

Gels de poly(octylthiophène) : cristallisation

B. Pépin-Donat^{1,*}, B. Sixou¹, A. de Geyer²,
A. Viallat³ et L. Won Fah. Hin³

¹ Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques, UMR 585, CEA-CNRS,
Université J. Fourier, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,
CEA-Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

² Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UMR 585, CEA-CNRS, Université J. Fourier,
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grenoble,
17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

³ Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier, UMR C588 du CNRS,
BP. 87, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

L'étude de gels conjugués de poly(octylthiophène) par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle montre que ces réseaux sont semi-cristallins. Etat de cristallinité, propriétés de transport et état d'hétérogénéité à grande échelle semblent être corrélés. La détermination de cette corrélation nécessite une étude approfondie des mécanismes de cristallisation de ces gels polymères dont les premiers résultats sont reportés ici. Ils montrent que taux de cristallinité et vitesses de cristallisation peuvent être déterminés par RMN et, comme attendu, dépendent fortement de l'histoire thermodynamique des gels.

Mots-clés : Poly(alkylthiophène), gels conducteurs, cinétiques de cristallisation.

ABSTRACT

The study of conjugated poly(octylthiophene) gels by x-ray diffraction and differential calorimetry shows that these networks are semi-crystalline. State of crystallinity, transport properties and large scale heterogeneity seem to be correlated. The determination of this correlation requires a detailed study of the mechanisms of crystallization of these polymer gels, the first results of which are reported here. They show that crystallinity ratios and crystallization rates can be determined by NMR and, as expected, strongly depend on the gels thermodynamic history.

Key words : Poly(alkylthiophene), conducting gels, kinetics of crystallization.

INTRODUCTION

Nous avons préparé des gels conjugués covalents de poly(octylthiophène) (POT) [1] par copolymérisation de l'octylthiophène avec du tri(thienyl-2)-1,3,5-benzène. Les réseaux sont caractérisés par leur rapport molaire de réticulation variant de 1/15 à 1/500. Les propriétés de transport de ces réseaux dopés sont décrites par un modèle d'îlots conducteurs [2]. L'identification de ces îlots et l'existence possible d'une corrélation entre îlots conducteurs et domaines cristallins du gel reste aujourd'hui un problème ouvert. La connaissance approfondie des mécanismes de cristallisation des gels apparaît donc comme un préalable essentiel à toute tentative de corrélation. Ce papier reporte les premiers résultats d'une étude détaillée des propriétés de cristallinité de ces gels. Il vise à mettre en évidence l'existence de la cristallinité ainsi que son influence sur certaines propriétés des gels. Il montre ensuite que l'étude thermodynamique de la cristallisation, détermination des taux de cristallinité et des cinétiques isothermes de cristallisation, peut être menée de manière adéquate par RMN.

MISE EN EVIDENCE DE LA CRISTALLINITÉ ET DE SON INFLUENCE SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS DES GELS

Mesures calorimétriques

Des mesures ATD à 10 K/mn entre 300 K et 480 K ont été effectuées. Les transitions observées pour le POT sont en accord avec les données de la littérature [3] : un pic large attribué à la fusion des chaînes latérales entre 60-160 °C et un pic fin attribué à celle des chaînes principales (centré à 170 °C). Dans les gels, on observe uniquement le pic large de fusion des chaînes latérales.

Diffraction X

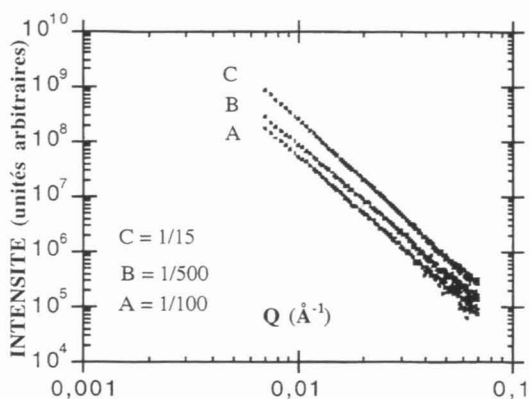
On observe pour le POT le diffractogramme rapporté dans la littérature [4]. Le même diffractogramme est observé pour les gels (dopés ou non dopés). Pour le POT, les résultats ont été interprétés par un arrangement latéral des chaînes polymères séparées par les chaînes alkyles et un empilement vertical de ces plans. Dans le cadre de cette interprétation, on trouve une variation significative de la longueur de cohérence de l'empilement interplan. Cette longueur varie entre 30 Å et 65 Å, le maximum correspond au gel de taux de réticulation $R_i=1/100$.

Propriétés de transport et cristallisation

Dans le cadre du modèle d'îlots conducteurs, qui permet de décrire les propriétés de transport des réseaux dopés non gonflés, le diamètre moyen des îlots présente aussi un maximum pour le gel de taux de réticulation 1/100.

Diffusion RX aux petits angles

Les gels présentent dans le domaine des petits angles un comportement en diffusion proche de Q^{-3} (Figure 1). Ce comportement asymptotique est interprété par la présence d'hétérogénéités de grande taille (supérieure à la taille des domaines cristallins). L'écart au comportement de Porod ($I(Q) \approx Q^{-4}$) suggère que ces



hétérogénéités sont définies par des interfaces de structure irrégulière. Nous constatons que l'intensité diffusée aux petits angles est minimum pour le gel 1/100. Ce premier résultat suggère que la structure hétérogène de ces réseaux est corrélée à l'état de cristallinité.

Figure 1 : Evolution des courbes de diffusion RX aux petits angles des gels (non gonflés) en fonction du taux de réticulation.

CINÉTIQUES DE CRISTALLISATION

Nous avons suivi par RMN du proton in situ les cinétiques de cristallisation isothermes du POT et des réseaux à des températures comprises entre 60 °C et 150 °C. La mesure du taux de cristallinité se base sur le contraste des relaxations transversales des protons situés sur les chaînes cristallisées et de ceux situés dans les zones amorphes. L'histoire thermodynamique a été contrôlée avec soin : les échantillons sont fondus pendant 10 minutes à 180 °C puis rapidement refroidis et maintenus dans la sonde RMN à la température d'étude pendant au moins 700 minutes. Une série typique de cinétiques effectuées sur le gel de concentration de réticulation 1/100 est représentée Figure 2. Il apparaît clairement que le taux de cristallinité et la vitesse de cristallisation dépendent de la température d'étude, ou plus précisément de la température de surfusion. On observe un maximum du taux de cristallinité et de la vitesse de cristallisation pour une température donnée. Ce résultat reflète que les mécanismes de cristallisation de ces réseaux peuvent s'interpréter dans le cadre classique de la cristallisation dans les milieux polymères (Figure 3). La RMN permet notamment de distinguer les deux états de cristallinité, cristallinité des chaînes principales seules (hautes températures) et cristallinité des

chaînes latérales et principales (plus basses températures).

Par ailleurs il est important de remarquer que les échantillons fondus à 160 °C seulement, présentent une cinétique et un taux de cristallisation différents de ceux chauffés à 180 °C. Ceci illustre l'influence attendue de l'histoire thermodynamique de ces systèmes sur les propriétés de cristallinité.

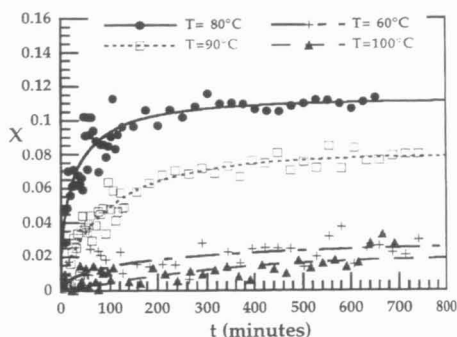


Figure 2 : Cinétiques de cristallisation isotherme du gel 1/100.

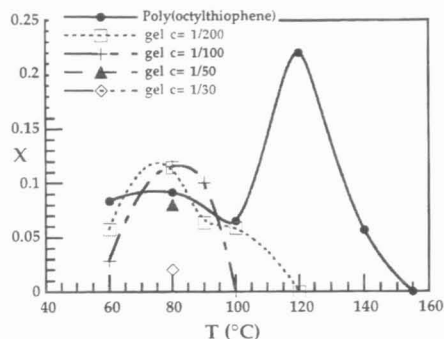


Figure 3 : Evolution du taux de cristallinité, X en fonction de la température.

CONCLUSION

Nous avons montré que les réseaux de poly(n-octyl-3-thiophène) que nous avons préparés sont semi-cristallins. Les premiers résultats de l'étude approfondie des mécanismes de cristallisation que nous menons actuellement, montrent qu'il est crucial de contrôler l'histoire thermodynamique des gels avant toute tentative de corrélation des propriétés de ces réseaux à leur structure intrinsèque. Cette maîtrise nécessaire de l'histoire thermodynamique des gels pourrait être utilisée dans le but d'optimiser d'autres propriétés, et notamment les propriétés de transport.

RÉFÉRENCES

- 1 a) Rebourt E, Pépin-Donat B, Dinh E (1995) *Polymer* 36, 2, 399-412; b) Rebourt E., Pépin-Donat B., Dinh E., *Synth. Met.*, 1995, 69, 293-294.
- 2 Sixou B, Pépin-Donat B, Nechtschein M (1997) *Polymer* 38, 7, 1581-1587.
- 3 Chen S-A, Ni J-M (1992) *Macromolecules* 2, 23, 6081.
- 4 Gustafsson G, Inganäs O, Österholm H, Laasko J (1991) *Polymer* 32, 9, 1574-1580.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le CRG-D2AM pour le temps attribué pour la réalisation des expériences SAXS à l'ESRF.