

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 618 802

②1 N° d'enregistrement national :

87 10878

⑤1 Int Cl⁴ : C 25 B 3/10; C 08 J 5/18; C 08 F 2/22, 134/00;
H 01 B 1/20 // C 08 L 33/08.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31 juillet 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 3 février 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : THOMSON-CSF. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : François Henry; Dominique Broussoux;
Jean-Claude Dubois.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jean Lehu, Thomson-CSF, SCPI.

⑤4 Procédé d'obtention de films polymères composites.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un film polymère composite formé d'une matrice organique et de charges disséminées dans la matrice. La matrice est constituée d'un polymère obtenu à partir d'un latex macromoléculaire filmogène et les charges sont constituées d'un polymère difusé dans la matrice.

Application notamment à la fabrication de couches d'absorbant micro-onde.

FR 2 618 802 - A1

PROCEDE D'OBTENTION DE FILMS
POLYMERES COMPOSITES

La présente invention concerne un nouveau procédé d'obtention de films polymères composites utilisables dans diverses applications telles l'absorption microonde ou l'optique non linéaire. Ces films sont donc suivant leur utilisation conducteurs de l'électricité ou actifs en optique non linéaire.

Les couches organiques conductrices ont plusieurs domaines d'applications : le blindage électrostatique, la connectique à base de matériaux organiques, le blindage dans le domaine des ondes centimétriques, le blindage dans le domaine de l'infrarouge. Les techniques d'obtention de ces couches sont communes aux applications citées sauf pour l'utilisation en connectique où il est nécessaire de procéder à la pyrolyse de la couche pour obtenir les conductivités demandées.

La technique la plus simple pour obtenir ces couches consiste à mélanger une poudre conductrice (métal, carbone ou polymère électroactif) dans un liant macromoléculaire de type vinylique (polyisoprène, polychlorure de vinyle), de type époxy ou de type polyuréthane. Les propriétés électriques et diélectriques des couches ainsi obtenues sont fonction non seulement des propriétés de la matrice mais aussi du type de particules constituant la poudre, de leur forme (sphérique ou allongée) et de la surface spécifique de l'ensemble. Néanmoins, quel que soit le protocole de mélange utilisé pour obtenir des films chargés conducteurs, le matériau n'est que relativement homogène. Ceci est dû à la présence de microvides liés à l'existence d'agrégats de charges conductrices. Cela conduit à surcharger le matériau bien au-delà du seuil de percolation et donc à abaisser les propriétés mécaniques et filmogènes de tels films. De plus, cette technique ne permet pas de fabriquer un film à propriétés diélectriques et électriques différentes le

long de l'épaisseur et qui permettraient l'adaptation d'impédance.

Une autre technique consiste à synthétiser des polymères conducteurs par dépôt électrolytique au travers d'un liant gonflé du solvant réactionnel et recouvrant l'une des électrodes. Cette méthode permet d'obtenir des films interpénétrés mais le processus aléatoire de la diffusion n'est pas contrôlable au travers de la matrice (alcool polyvinylique ou polychlorure de vinyle) et ne permet pas à ces films d'être homogènes et très chargés.

Afin de pallier ces inconvénients, l'invention propose un procédé d'obtention de films polymères composites comprenant une étape de formation d'une matrice organique obtenue à partir d'un latex macromoléculaire filmogène et une étape consistant à diffuser des charges dans cette matrice par électropolymérisation. Pour obtenir des films conducteurs, les charges seront à base de monomères conducteurs.

Ce procédé, initialement conçu pour résoudre les problèmes de conduction électrique exposés plus haut, s'est avéré également efficace dans d'autres domaines et en particulier celui de l'optique non linéaire.

L'invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'un film polymère composite formé d'une matrice organique et de charges disséminées dans la matrice, caractérisé en ce que la matrice est constituée d'un polymère obtenu à partir d'un latex macromoléculaire filmogène et déposé sur un support conducteur utilisé comme électrode dans une cellule électrochimique, les charges étant ensuite diffusées dans la matrice par électropolymérisation d'un monomère dans ladite cellule.

Le terme latex désigne une dispersion stable d'un polymère dans un milieu aqueux. Parce que la phase de coalescence des latex macromoléculaires est relativement lente, le matériau en cours de maturation présente donc une porosité nettement plus importante que les films classiques déposés à partir de l'évaporation d'un solvant. L'invention utilise cette propriété de grande porosité des matériaux obtenus à partir de

latex et qui est ajustable suivant la taille des particules utilisées pour obtenir une matrice organique parfaitement interpénétrée du polymère servant de charge. Les particules de latex se déposant relativement régulièrement, les films polymères composites obtenus seront donc remarquablement homogènes si on considère un même plan de film interpénétré.

La méthode utilisée pour obtenir un film selon l'invention consiste à déposer d'abord un film polymère (ou matrice), obtenu à partir d'un latex monodisperse en taille, sur une électrode puis à réaliser l'interpénétration de ce film par électropolymérisation d'un monomère, approprié au type de film à obtenir, dans une cellule électrochimique. La dissymétrie créée par le champ électrique entre les électrodes de la cellule électrochimique permet d'obtenir un film dont les caractéristiques induites par les charges sont ajustables au fur et à mesure que l'on passera de l'interface air-polymère à l'interface polymère-électrode.

Selon l'invention, on peut dans le cas de charges conductrices obtenir un film ne présentant aucune conduction à l'interface air-polymère où les charges conductrices sont bien séparées les unes des autres comme le constate l'observation microscopique, et une conduction d'ordre quasi-semiconducteur (voire même métallique) à l'interface polymère-électrode.

On peut obtenir une distribution non homogène de charges conductrices dans l'épaisseur de la matrice par électrodéposition à tension constante. Il existe ainsi un gradient de concentration en polymère conducteur selon l'épaisseur. Pour augmenter la concentration en charges conductrices et éviter l'effet d'écran, on peut procéder par électrodéposition à tension de valeur croissante pendant le processus de diffusion des charges conductrices dans la matrice.

La porosité d'un film polymère obtenu à partir d'un latex va en diminuant au fur et à mesure que les particules de latex coalescées s'interpénètrent de plus en plus. Cette étape de maturation du film dépend en partie de la nature du latex,

des charges de surface et surtout de sa température de transition vitreuse par rapport à sa température de filmification. La taille des pores peut être déterminée à partir de la taille des particules de latex. Cela permet donc
5 d'atteindre facilement le seuil de percolation en polymère conducteur. Une conséquence de cette porosité élevée est que l'on peut interpénétrer des films relativement épais tout en conservant une bonne tenue mécanique des films formés.

L'épaisseur du film et la conductivité intrinsèque
10 sont essentielles pour utiliser de tels films comme couche de blindage aux ondes centimétriques, décimétriques et micrométriques (infrarouges). L'intérêt d'un film polymère conducteur à impédance variable est qu'il permet d'ajuster progressivement l'impédance du milieu le long du chemin de
15 propagation de l'onde, de l'impédance de l'air à l'impédance du support du film qui est, généralement voisine de zéro. Le fait d'avoir une interface air-polymère d'impédance adaptée permet d'annuler la réflexion de l'onde incidente. L'onde électromagnétique pénétrant dans le film sera en grande partie
20 dissipée sous forme thermique à l'intérieur du film.

La formation d'un film homogène de polymère à partir de suspensions aqueuses de latex macromoléculaire comprend trois étapes principales dont chacune influencera les qualités physiques, chimiques et surtout mécaniques du film.

25 La première étape est celle de l'évaporation isotherme de l'eau, dominée en grande partie par des paramètres physiques tels que la température, la pression, l'aération de la surface, etc. Ces grandeurs sont généralement indépendantes du matériau. En fait, au cours de cette étape, les particules de
30 latex s'ignorent entre elles et leur interaction est donc faible.

La seconde étape est celle de la coalescence ou mise en contact irréversible des particules de latex en vue de la densification maximale. Cette étape et la suivante sont en partie dominées par les caractéristiques internes de la
35 dispersion telles que la taille des particules et leur

dispersion, la force de cisaillement de la particule qui dépend surtout de la température de transition vitreuse du polymère, la nature et la quantité des charges de surface susceptibles de créer une double couche qui par sa rigidité empêche les particules de coalescer.

La coalescence se poursuit par l'étape de maturation. Le film polymérique en apparence homogène est encore constitué d'une juxtaposition de billes de latex, déformées et plus ou moins interpénétrées en un réseau cubique face centrée ou hexagonal compact. Au microscope le film présente la structure caractéristique en losange ou "nids d'abeille". Cette étape d'interdiffusion est généralement lente et dépend en grande partie de la température de filmification par rapport à la température de transition vitreuse du latex ainsi que de la polarité des groupes de surface. Les propriétés mécaniques et de transport (perméabilité, résistance électrique, etc.) sont alors des paramètres importants rendant compte de la bonne qualité du film formé. On observe à ce niveau une très forte perméabilité à la vapeur qui diminue avec le temps de maturation.

En augmentant la taille monodispersée des particules de latex, on augmentera la taille des pores dans lesquels s'effectueront la croissance du polymère diffusé. On peut trouver un compromis pour lequel les particules de latex sont suffisamment interpénétrées (d'où une bonne résistance mécanique) et les pores de taille suffisante pour commencer et bien favoriser l'électropolymérisation.

Dans le cas des suspensions aqueuses de latex, l'arrêt de la réaction d'interpénétration des particules peut être effectué par lyophilisation de l'eau résiduelle.

A titre d'exemple, on va décrire la préparation de quelques films selon l'invention. On part d'un latex macromoléculaire filmogène, par exemple de type styrène-acrylate de butyle, pour obtenir une matrice de polymère. Cette matrice peut être obtenue par polymérisation en émulsion aqueuse en présence, soit de persulfate de potassium pour avoir des

particules chargées de groupes sulfate ou sulfonate, soit d'acide azocarboxylique pour avoir des charges surfaciques de type carboxyle.

5 Suivant le rapport styrène-acrylate, on peut ajuster la température de transition vitreuse du polymère obtenu. Dans un premier temps, la suspension aqueuse de latex est concentrée à l'évaporateur rotatif (rotavapor). Ensuite elle est déposée régulièrement sur un support conducteur, par exemple par la méthode dite à la tournette. Il est avantageux d'utiliser comme
10 support conducteur un verre ITO (oxyde mixte d'étain et d'indium) qui procurera à la matrice une surface rigoureusement lisse. Pour ralentir et contrôler le processus d'interpénétration des particules de latex, l'évaporation de l'eau est effectuée à une température inférieure à celle de la
15 transition vitreuse. On évite ainsi les phénomènes de craquelures du film.

Le support conducteur recouvert de la matrice polymérique obtenue est alors plongé dans une cellule électrochimique où l'on réalisera l'électropolymérisation du
20 polymère que l'on désire diffusé. Le support conducteur sert alors d'anode. La cellule peut comprendre aussi une cathode au calomel et une contre-électrode constituée par un fil de platine. La cellule est remplie d'un solvant tel que l'acétonitrile dans lequel on a dissous le monomère à
25 électrodéposer. On a également introduit dans le solvant un dopant d'électropolymérisation tel que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium $(C_2H_5)_4N^+BF_4^-$.

L'électropolymérisation est alors effectuée dans des conditions relativement standard à l'aide d'un bipotentiostat
30 selon l'art connu. En fonction de la porosité, de l'épaisseur de la matrice et surtout de son impédance électrique, il est souvent nécessaire d'augmenter la tension de la cellule comparée à ce qu'elle devrait être s'il n'y avait à électropolymériser que sur l'électrode ITO non recouverte de la matrice.
35 L'homogénéité des lignes de champ électrique entre la cathode au

calomel et l'anode de dépôt est essentielle pour obtenir une grande surface de latex interpénétrée de polymère à diffuser la plus homogène possible.

Généralement la matrice gonfle dans le solvant. L'interpénétration est alors doublement efficace à cause d'une part de ce gonflement et d'autre part de l'importante porosité naturelle de la matrice. Dans ces conditions, les films, qui sont facilement détachables du support ITO, présentent une très grande homogénéité et une grande densité en polymère interpénétré.

En jouant sur la température et sur la tension aux électrodes, on peut obtenir, à partir d'un monomère conducteur, un film de polymère interpénétré totalement diélectrique sur la face en contact avec le solvant de la cellule et présentant une conductibilité de type métallique sur la face en contact avec l'anode.

Dans le tableau 1 placé en fin de description, on a reporté les valeurs de conductivité obtenues par mesure quatre pointes sur les deux faces de plusieurs dépôts. Les films référencés I à III sont des films obtenus par le procédé selon l'invention tandis que le film référencé IV est un film selon l'art connu. Les films I et II ont pour matrice un film obtenu à partir d'un latex de type styrène-acrylate de butyle (50% en poids de styrène pour 50% en poids d'acrylate. Le film III a pour matrice un film obtenu à partir d'un latex d'acrylate de butyle seul. Les particules sont monodisperses et la taille des particules de latex peut être ajustée entre 200 et 600 nm. Le monomère à électropolymériser est du bithiophène dans le cas des films I et III et du bithiophène β -substitué par un groupement dodécyle $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ dans le cas du film II. Leur poids dans le film obtenu sera d'environ 15%. Pour les films I et III on a indiqué la tension d'électrodépôt. Le film IV a été obtenu par mélange d'un adhésif à base de résine éthoxylée connu sous la marque déposée Araldite et de bithiophène à raison de plus de 20% de bithiophène dans le volume total de mélange.

Le tableau 1 montre bien que les films obtenus par le procédé selon l'invention (films I à III) ont des conductivités nettement différentes selon l'une ou l'autre de leurs faces. Par contre, le film obtenu par un procédé selon l'art connu (film 5 IV) a des conductivités superficielles qui ne varient pratiquement pas d'une face à l'autre.

Parmi les charges conductrices utilisables, autres que le bithiophène, on peut citer le pyrrole et le thiophène substitués ou non.

10 Une autre technique de dépôt du film polymère composite est la suivante. On peut faire préalablement sur les pièces à recouvrir l'électrodéposition du latex macromoléculaire dans les mêmes conditions de voltage que celles mises en oeuvre pour la formation de peintures anodiques. On introduit ensuite 15 dans le mélange réactionnel le monomère à diffuser et son dopant et on effectue l'électropolymérisation du monomère au travers de la matrice préalablement déposée.

Dans le cas d'un film polymère absorbant microonde, l'anode métallique peut avoir la forme appropriée pour recouvrir 20 d'une couche absorbante telle ou telle partie métallique de l'objet à blinder. Par exemple, il peut s'agir d'un sailli d'aile ou de cabine ou de la structure métallique d'un radôme.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des films polymères composites utilisables dans de nombreux domaines. 25 En effet, c'est la nature des charges diffusées qui détermine les propriétés du film obtenu.

Film	Epaisseur	Tension Electrodépôt	σ Air/polymère ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	σ Polymère/anode ($\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)
I	20 μ	4V	$2 \cdot 10^{-3}$	0,405
	45 μ	4V	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,1
II	250 μ	4V	$\approx 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
III	225 μ	4V	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$
IV	135 μ		$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$

TABLEAU I

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un film polymère composite formé d'une matrice organique et de charges disséminées dans la matrice, caractérisé en ce que la matrice est constituée d'un polymère obtenu à partir d'un latex macromoléculaire filmogène et déposé sur un support conducteur utilisé comme électrode dans une cellule électrochimique, les charges étant ensuite diffusées dans la matrice par électropolymérisation d'un monomère dans ladite cellule.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est déposée sur son support par polymérisation en émulsion aqueuse.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est déposée sur son support par électrodéposition.