

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 745 302**

②1 N° d'enregistrement national : **90 10066**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 25 D 13/02, B 32 B 27/00, 33/00, H 05 K 9/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 07.08.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 29.08.97 Bulletin 97/35.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : THOMSON CSF — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SAGNES OLIVIER, BROUSSOUX DOMINIQUE et HENRY FRANCOIS.

⑦3 Titulaire(s) : .

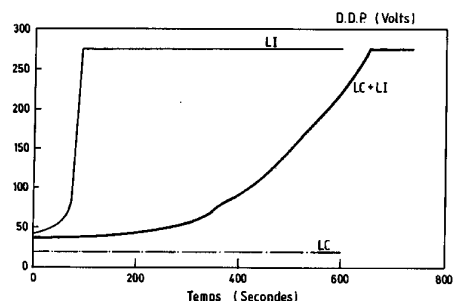
⑦4 Mandataire : THOMSON CSF.

⑤4 PROCÉDE D'OBTENTION DE MATERIAU COMPOSITE A BASE DE POLYMERE CONDUCTEUR.

⑤7 L'invention concerne un procédé d'obtention d'un matériau composite obtenu par coélectro dépôt d'un latex isolant macromoléculaire et d'un latex de polymère conducteur.

Application notamment à la fabrication de couche absorbant hyperfréquences.

La figure ci-jointe illustre le comportement des deux latex lors du coélectro dépôt.



FR 2 745 302 - A1



PROCEDE D'OBTENTION DE MATERIAU  
COMPOSITE A BASE DE POLYMERE CONDUCTEUR.

La présente invention concerne un nouveau procédé d'obtention de matériau composite à base de polymère conducteur utilisable pour des revêtements conducteurs ou comme absorbant hyperfréquences.

5 Les couches de matériaux composites à base de polymère conducteur sont élaborées selon différentes techniques telles que :

- La plasturgie classique qui consiste à synthétiser la poudre conductrice et à l'insérer dans un liant polymère. Ce type de  
10 procédé ne permet pas le contrôle de la répartition de la charge polymère conducteur et l'application de tels revêtements sur des surfaces non planes reste difficile et coûteuse.

- L'imprégnation par voie chimique qui consiste à faire diffuser le monomère dans une membrane, gonflée par le solvant, hôte,  
15 puis à le mettre en contact avec l'oxydant pour initier une polymérisation. Pour obtenir des couches épaisses par cette méthode, l'imprégnation doit être longue, ce qui nuit au contrôle de la qualité du polymère conducteur et entraîne un fluage du polymère hôte. Au sein du matériau composite le taux  
20 de charge et la taille des particules de polymère ne sont pas maîtrisés.

- L'électropolymérisation du polymère conducteur au sein d'une matrice isolante filmogène. Dans ce cas la répartition du polymère conducteur dans le polymère isolant n'est que peu  
25 maîtrisée.

Afin de contrôler la conductivité et d'en assurer l'homogénéité à l'intérieur d'une couche de matériau présentant une bonne tenue mécanique, l'invention propose un nouveau  
procédé d'obtention de matériau composite à base de polymère  
30

conducteur utilisant les électrodépôts simultanés d'un latex de polymère isolant filmogène et d'un latex de polymère conducteur. L'électrodépôt représente la migration et le dépôt de macroions dispersables dans un solvant sur une électrode de polarité opposée. Plus précisément le terme électrodépôt englobe les différents processus électrochimiques suivants :

- L'électrophorèse : migration des particules chargées en suspension, sous l'action d'un champ électrique
- L'électrolyse : ensemble de phénomènes responsables du passage du courant à l'interface solution-électrode
- l'électrocoagulation : précipitation des particules colloïdales sur l'électrode.

Selon ce procédé la conductivité du matériau composite peut être maîtrisée dans la mesure où la chimie des polymères en milieu colloïdal permet de déterminer les tailles monodisperses des particules isolantes et des particules conductrices et donc de régler ces tailles l'une par rapport à l'autre. Ainsi, dans le cas d'une structure fibrillaire où la taille des particules conductrices est très inférieure à celle des particules isolantes, le taux de percolation représentant le pourcentage massique ou volumique de particules conductrices pour lequel le système passe brutalement d'un état isolant à un état conducteur, est faible (inférieur à 10%) et une telle structure peut être rendue très conductrice. Dans le cas d'une structure particulière, les tailles des particules isolantes et conductrices sont du même ordre de grandeur, le taux de percolation est élevé (supérieur à 10 %). Le contrôle de la taille des particules, la nature du polymère conducteur ainsi que la connaissance des vitesses électrophorétiques (vitesse de déplacement des particules sous l'action d'un champ électrique en milieu électrolytique) des deux types de particules conduit à la maîtrise de la structure et de la conductivité d'une couche de matériau composite.

Le procédé d'obtention du matériau composite conducteur selon l'invention comprend de préférence les étapes suivantes :

- 1 - Synthèse du latex polymère isolant
- 2 - Synthèse du latex polymère conducteur
- 3 - Dispersion des latex l'un avec l'autre en taux contrôlé
- 4 - Coélectrodépôt des deux latex.

5           La synthèse du polymère isolant nécessite l'adjonction de charges surfaciques qui stabilisent l'émulsion et rendent les billes de latex sensibles au champ électrique. La couronne des particules rendue fonctionnelle par un choix précis d'ions conduit à l'adaptation de la polarité et permet d'améliorer les caractéristiques d'adhésion, de tenue mécanique ou thermique. 10 Le contrôle de la taille des particules qui est lié à différents paramètres tels que la température qui conditionne le nombre de radicaux actifs, la force de cisaillement (dépendante de la vitesse d'adaptation) qui fixe le nombre de sites de nucléation, 15 permet d'obtenir des particules isolantes dont le diamètre varie entre environ 50 nm et plus de 1  $\mu$ m. Pour obtenir des tailles supérieures au micron voire à 10 microns, il faut additionner du monomère par étape en contrôlant le nombre de sites de réaction.

          Pour la synthèse des particules de latex de polymère conducteur, il convient d'optimiser les paramètres suivants : 20 température de synthèse, durée de synthèse, rapport monomère/oxydant, adjonction d'éléments surfactants stabilisants et vitesse d'agitation.

          A l'issue de ces deux synthèses, une suspension stable des deux populations de latex est réalisé au moyen de tensioactifs appropriés et d'une simple agitation mécanique. 25

          Le coélectrodépôt soit la migration conjointe de la population isolante et de la population conductrice est réalisé en milieu aqueux et l'accumulation des latex sur l'électrode 30 forme un film rapidement épais et homogène.

          L'invention a aussi pour objet le matériau composite obtenu par ce procédé de coélectrodépôt de latex et les structures utilisant ce type de matériau en tant qu'absorbant hyperfréquences. En effet avec de tels composés, il devient 35 possible d'élaborer des structures à plusieurs couches, de

conductivité variable, permettant d'obtenir un gradient d'impédance; ces structures étant destinées à l'absorption d'ondes hyperfréquences. L'intérêt de telles structures réside également dans la légèreté des matériaux organiques polymères qu'elles utilisent (densité de l'ordre 1,3), les revêtements en résultant sont aussi mieux adaptés aux contraintes aéronautiques que ceux à base de noir de carbone dont la densité est égale à 3.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles.

- La figure 1 représente un exemple de polymère isolant filmogène chargé
- La figure 2 représente un exemple de réaction entre monomère et oxydant, avec formation d'un composé conducteur polymérisable par voie radicalaire.
- La figure 3 illustre les comportements d'un latex isolant, d'un latex conducteur et d'un mélange de ces deux latex lors du processus d'électrodépôt. L'évolution de la résistivité de la couche en formation est donnée par la variation de la tension en fonction du temps.
- La figure 4 illustre les durées de coélectrodépôt pour différents taux volumiques de polypyrrole (PPY) stabilisé par du polyvinylsulfonate (PVS) dans le cas d'un latex isolant de copolymère styrène-acrylate de butyle (S/ABU).
- La figure 5 montre les différences de comportement en tension au cours du coélectrodépôt en fonction de la teneur de PPY stabilisé par du PVS lorsque le latex isolant est à base de (S/ABU).
- la figure 6 décrit l'évolution de la conductivité de films réalisés à partir de latex de polypyrrole en fonction du taux de polymère conducteur dans le bain.
- La figure 7 donne les spectres d'absorption de structures multicouches selon l'invention, la réflectivité d'une structure

est décrite en fonction de la fréquence.

- La figure 8 illustre l'évolution de la réflectivité d'une structure à base de films obtenus par coélectrodéposition et de films obtenus par interpénétration de matériaux en fonction de la fréquence et ce pour 2 distributions d'épaisseur.

- La figure 9 illustre l'évolution de la réflectivité en fonction de la fréquence pour une structure à base de matériaux coélectrodéposés et de matériaux à faible permittivité. Les différents spectres correspondent à des distributions d'épaisseurs différentes.

Le latex isolant employé dans le procédé selon l'invention est de préférence à base de copolymère styrène-acrylate de butyle ou acrylate-acrylate fluoré (Figure 1). Les fonctions  $\text{SO}_3^-$  ou  $\text{COO}^-$  présentent sur la couronne des particules qui stabilisent l'émulsion et rendent la bille sensible au champ électrique.

Pour obtenir le latex conducteur, on utilise la chimie classique des polymères conducteurs que l'on stabilise en suspension par des agents surfactants. La synthèse du polymère conducteur est initiée par une réaction entre le monomère et un agent oxydant. Les monomères employés sont de préférence de type pyrrole, thiophène, aniline, indole, azulène ou encore furanne. (Figure 2). Le tensioactif stabilisateur est de préférence de type hydroxycellulose, dextrine, méthycellulose. L'agent oxydant est de préférence le cation  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  ou un agent amorceur de type  $\text{K}_2\text{SO}_2\text{O}_8$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Le processus de coélectrodépôt est suivi et analysé par la tension recueillie aux bornes des électrodes immergées dans la solution, si l'on opère à courant constant. En effet lors du dépôt progressif des latex la couche naissante voit son épaisseur et sa résistance augmenter au cours du temps (Figure 3) plus exactement dans le cas où la présence d'un latex filmogène permet aux particules de coalescer. En effet dans le cas du latex polymère conducteur seul, le polymère forme une pâte gonflée poreuse, peu résistive, la résistance de

l'électrode étant peu modifiée la tension entre électrodes reste constante. Lorsque le palier est atteint il y a "passivation" de la couche, due à un appauvrissement du bain. Le temps au bout duquel le palier des courbes de la figure 3 est atteint est dépendant du taux de polymère conducteur, il faut alors trouver un juste compromis entre l'épaisseur du film à atteindre et la conductivité ciblée pour le film.

Dans la mesure où ce coélectrodépôt de latex n'engendre pas l'apparition d'une couche passivante mais ne s'arrête que par l'épuisement de l'un des constituants du bain, on peut envisager les électrodépôts successifs dans différents bains de caractéristiques diélectriques différentes, afin d'obtenir un empilement de couches de conductivité décroissante, créant un gradient d'impédance de l'objet métallique à recouvrir (utilisé lors du processus de coélectrodépôt comme électrode) vers l'air. Ce type de structure apparaît très intéressant pour l'absorption d'ondes hyperfréquences dans la mesure où il permet d'ajuster les caractéristiques diélectriques résultantes.

On va donner un exemple de synthèse de latex conducteur, de synthèse de latex isolant, puis d'expérimentations de coélectrodépôt de ces deux latex. Dans un second temps des performances d'absorbant hyperfréquences obtenues à partir d'un matériau selon le procédé de l'invention seront fournies.

25

#### Synthèse d'un latex conducteur obtenu à partir d'un polypyrrole

La synthèse est effectuée dans l'eau distillée à la température ambiante. Dans un réacteur, on introduit le monomère pyrrole, un tensioactif stabilisateur de préférence le polyvinylsulfonate (PVS), et un agent oxydant tel que le chlorure ferrique. Les ions ferrique jouent le rôle d'amorceur et d'oxydant ; les ions chlorure jouent le rôle de dopant (Figure 2). Après agitation constante (magnétique ou électrique) pendant au moins 6 heures, le milieu réactionnel passe de

l'incolore au noir intense, mettant en évidence l'avancement de la réaction de polymérisation. Puis on centrifuge la suspension de particules de polypyrrole à une vitesse supérieure à 1000 trs/min et ce durant plusieurs minutes. On élimine la partie surnageante et donc les ions en excès afin d'obtenir une suspension compatible avec le latex isolant. On redisperse dans l'eau distillée, les particules obtenues ont un diamètre de 200 nm et sont très monodisperses.

#### Synthèse du latex isolant styrene-acrylate de butyle.

Le latex isolant est obtenu par terpolymérisation radiale en émulsion du styrène de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de sulfopropyle (Figure 1). Le latex à 53 % molaire de styrène est constitué de particules de 200 nm de diamètre, très monodisperses.

#### Expériences d'électrodépôt.

Les conditions d'électrodépôt sont les suivants :

solvant : eau

Electrodes : électrodes en cuivre

Surface des électrodes : 20 Cm<sup>2</sup>

Concentration des bains : 4 % massique

Capacité de la cuve d'électrodépôt : 500 ml (pour éviter l'appauvrissement du bain)

On impose un courant égal à 50 mA (soit 2,5 mA/cm<sup>2</sup>) et une tension maximale de 275 V. Cette tension correspond au maximum de la tension obtenue en fin d'électrodépôt. En effet lors de l'immersion des électrodes dans le bain, si l'on applique un courant constant on observe une tension initiale faible due au milieu réactionnel conducteur puis au cours de l'électrodépôt cette tension s'élève progressivement traduisant l'augmentation de la résistance due au film déposé. La résistance électrique du film est liée à sa coalescence. Cette agrégation irréversible des particules de polymère à l'électrode est provoquée par le dégagement de chaleur à l'anode. Les



figures 4,5 et 6 permettent de tirer un certain nombre de conclusions sur l'influence du taux de polymère conducteur. En effet la figure 4 montre que l'on peut obtenir des films plus épais avec des taux en polymère conducteur plus forts dans la mesure où la durée de l'électrodépôt est prolongée. Ceci est vrai jusqu'à l'apparition du saut de potentiel. Ce saut de potentiel étant retardé lorsque le taux de polymère conducteur augmente (Figure 5).

La figure 6 illustre bien l'augmentation de la conductivité des films obtenus par coélectrodépôt avec un pourcentage croissant en polymère conducteur dans le bain.

Les caractéristiques diélectriques mesurées en cavité résonnante à 9,36 GHz des films obtenus par le procédé d'électrodépôt selon l'invention sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

$\epsilon'$	$\epsilon''$	% polymère conducteur dans le bain	% polymère conducteur dans le film
4	0,24	9	3
4,37	0,42	28	4
4	0,39	33	8
4,6	0,64	38	12

La constante diélectrique  $\epsilon''$  traduisant les pertes diélectriques du film croît avec la teneur en polypyrrole.

Pour valider l'utilisation de films obtenus selon le procédé de l'invention comme absorbant hyperfréquences le coélectrodépôt d'un latex polymère conducteur sulfoné avec un latex styrène acrylate de butyle a été réalisé. Les constantes

diélectriques ont été mesurées à différentes fréquences sur des films obtenus par coélectrodépôt de ces deux latex.

Fréquence (GHz)	$\epsilon'$	$\epsilon''$
2	6	2
4	5,16	1,7
6	5,37	1,6
8	4,91	1,51
10	4,51	1,31
12	4,64	1,72
14	4,45	1,21
16	4,41	1,61
18	4,12	1,23

Avec une durée de dépôt de 3 minutes et une teneur en polymère conducteur égale à 8% on obtient un film d'environ 550  $\mu\text{m}$ . Pour obtenir une absorption significative il a fallu réaliser un empilage de plusieurs couches de composite électrodéposé. La figure 7 représente les spectres d'absorption des trois structures suivantes :

	Nombre de couches	Epaisseur totale (mm)
Structure 1	4	2,2
Structure 2	5	2,7
Structure 3	6	3,2

A partir de ce premier type de structure on peut élaborer des structures plus complexes visant à améliorer les performances absorbantes de ces matériaux composites en

associant

- des couches électrodéposées et des couches interpénétrées (réalisées selon le brevet n° 87 10877). Les deux spectres de la figure 8 correspondent à des épaisseurs de chacun des matériaux différentes.

5 - des couches électrodéposées séparées par une couche de matériau à faibles pertes et faibles permittivité. Les différents spectres de la figure 9 correspondent à des distributions d'épaisseur différentes pour les trois couches (film obtenu par coélectrodéposition, mousse de faible  
10 permittivité, film obtenu par coélectrodéposition).

Dans ces différents cas, on atteint des coefficients de réflexion très intéressants puisqu'inférieurs à -10 dB voir -20 dB

## REVENDICATIONS

1 - Procédé d'obtention d'un matériau composite à base de polymère conducteur caractérisé en ce que le procédé utilise le coélectrodépôt d'un latex de polymère isolant filmogène et d'un latex de polymère conducteur.

5 2 - Procédé d'obtention d'un matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contrôle de la taille des particules de latex isolant (entre 80 nm et 5  $\mu$ m) et conducteur (entre 150 nm et 600 nm) ainsi que celui des proportions de chacun de ces latex déterminent et rendent  
10 modulable la conductivité du matériau composite.

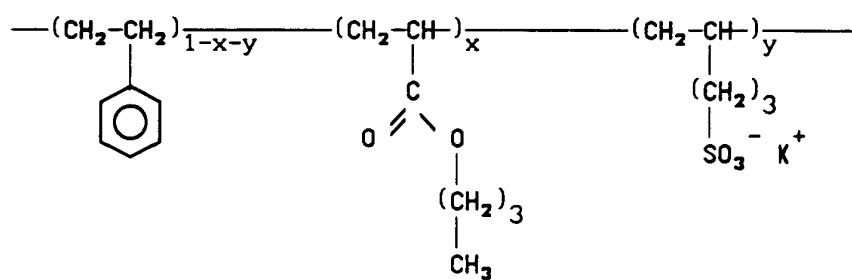
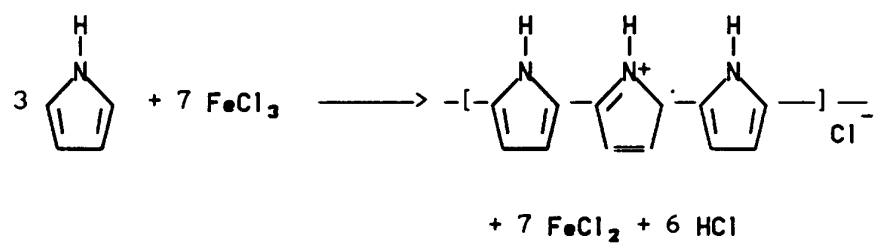
3 - Procédé d'obtention selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le latex isolant filmogène est stabilisé par des charges surfaciques qui le rendent électrodéposable sous l'action d'un champ électrique.

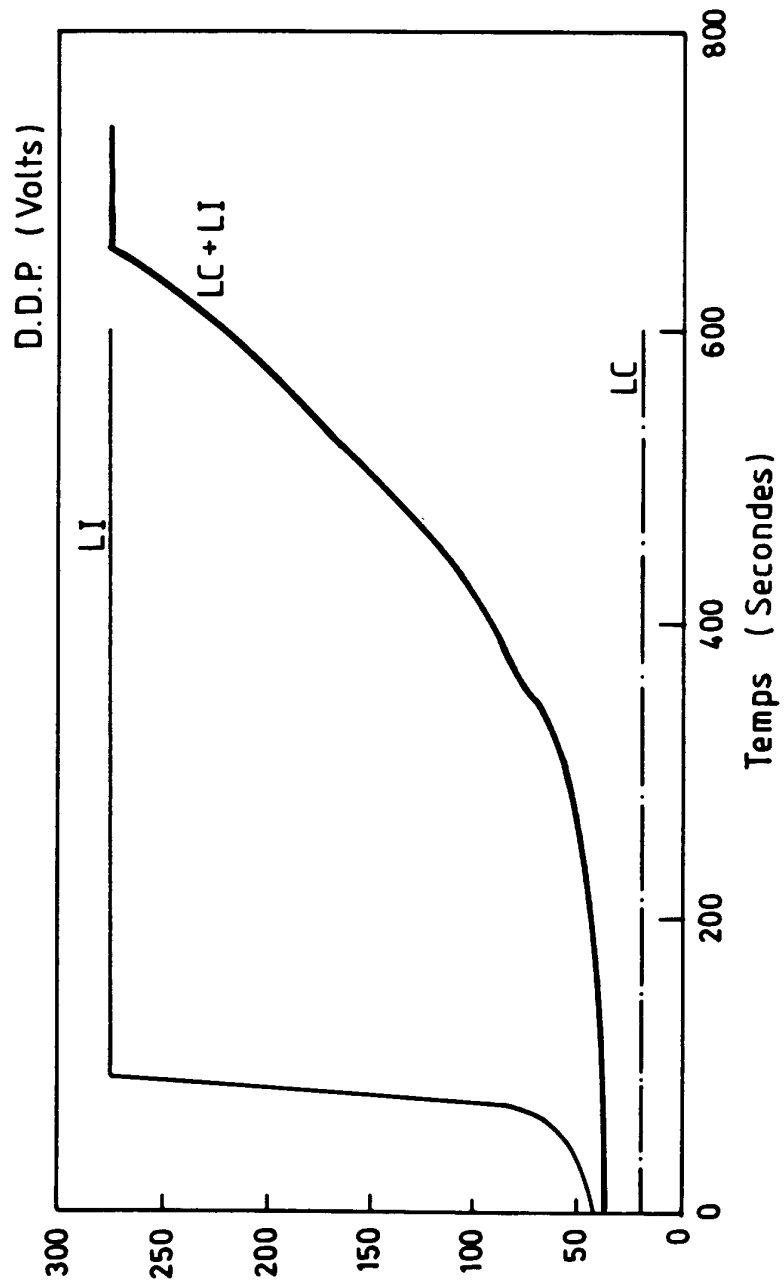
15 4 - Matériau composite obtenu par le procédé d'électrodépôt selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le latex isolant comprend un copolymère styrène-Acrylate ou acrylate-acrylate fluoré.

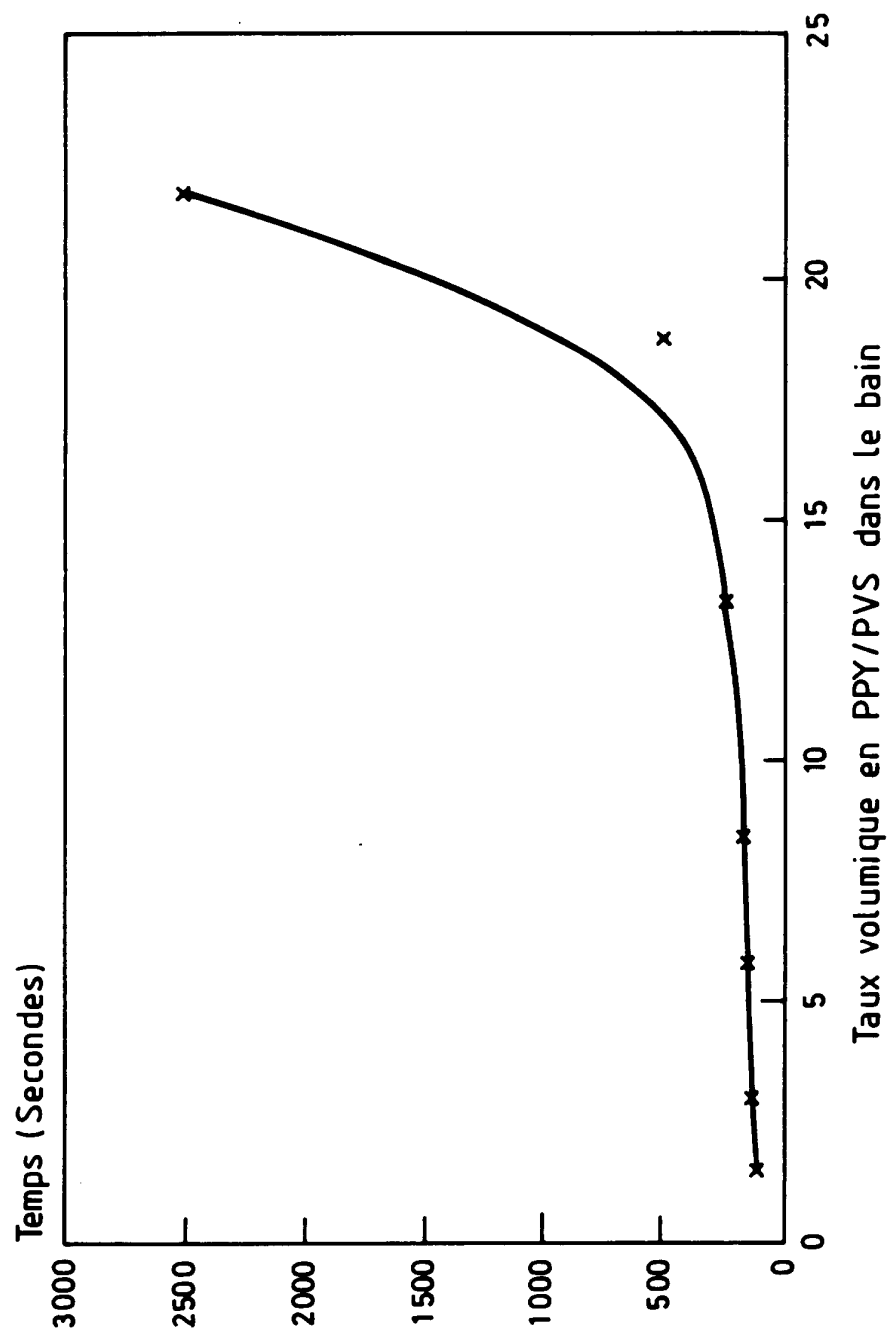
20 5 - Matériau composite obtenu par le procédé d'électrodépôt selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le latex conducteur comprend un polymère de type pyrrole ou de type thiophène ou de type aniline, ou de type indole ou de type azulène ou de type furanne.

25 6 - Structure absorbant les ondes hyperfréquences obtenue par électrodépôts successifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle est constituée par plusieurs couches de matériau composite comprenant un latex isolant et un latex conducteur, dont les conductivités varient ou non, ladite structure présentant ou non un gradient  
30 d'adaptation vis à vis de l'onde hyperfréquence.

1/8

FIGURE IFIGURE II

**FIG.3**

**FIG. 4**

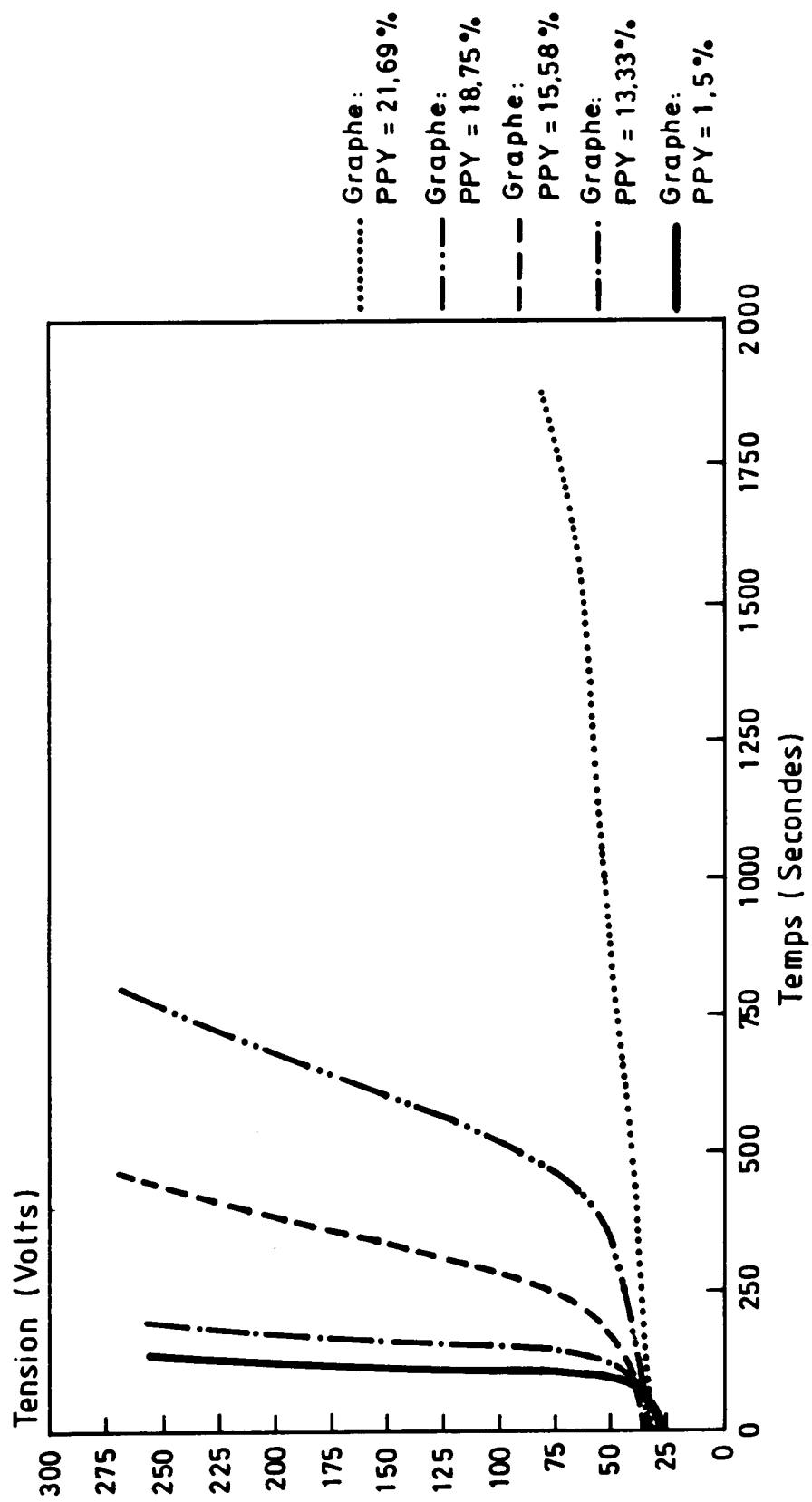


FIG. 5



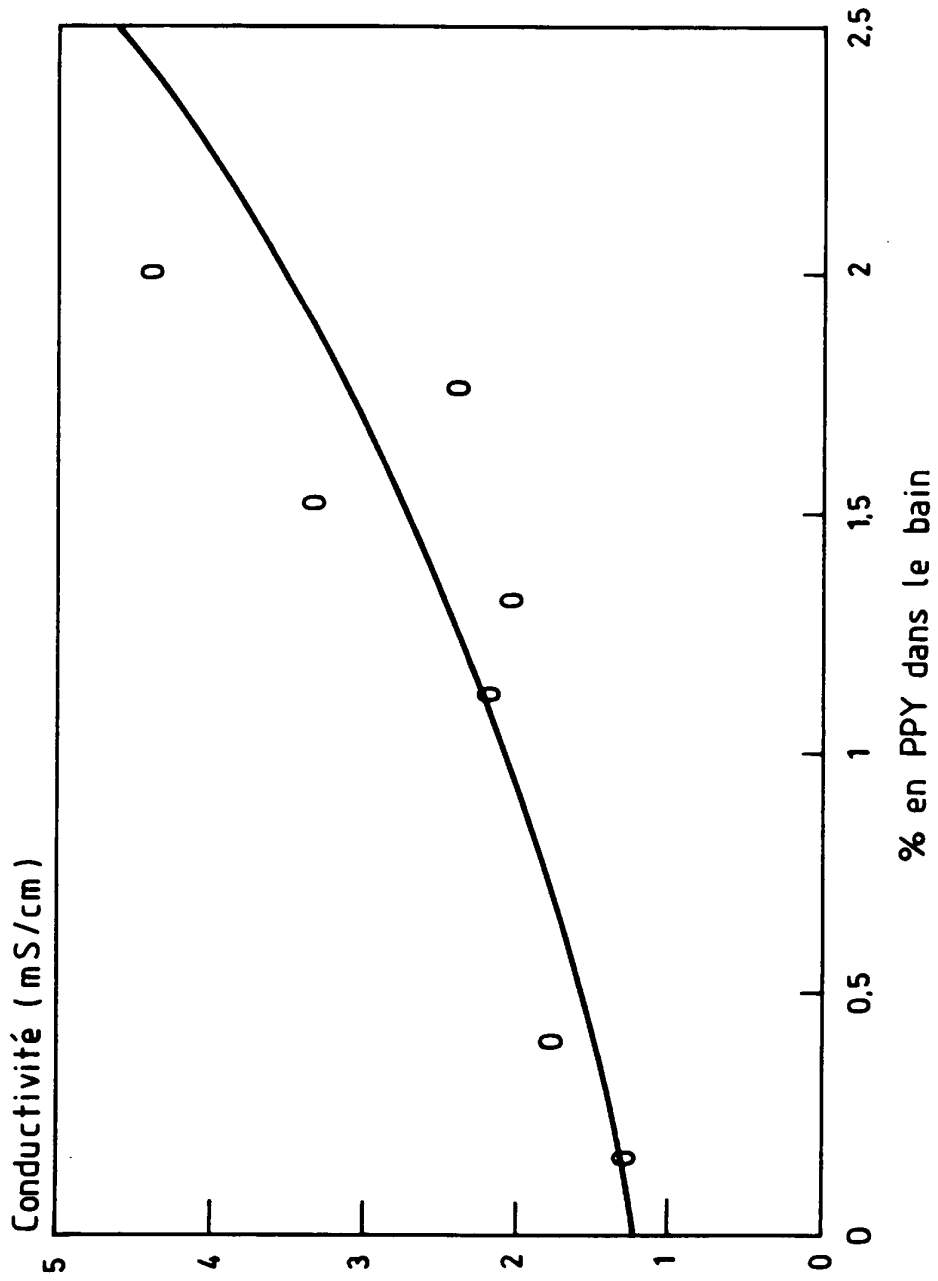


FIG. 6

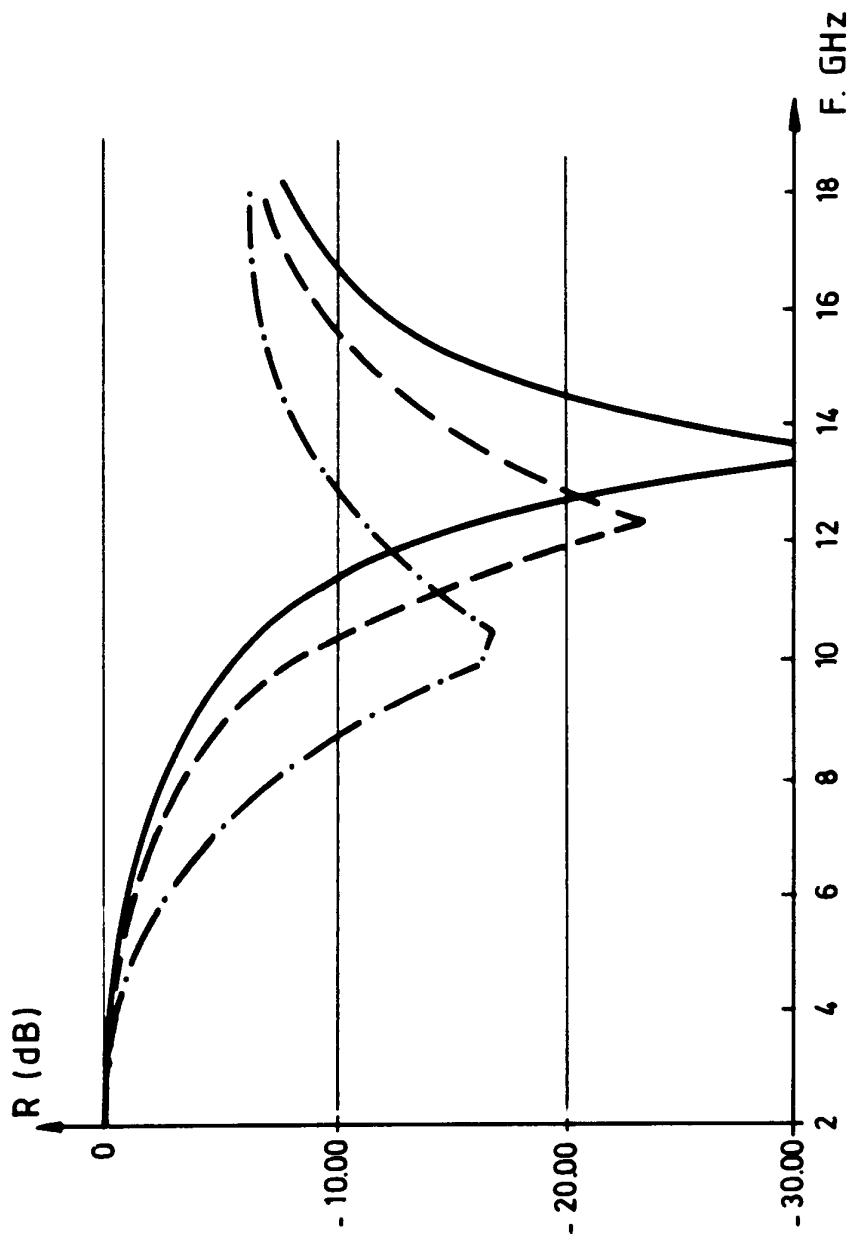


FIG.7

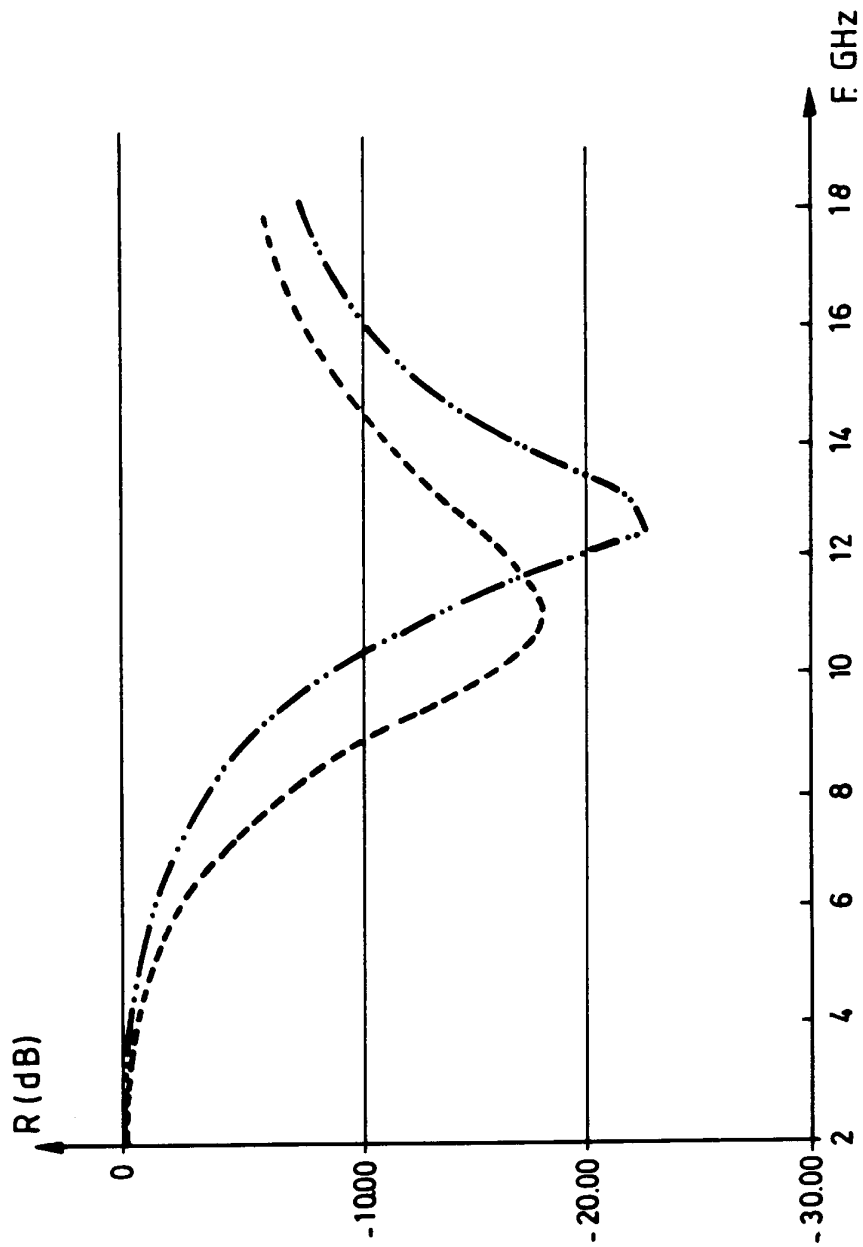


FIG. 8

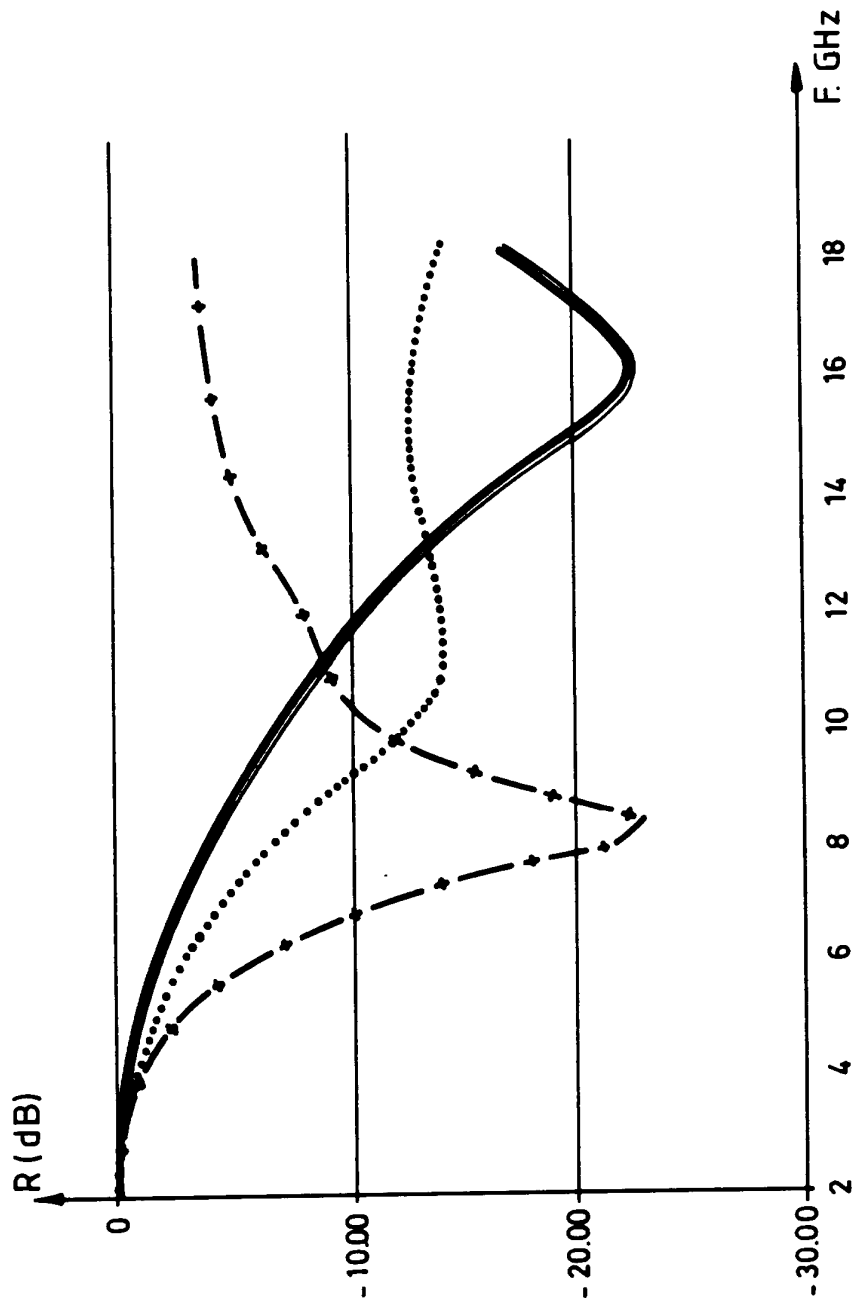


FIG. 9