétramère, rotations des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> du dopant autour des liaisons C-C. Les vibrations moléculaires locales peuvent être des vibrations coopératives (phonons) ou internes

(élongations des liaisons chimiques, modification des angles entre ces liaisons). On peut donc décomposer le vecteur  $\mathbf{r}(t)$  sous la forme :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}(\boldsymbol{\Omega}, t) + \mathbf{v}(t) \quad (11)$$

où  $\mathbf{R}(\boldsymbol{\Omega}, t)$  et  $\mathbf{v}(t)$  correspondent respectivement aux déplacements dus aux rotations et aux vibrations.

Les mouvements de vibrations moléculaires sont très rapides, de l'ordre de  $10^{-15}$ - $10^{-14}$ s pour les vibrations internes et  $10^{-13}$ s pour les phonons et peuvent donc être considérés comme indépendants des mouvements de rotations de type diffusifs de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-12}$ s. La fonction de diffusion incohérente intermédiaire peut alors s'écrire sous la forme :

$$I_{inc}(Q, t) = I^R(Q, t) \cdot I^V(Q, t) \quad (12)$$

où  $I^R(Q, t)$  et  $I^V(Q, t)$  correspondent aux fonctions de diffusion associées aux mouvements de rotation et de vibration :

$$I^R(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-iQ \cdot \mathbf{R}(\boldsymbol{\Omega}, 0)) \cdot \exp(iQ \cdot \mathbf{R}(\boldsymbol{\Omega}, t)) \rangle \quad (13)$$

$$I^V(Q, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-iQ \cdot \mathbf{v}(0)) \cdot \exp(iQ \cdot \mathbf{v}(t)) \rangle \quad (14)$$

Le facteur de structure dynamique incohérent  $S_{inc}(Q, \omega)$  est alors le produit de convolution des transformées de Fourier de ces fonctions de diffusion :

$$S_{inc}(Q, \omega) = S^R(Q, \omega) \otimes S^V(Q, \omega) \quad (15)$$

Le facteur de structure correspondant aux modes de vibrations se décompose formellement en une partie élastique et une partie inélastique :

$$S^V(Q, \omega) = \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle \cdot Q^2}{3}\right) \left\{ \delta(\omega) + S^{inel}(Q, \omega) \right\} \quad (16)$$

où  $\langle u^2 \rangle$  représente le déplacement carré moyen du diffuseur sous l'effet des vibrations. Le terme en  $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2/3)$  est le facteur de Debye Waller qui décrit l'atténuation des mouvements de vibrations à cause des phonons et vibrations moléculaires de faible énergie. Ces mouvements introduisent une contribution inélastique qui, dans la région quasiélastique du spectre qui correspond typiquement à des transferts d'énergie inférieurs à 2meV, est de faible ampleur et varie peu en fonction de l'énergie. On considère donc cette fonction  $S^{inel}(Q, \omega)$  indépendante de  $\omega$  :

$$S^{inel}(Q, \omega) = S^{inel}(Q) \quad (17)$$

L'équation (15) s'écrit alors sous la forme:

$$S_{inc}(Q, \omega) = \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right) S^R(Q, \omega) + S^{inel}(Q) \quad (18)$$

On s'intéresse maintenant à la contribution des mouvements de rotation. La corrélation entre la position d'un même diffuseur au temps 0 et au temps t diminue au cours du temps jusqu'à disparaître complètement pour  $t = +\infty$ . La moyenne thermique de la fonction intermédiaire  $I^R(Q, t)$  de l'équation (13) aux temps infiniment longs peut donc par conséquent être évaluée en considérant séparément les positions initiales et finales des protons diffuseurs:

$$I^R(Q, \infty) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle \exp(-iQ \cdot \mathbf{R}(\Omega, 0)) \rangle \langle \exp(iQ \cdot \mathbf{R}(\Omega, \infty)) \rangle \quad (19)$$

Le système étant à l'équilibre thermique, la distribution des noyaux diffuseurs est la même à tout instant si bien que  $I^R(Q, \infty)$  s'écrit sous la forme:

$$I^R(Q, \infty) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left| \langle \exp(-iQ \cdot \mathbf{R}(\Omega, 0)) \rangle \right|^2 = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left| \langle \exp(-iQ \cdot \mathbf{R}(\Omega, \infty)) \rangle \right|^2 \quad (20)$$

Dans le cas où l'échantillon est dans un état liquide isotrope, aux temps infinis (le temps est considéré infini quand il sort de la gamme de temps accessible par le spectromètre, soit dans notre cas 40ps), les noyaux diffusants peuvent accéder à n'importe quelle position dans l'espace indépendamment de leur position initiale et  $I^R(Q, \infty)$  devient nul. Dans l'état non isotrope, gouverné par des rotations moléculaires globales ou des réorientations internes des groupements chimiques, les diffuseurs demeurent confinés dans un certain volume de l'espace. Aux temps infinis la probabilité de trouver ces diffuseurs dans ce volume est alors égale à 1. Ainsi  $I^R(Q, \infty)$  est dans ce cas directement lié à la transformée de Fourier de la distribution spatiale des centres diffusifs et sa variation avec le moment de transfert Q est reliée à la taille et la forme du volume accessible.

Formellement,  $I^R(Q, t)$  peut être séparé en une partie indépendante du temps  $I^R(Q, \infty)$  et une partie dépendante du temps  $I^R(Q, t) - I^R(Q, \infty)$ . La présence d'un terme constant correspond, par transformée de Fourier, à une composante purement élastique dans la fonction de diffusion:

$$S^R(Q, \omega) = I^R(Q, \infty) \delta(\omega) + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [I^R(Q, t) - I^R(Q, \infty)] \exp(-i\omega t) dt \quad (21)$$

Dans les cas simples,  $I^R(Q, t)$  décroît de façon exponentielle avec le temps depuis sa valeur initiale  $I^R(Q, 0)$  avec un unique temps caractéristique  $\tau$ :

$$I^R(Q, t) = [I^R(Q, 0) - I^R(Q, \infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (22)$$

Ainsi l'expression de la fonction de diffusion incluse-t-elle une composante quasiélastique sous la forme d'une lorentzienne (de largeur à mi-hauteur en énergie égale à  $2/\tau$ ) qui s'ajoute à un terme purement élastique:

$$S^R(Q, \omega) = I^R(Q, \infty) \cdot \delta(\omega) + [I^R(Q, 0) - I^R(Q, \infty)] \frac{1}{\pi} \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (23)$$

Dans le cas général de multiples réorientations ou de réorientation faisant intervenir plusieurs temps caractéristiques  $\tau_i$ , dans la limite où tous ces mouvements restent de type diffusif, la composante quasiélastique peut s'exprimer comme une somme de fonctions lorentziennes dont les largeurs et contributions relatives dépendent du mouvement précis de chaque atome:

$$S^R(Q, \omega) = A(Q) \cdot \delta(\omega) + [1 - A(Q)] \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{\tau_i}{1 + (\omega_i \tau_i)^2} \quad (24)$$

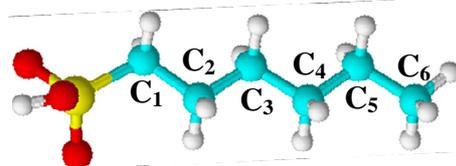
La contribution de la composante purement élastique  $A(Q)$  est directement liée à la transformée de Fourier de la distribution spatiale d'équilibre des centres diffusifs. Cette grandeur  $A(Q)$  a la dimension d'un facteur de structure et est appelée le Facteur de Structure Incohérent Élastique (EISF) et peut être expérimentalement déterminé en décomposant la fonction de diffusion en ses composantes élastique et quasiélastique.

$$EISF = A(Q) = \frac{I^{elastique}(Q)}{I^{elastique}(Q) + I^{quasi}(Q)} \quad (25)$$

Une autre façon de déterminer cet EISF est de prendre la limite aux temps longs de  $I(Q, \omega)$ :

$$EISF = I(Q, \infty) \quad (26)$$

### 3. Calcul de la fonction de diffusion correspondant à la prise en considération de rotations simultanées des carbones $C_4$ , $C_5$ , et $C_6$ .



Pour modéliser les mouvements de rotation des groupements  $CH_2$  et  $CH_3$  autour des liaisons C-C, on utilise un modèle de saut entre différentes positions équivalentes de symétrie  $C_3$  [1], développé par M. Bée. Dans le cas simple de sauts entre 3 positions équivalentes, le facteur

de structure dynamique correspondant à des sauts sur trois positions équivalentes réparties sur un cercle de rayon  $r$  s'écrit:

$$S^{3\text{-sites}}(Q, \omega) = \frac{1}{3} \left[ 1 + 2 \frac{\sin(Qr\sqrt{3})}{Qr\sqrt{3}} \right] \delta(\omega) + \frac{2}{3} \left[ 1 - \frac{\sin(Qr\sqrt{3})}{Qr\sqrt{3}} \right] \frac{1}{\pi} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (27)$$

Dans le cas plus complexe de mouvements de rotation combinés des carbones  $C_6$ ,  $C_5$  et  $C_4$ , le calcul de la fonction de diffusion est basé sur le formalisme utilisant la théorie des groupes, développé par Rigny [2], et Thibaudier et Volino [3-4]. L'hypothèse principale est que les rotations des trois carbones sont totalement décorrélées, c'est-à-dire que la probabilité par unité de temps de n'importe quelle réorientation de l'un d'entre eux est totalement indépendante de l'orientation particulière des deux autres. Il faut alors déterminer les temps de corrélations et les distances entre les différentes positions lors du saut.

D'après les références précédentes [2-4], les temps de corrélation,  $\tau_\mu$  sont donnés par:

$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_{\lambda} \frac{1}{\tau_\lambda} \left( 1 - \frac{\chi_\mu^{\lambda E_5 E_6}}{\chi_\mu^{E_4 E_5 E_6}} \right) + \sum_{\eta} \frac{1}{\tau_\eta} \left( 1 - \frac{\chi_\mu^{E_4 \eta E_6}}{\chi_\mu^{E_4 E_5 E_6}} \right) + \sum_{\nu} \frac{1}{\tau_\nu} \left( 1 - \frac{\chi_\mu^{E_4 E_5 \nu}}{\chi_\mu^{E_4 E_5 E_6}} \right)$$

La somme sur  $\lambda$  porte sur toutes les rotations du groupe du carbone  $C_4$ ,  
 La somme sur  $\eta$  porte sur toutes les rotations du groupe du carbone  $C_5$ ,  
 La somme sur  $\nu$  porte sur toutes les rotations du groupe du carbone  $C_6$ .

$\chi_\mu^{\lambda \eta \nu} = \chi_\mu^\lambda \cdot \chi_\mu^\eta \cdot \chi_\mu^\nu$  est le caractère du produit des rotations  $R_\lambda$ ,  $R_\eta$ ,  $R_\nu$  des carbones respectifs  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$  dans la représentation  $\Gamma_\mu$  du groupe produit qui est elle-même le produit direct  $\Gamma_\mu = \Gamma_{\mu_4} \otimes \Gamma_{\mu_5} \otimes \Gamma_{\mu_6}$  des trois représentations irréductibles  $\Gamma_{\mu_4}$ ,  $\Gamma_{\mu_5}$ ,  $\Gamma_{\mu_6}$  du groupe des rotations pour les carbones respectifs  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ . Les opérations Identité de ces groupes sont appelées  $E_4$ ,  $E_5$ ,  $E_6$ .

On se limite au groupe des rotations ( $C_3$ ) qui possède des rotations de  $0$ ,  $\frac{2\pi}{3}$ ,  $-\frac{2\pi}{3}$ .

La table de caractères pour le groupe des rotations ( $C_3$ ) est

angle	0	$\frac{2\pi}{3}$	$-\frac{2\pi}{3}$
A	1	1	1
E	1	$\omega = \exp\left(i \frac{2\pi}{3}\right)$	$\omega^* = \exp\left(-i \frac{2\pi}{3}\right)$
	1	$\omega^* = \exp\left(-i \frac{2\pi}{3}\right)$	$\omega = \exp\left(i \frac{2\pi}{3}\right)$

La table de caractère pour les rotations combinées est



$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{EEE}} &= \frac{1}{\tau_{E_4}} \left(1 - \frac{1}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{+\frac{2\pi}{3},4}} \left(1 - \frac{\omega}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{-\frac{2\pi}{3},4}} \left(1 - \frac{\omega^*}{1}\right) \\ &+ \frac{1}{\tau_{E_5}} \left(1 - \frac{1}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{+\frac{2\pi}{3},5}} \left(1 - \frac{\omega}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{-\frac{2\pi}{3},6}} \left(1 - \frac{\omega^*}{1}\right) \\ &+ \frac{1}{\tau_{E_6}} \left(1 - \frac{1}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{+\frac{2\pi}{3},6}} \left(1 - \frac{\omega}{1}\right) + \frac{1}{\tau_{-\frac{2\pi}{3},6}} \left(1 - \frac{\omega^*}{1}\right) \end{aligned}$$

avec  $\tau_{+\frac{2\pi}{3},4}$  temps moyen entre 2 rotations successives de  $120^\circ$  dans le sens positif et

$\tau_{-\frac{2\pi}{3},4}$  temps moyen entre 2 rotations successives de  $120^\circ$  dans le sens négatif. On pose

$\tau_{+\frac{2\pi}{3},4} = \tau_{-\frac{2\pi}{3},4} = \frac{1}{2} \tau_{C_4}$  avec  $\tau_{C_4}$  temps moyen entre 2 rotations successives de  $+120^\circ$  ou  $-120^\circ$  dans un sens ou dans l'autre.

$$\frac{1}{\tau_{EEE}} = \frac{1}{2\tau_{C_4}} (1 - \omega) + \frac{1}{2\tau_{C_4}} (1 - \omega^*) + \frac{1}{2\tau_{C_5}} (1 - \omega) + \frac{1}{2\tau_{C_5}} (1 - \omega^*) + \frac{1}{2\tau_{C_6}} (1 - \omega) + \frac{1}{2\tau_{C_6}} (1 - \omega^*)$$

$$\frac{1}{\tau_{EEE}} = \frac{1}{2\tau_{C_4}} (2 - \omega - \omega^*) + \frac{1}{2\tau_{C_5}} (2 - \omega - \omega^*) + \frac{1}{2\tau_{C_6}} (2 - \omega - \omega^*)$$

$$\boxed{\frac{1}{\tau_{EEE}} = \frac{3}{2\tau_{C_4}} + \frac{3}{2\tau_{C_5}} + \frac{3}{2\tau_{C_6}}}$$

On peut donc extraire 8 temps de corrélation distincts pour les différentes représentations:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_{AAA}} = 0$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{EAA}} = \frac{1}{\tau_{C_4}}$$

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_{AEA}} = \frac{1}{\tau_{C_5}}$$

$$\frac{1}{\tau_4} = \frac{1}{\tau_{EEA}} = \frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{1}{\tau_{C_5}}$$

$$\frac{1}{\tau_5} = \frac{1}{\tau_{AAE}} = \frac{1}{\tau_{C_6}}$$

$$\frac{1}{\tau_6} = \frac{1}{\tau_{EAE}} = \frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{1}{\tau_{C_6}}$$

$$\frac{1}{\tau_7} = \frac{1}{\tau_{AEE}} = \frac{1}{\tau_{C_5}} + \frac{1}{\tau_{C_6}}$$

$$\frac{1}{\tau_8} = \frac{1}{\tau_{EEE}} = \frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{1}{\tau_{C_5}} + \frac{1}{\tau_{C_6}}$$

Les distances entre les différentes positions sont ensuite obtenues par modélisation moléculaire et permettent de déterminer les facteurs de structure dynamique  $S(Q,\omega)$  correspondant au mouvement du  $C_6$ , des  $C_5$  et  $C_6$  combinés puis des  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$  combinés. En tenant compte des autres hydrogènes fixes dans la supramolécule, on détermine ensuite l'EISF qu'on compare aux valeurs expérimentales.

Par exemple, dans le cas où seul le  $C_6$  est en rotation, il y a 3 atomes d'hydrogène mobiles sur 48 et le facteur de structure dynamique s'écrit:

$$S(Q, \omega) = \frac{45}{48} \delta(\omega) + \frac{3}{48} S^{3\text{-sites}}(Q, \omega) \quad (28)$$

avec  $S^{3\text{-sites}}$  défini par l'équation (27).

## **Références**

- [1] M. Bée, **Application de la diffusion inélastique aux systèmes désordonnés**, *J. Phys. IV France*, **111**, 259, (2003).
- [2] P. Rigny, **Réorientations dans les cristaux moléculaires et fonctions de corrélation**, *Physica*, **59**,707, (1972).
- [3] C. Thibaudier, F. Volino, **Calcul de fonctions de corrélation pour des modèles réorientationnels par sauts instantanés, en utilisant la théorie des groupes**, *Mol. Phys.*, **26**, 1281; (1973).
- [4] C. Thibaudier, F. Volino, **Reorientations about fixed and mobile axes in molecular systems: A general formalism to calculate correlation functions**, *Mol. Phys.*, **30**, 1159, (1975).

## ***B Techniques expérimentales de caractérisation***

### Spectroscopie RMN

Les spectres des acides *n*-alcanesulfoniques (sauf le C<sub>16</sub>) ont été obtenus en solution sur un spectromètre Bruker AC200 (<sup>1</sup>H 200,13MHz et <sup>13</sup>C 50,32MHz) Les déplacements chimiques sont calculés à partir du solvant hydrogéné résiduel. Dans le cas du C<sub>16</sub>, les intégrations du signal du <sup>1</sup>H ne sont pas satisfaisantes et les signaux des <sup>13</sup>C ne sont pas assez bien résolus à 200MHz, aussi les analyses C<sub>16</sub> sont-elles réalisées à 500MHz sur un spectromètre Bruker Avance 500 DRX.

### Spectroscopie FTIR

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Paragon 500 entre 600 et 4000cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2cm<sup>-1</sup> sur un dispositif ATR.

### Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison sur des échantillons conditionné en tube scellé après pompage sous vide secondaire pendant 12h.

### Mesure UV-Vis-PIR

Les spectres d'absorption ont été réalisés sur un spectromètre λ900de Perkin-Elmer entre 300 et 2500nm.

Les composés en solution de ont été étudiés dans une cellule en quartz QX de 1mm de trajet optique. La concentration des solutions a été optimisée pour avoir une transmission correcte du faisceau et il a été vérifié que le spectre ne variait pas de façon significative pour des dilutions allant jusqu'à un facteur 32.

### Mesure ATG

Les mesures d'Analyse ThermoGravimétrique sont réalisées sur un appareil de type SETARAM 92-12 en chauffant une masse comprise entre 5 et 20mg de produit à 1°C/min sous flux d'azote.

### Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de DSC ont été réalisées avec Henryk Janeczek au centre de chimie des polymères de Zabrze (académie des sciences des Pologne). Les mesures se font sous atmosphère d'azote sur le modèle DSC 2010 de TA instrument

## *C Formations, Collaborations, Communications*

- **Encadrement de 96h de Travaux Pratiques :**
  - TP de chimie organique à l'IUT Chimie – UJF –Grenoble 1
  - TP de chimie analytique à l'IUT Mesures Physiques – UJF –Grenoble 1
- **Formation HERCULES 2005** (Higher European Course for Users of Large Experimental Systems).
- **Doctoriales 2006**
- **Collaboration Franco-Polonaise CNRS-DREI/PAN**
  - Projet 14494 (01/2003 à 01/2005): "Une approche d'ingénierie moléculaire pour l'obtention de semi-conducteurs et conducteurs organiques pour l'électronique plastique", responsables : P. Rannou (France) et D. Sek (Pologne).
  - Projet 14494 (01/2005 à 01/2007): "Supra(macro)molécules cristal-liquides semi-conductrices et conductrices auto-organisées par voie ionique pour l'électronique plastique", responsables : P. Rannou (France) et D. Sek (Pologne).
  - Trois séjours d'une semaine au centre de chimie des polymères de Zabrze (Pologne).
- **Communication orale, séminaires et congrès**

**Sandrine MARTINS**, Henryk JANECEK, Jérôme PLANES, Patrice RANNOU, Adam PRON, **Auto-assemblage par interactions ioniques et hiérarchisation de supramolécules cristal-liquides de conducteurs électroniques à base d'oligo/poly(aniline)**, XIèmes Journées Polymères Conducteurs (JPC'05), Batz-sur-Mer, France, 12-16 septembre 2005.

**Sandrine MARTINS**, Henryk JANECEK, Arnaud De GEYER, Isabelle SCHUSTER, Jérôme PLANES, Adam PRON, **Patrice RANNOU**, **Ionic Self-organized and hierarchized liquid crystalline aniline based organic conductors**, MolMat'06, Lyon, France, 7-10 Juin 2006.

**Sandrine MARTINS**, Henryk JANECEK, Arnaud DE GEYER, Isabelle SCHUSTER, Jérôme PLANES, Adam PRON, Patrice RANNOU, **Ionic self-assembled oligo/poly(aniline)-alkylsulfonic acid comb-shaped supermolecules: Nanostructured organic conductors with tunable electronic properties**, IUPAC-MACRO'06, Rio de Janeiro, Bésil, 17-21 Juillet 2006.

**Agnieszka IWAN**, Henryk JANECEK, **Sandrine MARTINS**, Fabrice MATHEVET, Patrice RANNOU, Danuta SEK, **Optoelectronic properties of ionically self-assembled azomethine-based liquid crystals**, 6-th International Conference of Electronic Processes In Organic Materials (ICEPOM-6), Yalta, Ukraine, 24-29 Septembre 2006.

- **Présentation par affiche**

**Sandrine MARTINS**, Henryk JANECZEK, Arnaud De GEYER, Jérôme PLANES, Isabelle SCHUSTER, Adam PRON, and Patrice RANNOU, **Ionic self-assembled thermotropic liquid crystalline oligo/poly(aniline)-alkylsulfonic acids supra(macro)molecules**, ElecMol'05, Grenoble, France, 19-21 Décembre 2005.

**Sandrine MARTINS**, Patrice RANNOU, Adam PRON, **Toward ionically self-organized LC organic conductors for plastic electronics : Amphiphiles-oligo/poly (aniline) complexes**, HERCULES 2005, Grenoble et Saclay, France, 20 Février-25 Mars 2005.

**Sandrine MARTINS**, Marc BEE, David. DJURADO, Patrice. RANNOU, Adam PRON, Jean-Marc ZANOTTI, **Supramolécules de tétra(aniline)/acide n-hexanesulfonique : Polymorphisme et dynamique**, 14<sup>ième</sup> Journées De la Neutronique, Murol, France, 13-19 Mai 2006.

Agnieszka IWAN, **Sandrine MARTINS**, Henryk JANECZEK, Ryszard KWIATKOWSKI, Adam PRON, Patrice RANNOU, Danuta SEK, **Thermotropic azomethine-based liquid crystals for plastic electronics**, XVIII International Conference on Physical Organic Chemistry (IUPAC-ICEPOC), Varsovie, Pologne, 20-25 Aout 2006.

Agnieszka IWAN, Henryk JANECZEK, **Sandrine MARTINS**, Fabrice MATHEVET, Patrice RANNOU, Danuta Sek, **Synthesis, ionically self-assembly and optoelectronic properties of bis(azomethine) liquid crystals**, MolMat'06, Lyon, France, 7-10 Juin 2006.

**Sandrine MARTINS**, Henryk JANECZEK, Jérôme PLANES, Arnaud De GEYER, Isabelle SCHUSTER, Marc BEE, David. DJURADO, Adam PRON, and Patrice RANNOU, **Comprendre et maîtriser les mécanismes de transport électronique dans les polymères pour l'électronique plastique**, Doctoriales 2006, Sévrier, France, 2-7 Avril 2006





# Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides *n*-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques

## Résumé

Le principal but de cette thèse a été d'étudier l'organisation structurale et les propriétés électroniques d'une nouvelle famille de conducteurs à base de poly(aniline) obtenus par protonation de sa forme émeraude base par des acides *n*-alcanesulfoniques. Pour faciliter l'interprétation des données expérimentales de nature relativement complexe, des études parallèles ont été menées sur la tétra(aniline) dopée-le plus petit composé modèle de l'unité de répétition de la poly(aniline). Les tétra- et poly(aniline) dopées peuvent être considérées comme des architectures auto-assemblées par interactions ioniques qui présentent un comportement cristal liquide thermotrope comme le montrent les expériences complémentaires de diffraction des Rayons X et de calorimétrie différentielle à balayage. Ces conducteurs organiques présentent une structure lamellaire dont les caractéristiques peuvent être ajustées par des traitements thermiques, la longueur de la chaîne alcane du dopant et dans le cas des films minces, par la nature du substrat. La conductivité électronique des films auto-supportés de PANI[acides *n*-alcanesulfonique]<sub>0.5</sub> est élevée (~100-200 S.cm<sup>-1</sup>), et la dépendance thermique de la conductivité est interprétée dans le cadre du modèle dit de "désordre hétérogène" qui prend en compte une contribution semi-conductrice et une contribution métallique. Les mesures de conductivité associées à une séquence de recuits peuvent être considérées comme une mise en évidence indirecte des transitions de phase dans ces nouveaux conducteurs organiques et montrent clairement une évolution vers un comportement commun à toute la famille étudiée.

## Mots-clefs

*Conducteurs Electroniques Organiques, Oligo/Poly(aniline), Ingénieries Moléculaire et Supramoléculaire, Cristaux Liquides Thermotropes, Transitions de Phase, Organisation Structurale, Dynamique Moléculaire, Propriétés de Transport Electronique.*

---

---

## *n*-Alcanesulfonic Acids-Doped Tetra/Poly(Aniline): Structures and Electronic Properties

### Abstract

The main goal of the thesis was to study the structural organization and electronic properties of a new family of poly(aniline)-based conductors obtained by protonation of its emeraldine base form with *n*-alcanesulfonic acids. To facilitate the interpretation of the experimental data of a rather complex nature, parallel studies have been carried out for protonated tetra(aniline) - the shortest model compound mimicking the repeat unit of poly(aniline). Protonated tetra- and poly(aniline) can be considered as ionically self-assembled architectures which show thermotropic liquid crystalline behavior as demonstrated by complementary X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry (DSC) investigations. These organic conductors show a lamellar-type structure whose peculiar features can be tuned by thermal treatments, length of the dopant alkyl chain and in the case of solid thin films, by the nature of the substrate. The electrical dc-conductivity of PANI[*n*-alcanesulfonic acids]<sub>0.5</sub> free-standing films prepared by casting is high (*ca.* 100-200 S.cm<sup>-1</sup>) *i.e.* of the same order of magnitude as in the reference case of poly(aniline) doped by *DL*-Camphor-10-sulfonic acid (PANI[CSA]<sub>0.5</sub>). Temperature dependence of the dc-conductivity is interpreted in terms of the so-called "heterogeneous disorder" model in which hopping and metallic contributions are considered. The dc conductivity measurements combined with a sequence of sample annealing procedures, determined on the basis of DSC results, can be considered as an indirect confirmation of the phase transitions in these new organic conductors and clearly show the evolution toward a common behaviour of the whole family studied.

### Keywords

Electronic Organic Conductors, Oligo/Poly(aniline), Molecular and Supramolecular Engineering, Thermotropic Liquid Crystals, Phase Transitions, Structural Organization, Molecular Dynamics, Electronic Transport Properties,