



HAL
open science

Préparation et étude vibrationnelle du poly-acétylène orienté par laminage

Marie Monique Charbonnel

► **To cite this version:**

Marie Monique Charbonnel. Préparation et étude vibrationnelle du poly-acétylène orienté par laminage. Chimie inorganique. Université de Montpellier 2, 1983. Français. NNT : . tel-01362830

HAL Id: tel-01362830

<https://hal.science/tel-01362830>

Submitted on 9 Sep 2016

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.

A C A D É M I E D E M O N T P E L L I E R

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème Cycle
PHYSIQUE DES SOLIDES

PREPARATION ET ETUDE VIBRATIONNELLE DU POLYACÉTYLENE
ORIENTÉ PAR LAMINAGE

par

Marie Monique CHARBONNEL

Soutenu le 13 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

JURY : A. POTIER Président

P. BERNIER

M. GALTIER

A. MONTANER

J.L. RIBET

J. ROUXEL

A C A D É M I E D E M O N T P E L L I E R

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème Cycle
PHYSIQUE DES SOLIDES

PREPARATION ET ETUDE VIBRATIONNELLE DU POLYACETYLENE
ORIENTE PAR LAMINAGE

par

Marie Monique CHARBONNEL

Soutenue le 13 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

JURY : A. POTIER Président

P. BERNIER

M. GALTIER

A. MONTANER

J.L. RIBET

J. ROUXEL

Je suis heureuse, que la rédaction de ce mémoire soit pour moi l'occasion d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur A.POTIER qui a accepté de présider ce Jury. Je n'oublie pas que c'est dans son laboratoire que j'ai effectué mes premiers travaux de recherche.

Que Monsieur le Professeur J.ROUXEL soit remercié de la confiance dont il m'honore en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur C.BENOIT, Directeur du Groupe de Dynamique des Phases Condensées, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M.GALTIER, qui a dirigé cette thèse, pour son attention et ses conseils. Son aide m'a permis de surmonter des difficultés tant expérimentales que théoriques.

Que Monsieur J.L.RIBET, qui a codirigé ce travail, trouve ici mes plus sincères remerciements. Son aide et ses conseils ont été essentiels à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur A.MONTANER qui a suivi avec intérêt la réalisation de ce travail, et dont l'aide m'a été précieuse.

Que Monsieur P.BERNIER, trouve ici l'expression de ma gratitude. Je le remercie d'avoir ex aminé ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur J.P.FLUXENCH pour la réalisation des photographies présentées dans cette thèse.

Madame J.M.AUTEBON a assuré avec rapidité et efficacité la frappe et la correction de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Je remercie tous les membres du G.D.P.C. qui par leur accueil et leur gentillesse m'ont permis une rapide adaptation dans le laboratoire.

Je voudrais également remercier mes amis, qui m'ont apporté soutien et encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

Je ne saurais oublier Pascal qui a toujours su m'entourer d'affection et me reconforter dans les moments difficiles.

Que mes parents soient ici remerciés des efforts qu'ils ont fait pour m'aider au cours de mes études.

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I : SYNTHÈSE DU POLYACÉTYLÈNE

I-1 - Introduction	1
I-2 - Données bibliographiques	1
A - Choix du système catalytique	
B - Température de polymérisation	
C - Rapport Al/Ti	
D - Concentration en $Ti(OBu)_4$	
E - Temps de vieillissement du catalyseur	
F - Pression du monomère	
G - Temps de polymérisation	
H - Morphologie macroscopique	
I - Conclusion	
I-3 Caractéristiques des produits -Nécessités techniques....	8
A - Amorceurs	
- Tetrabutoxytitane	
- Triethylaluminium	
B - Toluène	
- Purification et séchage	
- Dégazage	
C - Acétylène	
- Purification chimique	
- Purification physique	
D - Polyacétylène	
E - Conclusion	
I-4 Appareillage	14
A - Dispositif de prélèvement sous gaz inerte	
B - Rampe à vide	
- Système de pompage	
- Rampe à vide	
- Remarques sur la qualité du vide réalisé	
C - Réacteur	
I-5 - Synthèse : Mode opératoire.....	17
A - Préparation des catalyseurs	
B - Déroulement de la polymérisation	
C - Récupération du polymère	

I-6 - Résultats expérimentaux	20
A - Conditions opératoires communes	
B - Influence de la pression	
C - Influence de la concentration	
D - Influence du temps de polymérisation	
E - Reproductibilité d'une polymérisation	
F - Analyse quantitative des résidus catalytiques	
Conclusion.	

CHAPITRE II - RESULTATS PHYSIQUES

II-A - Propriétés mécaniques et caractérisation qualitative de l'anisotropie	
II-A-1 Etirement	29
a) Technique d'étirement	
b) Influence de l'oxygène	
c) Influence du vieillissement de l'échantillon	
II-A-2 Morphologie du polyacétylène	33
II-A-3 Résonance paramagnétique électronique.....	34
II-A-4 Etude de $(CH)_x$ en microscopie électronique à balayage	36
II-A-5 Etude par diffraction des rayons X.....	38
II-B - Propriétés optiques	
II-B-1 Aspects théoriques	40
a) Dynamique moléculaire	
b) Evaluation quantitative de l'orientation	
II-B-2 Spectroscopie Raman	58
II-B-3 Spectroscopie Infrarouge	60
a) Introduction	
b) Résultats expérimentaux	
- Cis $(CH)_x$	
- Cis $(CH)_x$ dopé	
- Trans $(CH)_x$	
- Cis $(CH)_x$ exposé à l'air	
c) Interprétation des spectres	
- Trans $(CH)_x$	
- Cis $(CH)_x$	
Conclusion	80

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1 Isomérisation thermique	82
III-2 Technique de dopage	83
III-3 Laminage	84
III-4 Spectromètre R.P.E.	85
III-5 Microscope Electronique à balayage	85
III-6 Diffraction des rayons X.	86
III-7 Spectromètre Raman	86
III-8 Spectromètre infrarouge	87

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années on a assisté à un regain d'intérêt pour les matériaux organiques conducteurs: ces matériaux solides sont constitués de molécules organiques formant soit des cristaux moléculaires:complexes à transfert de charge, soit des polymères semi-cristallins.

Par rapport aux cristaux moléculaires les polymères peuvent être préparés en plus grandes quantités, selon les cas sous forme de gels, de poudres ou de films. Généralement ils sont insolubles et quelquefois réactifs à l'air.

Une caractéristique commune des polymères qui peuvent être portés à l'état métallique est l'existence d'une conjugaison entre simples et doubles liaisons C=C, C=N . Ceci prédispose ces systèmes à interagir avec des composés chimiques donneurs ou accepteurs d'électrons.

Le polyacétylène, polymère hautement conjugué est un semi-conducteur du fait de l'existence d'un gap énergétique entre les bandes π et π^* . Il peut être dopé dans des proportions importantes par des espèces telles que Li, Na , K (donneurs) ou I₂, Br₂, AsF₅, MoCl₅ (accepteurs). Le dopage de films de polyacétylène permet de couvrir une large gamme de conductivité (de 10⁻⁹ à 10³ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Notre travail a tout d'abord porté sur l'aspect chimique de la polymérisation de l'acétylène réalisée selon la méthode de SHIRAKAWA à l'aide de catalyseurs de ZIEGLER-NATTA. L'objectif recherché était d'obtenir au laboratoire des films de polyacétylène (CH)_x dans des conditions expérimentales bien définies, dont les caractéristiques soient reproductibles.

Dans la première partie nous avons défini ces conditions, et réussi à assurer un contrôle des différents paramètres de la polymérisation. La qualité des films synthétisés a été vérifiée par des méthodes physiques, essentiellement la spectroscopie Infrarouge. Nous présentons aussi l'appareillage et les caractéristiques des produits utilisés.

La deuxième partie est consacrée aux propriétés physiques des films de $(CH)_x$. Dans le but d'améliorer la conductivité du matériau dopé et de disposer de données nécessaires à des études fondamentales, nous avons tenté d'orienter les fibrilles du polymère par laminage.

Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie ainsi que leur interprétation. Nous apportons une preuve expérimentale de la structure moléculaire du trans $(CH)_x$. Nos résultats expérimentaux obtenus à l'aide de polyacétylène orienté ont mis en défaut l'attribution des raies d'absorption infrarouge effectuée par SHIRAKAWA. Nous proposons donc une attribution complète des raies d'absorption infrarouge du polyacétylène et du polyacétylène deutérié sous leurs formes cis et trans.

Enfin, la troisième partie concerne la description des techniques employées pour le laminage, le dopage du polyacétylène, ainsi que des généralités concernant les appareillages utilisés dans cette étude.

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC LA 233) à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

CHAPITRE I

SYNTHESE DU POLYACÉTYLENE

I-1 INTRODUCTION

Les premières tentatives de polymérisation de l'acétylène (1) effectuées à l'aide de catalyseurs de ZIEGLER-NATTA ont conduit à l'obtention de poudres insolubles et très instables vis-à-vis de l'oxygène, ce qui rendit difficile la caractérisation du matériau.

Une étude ultérieure de différents couples catalytiques permettant la polymérisation de l'acétylène (2) a montré leur sélectivité vis à vis des produits formés (benzène et polyacétylène). Parmi les couples considérés il apparait que le couple $Ti(OBu)_4-Al Et_3$ est un bon catalyseur de polymérisation, la proportion de benzène (trimère cyclique) formé étant très faible. Le polyacétylène comme tout composé éthylénique existe sous deux formes : cis et trans; l'abaissement de la température de polymérisation favorise la formation du polymère cis.

En utilisant ce couple de catalyseurs, ITO et coll (3) ont observé la formation de films fins.

Le tetrabutoxytitane et le triéthylaluminium sont des composés solubles dans les solvants hydrocarbonés, ils sont utilisés en solution à des concentrations telles que le rapport $Al/Ti \sim 3$ à 4.

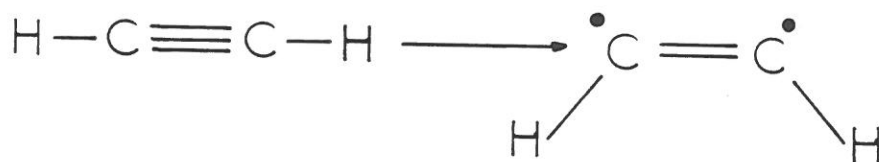
Il existe une valeur critique de concentration au-dessous de laquelle il n'est plus possible d'obtenir des films, mais

seulement une poudre. Cette limite correspond à une concentration de 3mmol.l^{-1} en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ dans le cas où $\text{Al/Ti} = 4$. Une température de polymérisation de -78°C permet l'obtention de polymère entièrement cis. A 150°C le polyacétylène est totalement trans.

Dans les polymérisations effectuées à des températures inférieures à $+80^\circ\text{C}$, le solvant des catalyseurs est le toluène, par contre pour des températures supérieures, c'est le n-hexadécane qui est choisi.

L'épaisseur des films obtenus est dépendante de la pression du monomère, du temps de réaction, de l'activité et de la concentration de la solution catalytique.

ITO et coll (3) notent aussi que c'est le couple $\text{Ti}(\text{OBu})_4 - \text{Al Et}_3$ qui donne un polymère de plus haute cristallinité. Différents mécanismes sont proposés pour la polymérisation de l'acétylène mais SHIRAKAWA et coll (4) ont montré que la polymérisation à basse température serait due à une ouverture cis de la triple liaison.



Lors de la polymérisation à température élevée, deux phénomènes pourraient avoir lieu: soit une ouverture trans de la double liaison, soit plutôt une ouverture cis suivie immédiatement d'une isomérisation.

L'objectif de notre travail est de synthétiser des films de polyacétylène, (dans sa configuration cis), dont il soit possible de prévoir l'épaisseur; autrement dit de trouver les conditions expérimentales permettant l'obtention de films cis d'épaisseur fixée à l'avance et ceci de façon reproductible.

I-2 DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

A - CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE

L'étude menée par IKEDA et TAMAKI (2) montre l'influence d'un certain nombre de complexes catalytiques à base de titane et d'aluminium sur la formation du benzène (produit secondaire de la réaction de polymérisation de l'acétylène) en milieu hydrocarboné.

Le couple $Ti(OBu)_4-AlEt_3$ se révèle être l'un de ceux qui donne le plus faible pourcentage de benzène; c'est un bon catalyseur pour la polymérisation de l'acétylène.

Un travail plus récent (5) sur d'autres couples catalytiques permet la comparaison des polymérisations effectuées avec chacun des systèmes $MoCl_5 - \phi_4 Sn$, $WCl_6 - \phi_4 Sn$, $Ti Bz_4$ et $Ti(OBu)_4 - AlEt_3$. Sauf dans le cas de $MoCl_5 - \phi_4 Sn$ où le polyacétylène est sous forme de poudre, il y a toujours formation d'un film, mais, dans les mêmes conditions expérimentales, il apparait que le couple $Ti(OBu)_4 - AlEt_3$ est le plus actif.

Le choix de ce couple étant basé sur des critères de sélectivité, et d'activité catalytique nous l'avons préféré à d'autres. De plus, formant un complexe soluble dans les solvants hydrocarbonés il permet l'obtention de films uniformes.

B - TEMPERATURE DE POLYMERISATION

Nous avons vu précédemment que la température de polymérisation agit sur le rapport cis/trans du polymère formé (4,6). On peut noter aussi que la viscosité de la solution catalytique augmente lors de l'abaissement de température de 25 à -78°C.

La configuration du polymère formé passe de 100% cis pour une température de polymérisation de -78°C à 100% trans pour une température de polymérisation de 150°C.

C - RAPPORT Al/Ti

Des études menées par DZHABIEV et coll (7) ont montré un changement de coloration de la solution catalytique qui, brune au départ, devient de plus en plus foncée au fur et à mesure que le rapport Al/Ti augmente. Cela est probablement lié à l'évolution des centres actifs dans le milieu. Cette évolution se traduit par une modification de structure dans les films formés : lorsque le rapport Al/Ti augmente, le pourcentage de configuration trans des chaînes carbonées diminue. Une étude cinétique (6) montre que la vitesse de polymérisation atteint un maximum pour la valeur Al/Ti = 4. Lorsque Al/Ti passe de 4 à 10, un raccourcissement des fibrilles est observé ainsi qu'une augmentation de leur diamètre. Pour des rapports inférieurs à 4 on observe la formation d'un film dont la nature des fibrilles n'est pas précisée. Toutefois si le rapport Al/Ti = 0.5 la polymérisation ne se produit pas à -78°C, mais lorsque le milieu est porté à température ambiante, la polymérisation ne s'effectue que si la solution est agitée en donnant une poudre noire de polyacétylène. La nature des complexes formés varie en fonction du rapport Al/Ti (8,9,10).

Pour le rapport 0.5 ces complexes ne sont pas actifs vis-à-vis de l'acétylène, à la température de -78°C . L'activation de ces complexes est obtenue par élévation de température.

L'analyse infrarouge du film de $(\text{CH})_x$ obtenu à -78°C montre que pour $\text{Al/Ti}=4$ la structure est 100% cis et lorsque Al/Ti décroît ce pourcentage diminue (6).

D - CONCENTRATION EN $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

Cette concentration doit être supérieure à la valeur limite de 3 mmol.l^{-1} pour la formation de films de polyacétylène. Les courbes cinétiques (6), pour différentes concentrations, montrent que la consommation de l'acétylène augmente avec la quantité de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ introduite au départ. La vitesse de polymérisation dépend du nombre de centres actifs présents. La consommation s'effectue en deux étapes : l'une au départ, rapide puis une seconde beaucoup plus lente. Pendant cette dernière étape la consommation est fonction de la densité du film qui augmente avec la concentration en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Ce phénomène est expliqué par un ralentissement de la diffusion de l'acétylène à travers le film.

E - TEMPS DE VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

Le mélange catalytique est obtenu par addition de solutions dans le toluène de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et de AlEt_3 . A la mise en contact des deux solutions on note l'apparition d'une coloration brune (7) accompagnée d'un dégagement gazeux et d'une élévation de la température du mélange (11,12,13), il y a alors formation de centres actifs dans le milieu.

Des polymérisations effectuées (6) pour des temps de vieillissement à température ambiante allant de 0 à 2 semaines donnent le même type de courbes de consommation du monomère en fonction du temps. Le calcul des vitesses à partir de la tangente à l'origine de chacune des courbes est réalisé et la courbe des vitesses en fonction du temps de vieillissement montre un maximum pour une heure. L'interprétation de ce résultat a conduit à la conclusion suivante : le nombre de centres actifs augmente avec le temps et l'activité catalytique est maximale après une heure de vieillissement. A temps de polymérisation égal la taille des fibrilles augmente avec le vieillissement.

F - PRESSIION DU MONOMERE

Pour un vieillissement de 60 mn du système catalytique, un rapport Al/Ti=4 avec une concentration de $Ti(OBu)_4$ fixée, une température de polymérisation de $-78^\circ C$, une augmentation de la vitesse de consommation de l'acétylène est observée avec l'accroissement de la pression de monomère. Ceci se répercute au niveau de l'épaisseur et de la densité du film obtenu qui augmentent avec la pression en monomère (6,14).

G - TEMPS DE POLYMERISATION

La consommation d'acétylène au cours de la première étape permet la formation d'une fraction importante de l'épaisseur finale du film. Au cours de l'étape lente qui suit, l'augmentation d'épaisseur est très ralentie, la diffusion de l'acétylène dans le film formé devenant alors trop faible pour que la polymérisation se poursuive. Donc l'épaisseur des films de polyacétylène augmente avec la durée de réaction, mais la polymérisation s'arrêtant au bout d'un certain temps les films atteignent une épaisseur limite qui dépend de la concentration en amorceur (6).

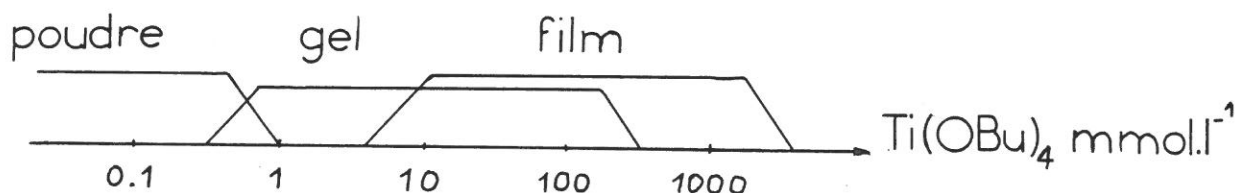
H- MORPHOLOGIE MACROSCOPIQUE

Elle dépend essentiellement de la concentration en amorceur. Pour de faibles concentrations en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ le polymère est obtenu sous forme de poudre noire.

Des concentrations élevées donnent naissance à un polymère sous forme de film dont l'épaisseur augmente lentement car la diffusion de l'acétylène est un facteur limitant de la polymérisation.

Pour des concentrations intermédiaires le polymère est obtenu sous forme de gel dont la densité varie entre 0.02 et 0.06 g.cm^{-3} .

Le schéma suivant illustre l'évolution de la morphologie macroscopique avec la concentration en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ pour un rapport $\text{Al/Ti}=4$.



Les mesures de densité basées sur les dimensions et la masse d'un film de polyacétylène donnent une valeur de 0.3 à 0.6 g.cm^{-3} alors que la technique de flottation donne une densité de 1.16 g.cm^{-3} (15).

La différence entre les valeurs de densité mesurées par les deux méthodes montre que le volume occupé par le polymère est du quart à la moitié du volume total du film. Dans le cas d'un gel cette proportion est beaucoup plus faible.

Il est à noter qu'un film peut être obtenu à partir d'un gel en soumettant celui-ci à une pression mécanique, la densité s'approche alors de la densité nominale 1.16 g.cm^{-3} . Il en est de même pour l'étirement d'un film, comme pour sa compression, qui entraîne une augmentation de la densité se traduisant par une diminution de l'espace vide contenu dans la masse du polymère.

I - CONCLUSION

Le choix du système $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ pour la polymérisation de l'acétylène est basé sur des critères de sélectivité et d'activité catalytiques. Sa solubilité dans les solvants hydrocarbonés permet l'obtention de films uniformes. Le système catalytique évolue au cours du temps, une valeur optimale du vieillissement a été déterminée. La température de polymérisation doit être fixée à -78°C pour l'obtention de films 100% cis. De la même façon la valeur optimale du rapport Al/Ti est de 4. L'obtention d'un film ayant une structure et des caractéristiques bien définies est donc possible dans des conditions expérimentales convenablement établies.

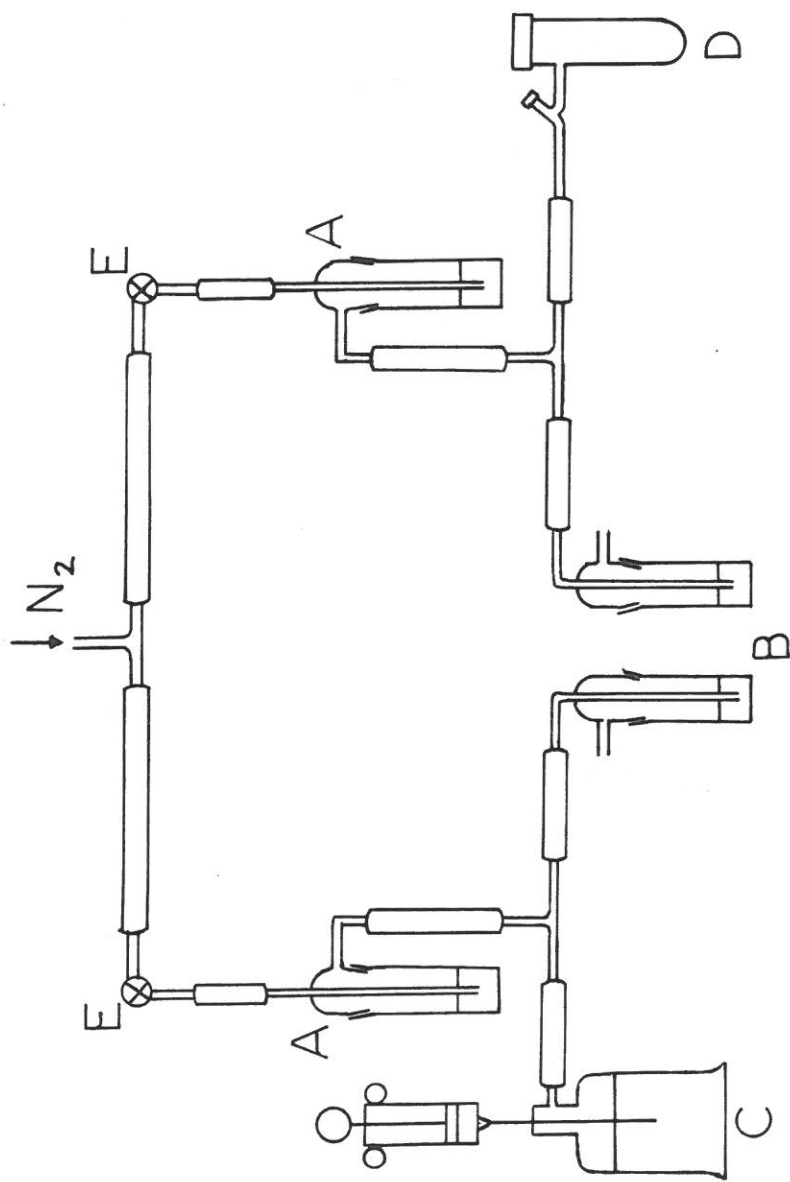
I-3 CARACTERISTIQUES DES PRODUITS - NECESSITES TECHNIQUES

A - AMORCEURS

- Tetrabutoxytitane

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ Merck 98% $M=340.36$ $d = 1.002$

Le tetrabutoxytitane n'impose pas de précautions particulières. On peut noter qu'il est possible de le purifier selon une méthode décrite par DRUY(16) mais dans ce travail il sera utilisé tel qu'il est fourni par le fabricant.



A,B:flacons laveurs C:prélèvement E:robinets
 D: tube récepteur

Fig. 1 : Dispositif de prélèvement sous gaz inerte.

- Triethylaluminium

Al-Et_3 Merck 96% M=114.17 d = 0.83

Le triethylaluminium est un produit dangereux, il réagit violemment au contact de l'eau et s'enflamme spontanément à l'air. Il est donc indispensable de le manipuler avec précaution et sous atmosphère inerte. Les prélèvements sont réalisés sous courant d'azote selon le procédé décrit dans une notice Merck (Fig. 1).

B- TOLUENE

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ M=92.14 d = 0.867 à 20°C)

Le toluène destiné à la fabrication des solutions catalytiques, mais aussi au lavage des films de $(\text{CH})_x$ et à la préparation de solutions dopantes, doit être exempt d'impuretés en particulier d'eau et d'air.

Il est donc nécessaire de le purifier, de le sécher et de le dégazer.

- Purification et séchage

Le toluène est d'abord traité plusieurs fois à l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'acide reste incolore, mais ce lavage ne doit pas excéder une heure pour éviter la sulfonation du groupement méthyle du toluène.

L'acide est ensuite éliminé par addition de soude N/2. Le toluène ayant atteint un pH basique, doit être lavé à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Les lavages successifs sont effectués dans une ampoule à décanter. Le toluène est alors séché sur chlorure de calcium (CaCl_2). On considère qu'il est sec lorsqu'il ne réagit plus instantanément sur un morceau de sodium.

La distillation peut alors être entreprise. Le toluène est versé dans un ballon dans lequel on ajoute quelques morceaux de sodium. La distillation est réalisée à 115°C sur une colonne adiabatique (hauteur : 1 mètre - remplissage : anneaux Raschig) munie d'une tête de reflux à commande automatique. Un dispositif de surveillance (Cybernet Brand) permet de contrôler à tout instant le

chauffage, l'eau de réfrigération, etc... ainsi que les temps de prélèvement et de reflux.

En général, on choisit des durées de 3 secondes pour le prélèvement et 30 à 40 secondes pour le reflux. Le distillat est recueilli sur hydrure de calcium (CaH_2) dans un ballon qui est fixé sur la rampe à vide. Afin d'éviter toute fuite au niveau du rodage celui-ci est cimenté à l'aide de "Pyseal" (Fisher Scientific Company).

- Dégazage

Le solvant est mis sous vide statique et par intermittence sous vide secondaire dynamique jusqu'au dégazage complet. Pour accélérer cette opération, on condense de temps en temps les vapeurs de toluène sur les parois de l'ampoule de garde au moyen d'azote liquide.

C - ACETYLENE

C_2H_2 qualité : N 25 (air liquide) dissous dans l'acétone.

Il convient d'être très prudent lors des manipulations de l'acétylène car un mélange $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2$ ou $\text{C}_2\text{H}_2\text{-air}$ peut exploser s'il est placé à proximité d'une flamme ou de toute autre source d'ignition.

Même en absence d'oxygène ou d'air l'acétylène gazeux sous pression peut se décomposer violemment ($\Delta H_f = 54.194$ Kcal/mole). Toutes les manipulations de l'acétylène doivent se faire avec les conditions de sécurité appropriées. Les différentes parties de la rampe à vide contenant l'acétylène doivent être reliées à un manomètre à mercure sans robinet. Ainsi, il est impossible d'atteindre des pressions supérieures à 1 atmosphère.

Pour cela, on maintient les deux pièges en U à -95°C (Toluène -azote liquide). Au passage du gaz l'acétone et l'eau sont solidifiés dans les pièges et l'acétylène ainsi purifié est utilisé immédiatement.

Cette purification semble à priori moins bonne car elle ne permet pas l'élimination des gaz incondensables à -95°C qui passent avec l'acétylène. Elle offre l'avantage d'avoir un débit constant d'acétylène et de pouvoir maintenir la pression à une valeur proche de la pression atmosphérique.

REMARQUE :

L'acétylène deutérié est utilisé directement sans purification
 C_2D_2 99% C.E.A.

- Purification chimique

Par passage dans plusieurs récipients contenant des produits chimiques divers, on élimine successivement l'acétone l'eau et l'oxygène.

Dans le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Montpellier la purification est réalisée par la séquence (Fig. 2)

- piège à -78°C (élimine acétone)
- bain de NaHSO_3 (élimine l'eau)
- anhydride phosphorique P_2O_5 (élimine l'eau)
- chlorure de calcium CaCl_2 (")
- tamis moléculaire 4 Å (élimine l'oxygène)

Par contre dans le laboratoire du professeur MAC-DIARMID (Université de Pennsylvannie - Philadelphie) le procédé chimique utilisé (Fig. 3) est le suivant (Ref. 17)

- 3 bains successifs de H_2SO_4 concentré (élimine acétone)
- " " de potasse KOH (neutralise les vapeurs d'acide)
- tamis moléculaire (élimine l'oxygène)
- anhydride phosphorique (élimine l'eau)

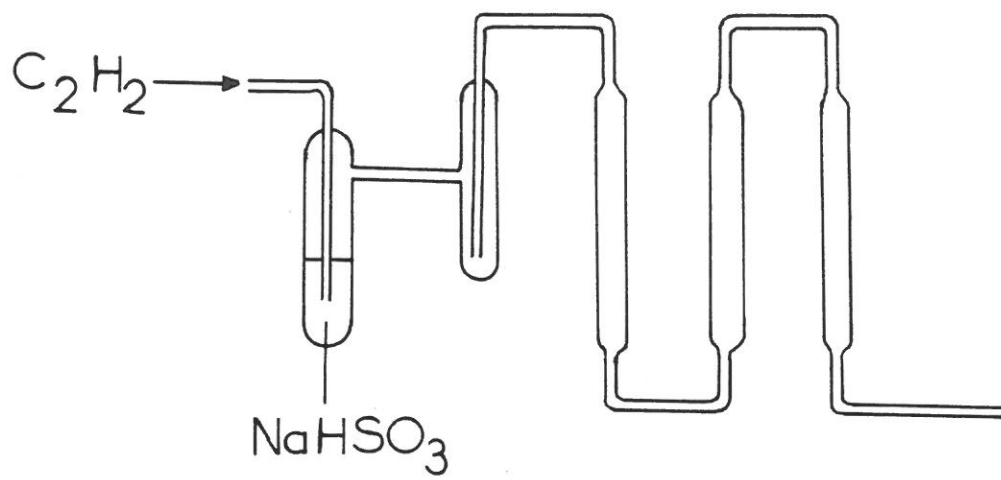


Fig.2 : Purification de l'acétylène par voie chimique (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire - Montpellier)

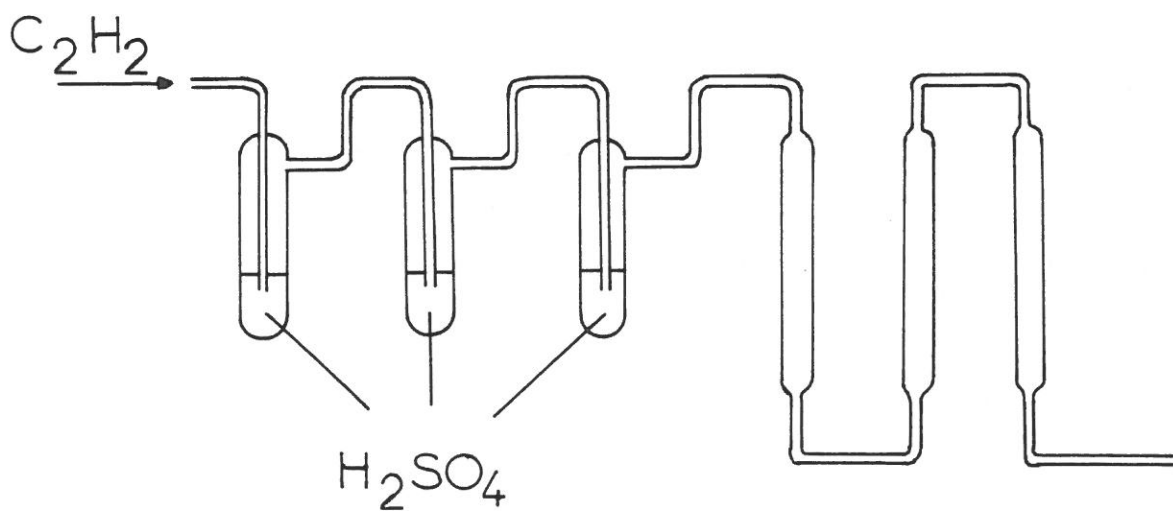


Fig.3 : Purification de l'acétylène par voie chimique (Laboratoire du Professeur MAC DIARMID - USA).

Le diamètre des tubes constituant les pièges doit être assez important par rapport à la quantité d'acétylène condensée pour empêcher la formation de bouchons de C_2H_2 solide lorsqu'on effectue des condensations à l'azote liquide. Deux types de méthodes de purification sont envisageables : soit par voie physique, soit par voie chimique. Dans ce travail la conception de la rampe a imposé la purification physique.

- Purification Physique

Cette méthode consiste à condenser l'acétylène dans le doigt froid d'un ballon-réservoir, préalablement mis sous vide et purgé à l'acétylène par immersion dans l'azote liquide. Lorsque l'acétylène est solide, les gaz incondensables sont éliminés par pompage. L'acétylène est ensuite réchauffé très lentement jusqu'à température ambiante et envoyé sur deux pièges en U maintenus respectivement à $-95^{\circ}C$ et $-195^{\circ}C$ à l'aide de bains froids (mélange toluène - azote liquide, azote liquide). L'acétylène va donc passer sur le premier piège, où l'acétone sera piégée, et se condenser dans le second. Tout ce qui est piégé à $-95^{\circ}C$ est ensuite réchauffé lentement et éliminé par pompage, ainsi que les gaz incondensables à $-195^{\circ}C$. Le piège contenant l'acétylène solide est ramené lentement à température ambiante, le doigt froid du ballon-réservoir porté à $-195^{\circ}C$ et le bain toluène-azote liquide remplacé sur le piège en U. L'opération est ainsi renouvelée en sens inverse, l'acétylène purifié étant récupéré dans le ballon réservoir. Ces opérations peuvent être répétées plusieurs fois pour augmenter la pureté de l'acétylène obtenu. Cette méthode (16) permet de disposer d'un volume défini d'acétylène à une pression inférieure à la pression atmosphérique. Dans le cas où l'on désire travailler à pression constante, il est nécessaire de purifier l'acétylène "en continu".

Il est difficile à priori de savoir quelle est la meilleure méthode de purification de l'acétylène. Pour apporter une réponse il faudrait faire une analyse du gaz purifié par chacune des méthodes citées.

L'avantage de la purification par voie chimique est qu'elle permet à la fois un travail à pression constante et avec un volume défini d'acétylène.

D - POLYACETYLENE

Le polyacétylène $(CH)_x$ est sensible à l'oxygène de l'air, il est donc nécessaire de le manipuler sous atmosphère inerte. Sa synthèse est effectuée sous vide à l'aide de produits dégazés. Le $(CH)_x$ sera toujours manipulé sous atmosphère d'azote U dans un sac à gants (ou glove bag), conservé sous vide, à l'abri de la lumière et placé à $-40^{\circ}C$ pour limiter l'isomérisation.

E - CONCLUSION

Pour réaliser la polymérisation de l'acétylène et la purification du monomère par voie physique, il est nécessaire de disposer d'une rampe à vide appropriée (Rappelons l'importance des manomètres à mercure en cas de surpression accidentelle d'acétylène).

La préparation des solutions catalytiques nécessite l'utilisation d'un dispositif de prélèvement sous azote pour éviter la désactivation du mélange catalytique par l'oxygène de l'air.

I-4 APPAREILLAGE

A- DISPOSITIF POUR PRELEVEMENT SOUS GAZ INERTE

Ce dispositif (Fig. 1) fonctionne sous courant d'azote U. Un bulle à bulle d'azote est réalisé dans les flacons laveurs contenant de l'huile de paraffine. Le dégagement d'azote en B permet de s'assurer qu'il y a surpression de gaz inerte en C et D. Le flacon de toluène ou de catalyseur est fixé d'un coté (C) et le récipient destiné à recevoir la solution, de l'autre côté (D). Les prélèvements sont effectués à l'aide de seringues étanches sous atmosphère d'azote.

B - RAMPE A VIDE

Une rampe à vide a été construite au laboratoire pour la synthèse de $(CH)_x$. Elle est la reproduction d'une rampe à vide existant dans le laboratoire du Pr. MAC DIARMID (USA).

Elle comprend essentiellement deux parties :

- système de pompage
- rampe à vide proprement dite.

- Système de pompage (Fig. 4)

Il est constitué d'une pompe primaire directement reliée à un ballon de garde dont le rôle est de protéger la rampe en cas de retour d'huile de la pompe. A la suite est placée une pompe à diffusion de mercure qui est utilisée pour réaliser le vide secondaire.

Après les pompes sont placés deux pièges que l'on immerge dans l'azote liquide. Leur rôle est double: protection de la rampe des vapeurs de mercure de la pompe à diffusion et protection de la pompe primaire des vapeurs de solvants provenant de la rampe.

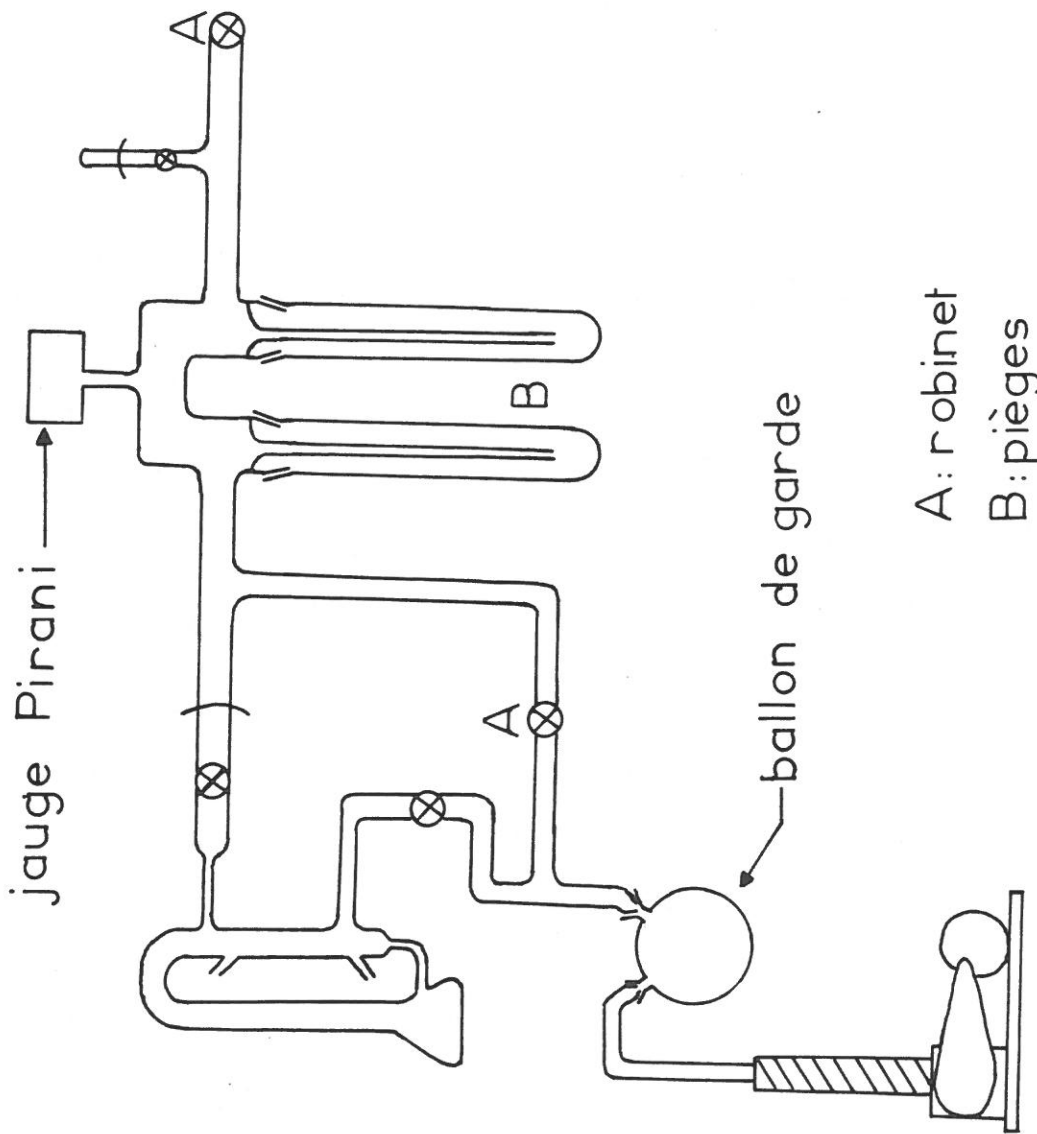
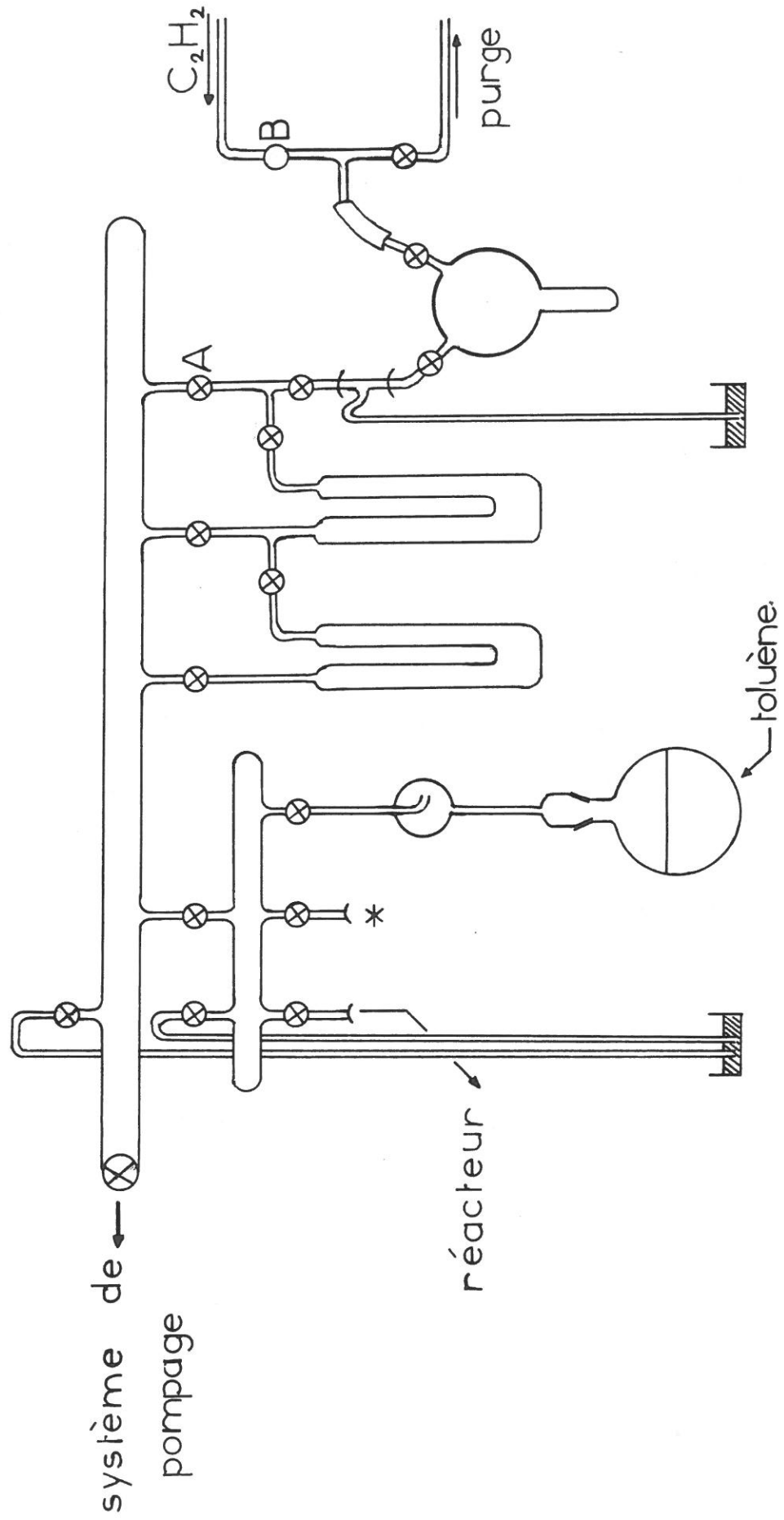


Fig. 4 : Schéma du système de pompage



B: vanne à aiguille

Fig. 5 : Schéma de la rampe à vide

Une prise d'air est placée aussitôt après les pièges pour permettre leur démontage sans faire d'entrée d'air sur toute la rampe.

- Rampe à vide

On peut différencier deux parties : une partie (à droite sur la figure 5) comprend le système de purification de l'acétylène avec les deux pièges en U et le ballon réservoir de C_2H_2 . Un manomètre à mercure permet le contrôle de la pression d'acétylène et sert de soupape de sécurité en cas de surpression (lors de la vaporisation de l'acétylène solide par exemple) .

L'acétylène est amené de la bouteille sur la rampe par une canalisation en inox sur laquelle est placée une vanne de réglage à aiguille (le cuivre n'est pas utilisé car il forme des acétylures qui peuvent exploser spontanément).

On peut donc réaliser le vide jusqu'au détendeur de la bouteille et introduire l'acétylène à des débits très faibles.

L'autre partie (Fig. 5) est formée d'un collecteur (ou manifold) qui offre trois accès : l'un est utilisé en permanence pour le stockage du toluène distillé et dégazé.

Le second sert à la fixation du ballon-réservoir d'acétylène lors des synthèses ; le déplacement du ballon ayant pour but de rapprocher le réservoir d'acétylène du réacteur de manière à éviter les chutes de pression d'acétylène causées par l'importance du volume mort.

Enfin le troisième accès est employé pour le branchement du réacteur de polymérisation.

Plusieurs manomètres placés sur la rampe permettent un contrôle des pressions d'acétylène et du vide. Une jauge Pirani est utilisée pour le contrôle du vide secondaire.

- Remarques sur la qualité du vide réalisé

Nous avons vu que le système de pompage est constitué d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion de mercure qui permet d'obtenir un vide secondaire.

Il faut néanmoins noter que la rampe à vide contient un certain nombre de robinets et de canalisations de faible diamètre ce qui ne facilite pas la réalisation d'un bon vide secondaire.

Le jauge Pirani, par sa position, donne une indication du vide au niveau de grosses canalisations.

Le vide ainsi mesuré est d'au moins 10^{-4} mbar (ou $7.6 \cdot 10^{-5}$ mmHg) la jauge n'étant pas graduée au-delà de cette valeur.

Toutefois, il n'est pas possible d'affirmer que le vide réalisé dans le réacteur est de 10^{-4} mbar au moins, car il faut tenir compte des pertes de charge dues aux robinets et aux canalisations de faible diamètre. Aussi, lorsqu'il sera question de vide secondaire dans la suite du texte cela signifiera que ce vide est obtenu par utilisation de la pompe à diffusion de mercure.

C- REACTEUR

Le réacteur en verre dans lequel est effectuée la polymérisation est essentiellement composé de deux parties :

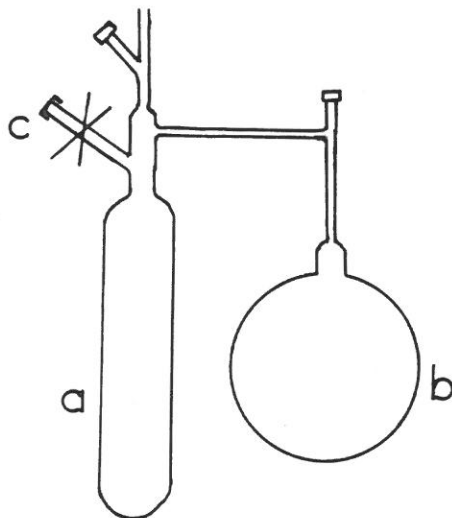
- un récipient cylindrique qui est le réacteur proprement dit (a) muni d'un tube latéral (c) obturé par un bouchon à jupe rabattable en silicone.

L'injection successive des deux solutions de catalyseur dans le réacteur est réalisée à travers ce bouchon à l'aide d'une seringue.

La partie (c) est alors scellée pour éviter les fuites

- un ballon (b) qui permet de recueillir le solvant sali après lavage du film de $(CH)_x$.

On notera que pour éviter une trop grande consommation de solvant lors des lavages successifs du film, il suffit de le distiller par cryopompage pour le recycler.



L'ensemble est branché sur le collecteur de la rampe par l'intermédiaire d'un tuyau à vide qui assure une plus grande flexibilité lors des manipulations du réacteur.

I-5 SYNTHÈSE : MODE OPERATOIRE

A - PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Le toluène nécessaire est prélevé sur la rampe à vide par pompage cryogénique dans un récipient muni d'un robinet. Pour chacune des solutions de $Ti(OBu)_4$ et $Al Et_3$ dans le toluène, les prélèvements du solvant et du catalyseur pur sont réalisés

à l'aide de seringues sous atmosphère d'azote selon le procédé décrit précédemment.

Les récipients destinés à la préparation des deux solutions sont pesés, vides, après introduction de chacun des composants de la solution et après le prélèvement de la quantité injectée dans le réacteur. Ceci permet un calcul relativement précis (développé en annexe) des concentrations et du rapport Al/Ti effectivement réalisés.

B - DEROULEMENT DE LA POLYMERISATION

Le réacteur ayant été préalablement soumis à un vide secondaire est isolé de la rampe.

Une quantité connue de solution de $Ti(OBu)_4$ prélevée sous azote à l'aide d'une seringue est injectée dans le réacteur, puis dégazée.

L'injection de la solution de $AlEt_3$ est faite de la même manière. Lors du mélange, il y a élévation de température et apparition d'une coloration brune.

La solution catalytique est dégazée pour éliminer les gaz produits par l'interaction des deux amorceurs.

On scelle ensuite la partie (c) du réacteur.

Après un certain temps de vieillissement du système catalytique à température ambiante, le réacteur (partie a) est plongé dans un bain à $-78^\circ C$ * préparé à l'aide d'un mélange carboglace-méthanol. Le dégazage est poursuivi à cette température et le temps de vieillissement total est fixé à 60mn. La solution catalytique devenue visqueuse est répartie sur les parois du réacteur qui est replacé dans le bain froid.

Aussitôt le robinet d'admission d'acétylène est ouvert et le film de polyacétylène se forme instantanément à la surface du catalyseur.

* le bain froid à $-78^\circ C$ peut tout aussi bien être obtenu à partir d'un mélange méthanol-azote liquide, mais cela impose un contrôle plus fréquent de la température, car ce mélange n'est pas un point fixe.

La polymérisation est poursuivie pendant un temps préalablement défini. Lorsque le temps est écoulé l'arrivée d'acétylène est interrompue et le vide réalisé jusque dans le réacteur pour éliminer l'acétylène restant sous forme de monomère.

A ce moment-là, débute l'opération de lavage. Une quantité de toluène (20ml environ) stocké sur la rampe est transférée dans le réacteur par pompage cryogénique. Le film est lavé, et le toluène chargé de résidus catalytiques est versé dans le ballon prévu à cet effet (partie b du réacteur), puis distillé par cryopompage du ballon vers le réacteur. L'opération est ainsi répétée jusqu'à ce que le toluène de lavage reste parfaitement incolore au contact du $(CH)_x$. L'opération de lavage s'effectue à la température la plus basse possible ($-78^{\circ}C \leq T \leq 0^{\circ}C$) de manière à limiter l'isomérisation cis-trans. Le ballon de lavage est alors séparé du réacteur qui est scellé sous vide secondaire dynamique puis placé au froid ($-40^{\circ}C$) et à l'abri de la lumière pour sa conservation.

Pour des raisons de facilité de manipulation du film ce dernier n'est pas complètement séché.

La synthèse du polyacétylène deutérié est réalisée exactement de la même manière, C_2H_2 étant remplacé par C_2D_2 (99%).

C - RECUPERATION DU POLYMERE

Le réacteur contenant le film stocké à basse température est ouvert sous atmosphère d'azote U dans un sac à gants; le film de polyacétylène en est retiré puis découpé en échantillons qui sont eux-mêmes scellés sous vide dynamique et stockés dans les mêmes conditions ($-40^{\circ}C$ à l'abri de la lumière) jusqu'à utilisation.

REMARQUE : Les films de polymère obtenus dans ce travail, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 100 μ , ont été synthétisés par répartition du catalyseur sur les parois verticales du réacteur. Cette façon d'opérer conduit toujours à un écoulement de la solution catalytique. La quantité d'amorceur disponible en un point donné de la paroi est diminuée et de ce fait l'épaisseur du film est limitée.

Pour l'obtention de films épais, un moyen de pallier à cet inconvénient est de former le film sur la surface immobile de la solution catalytique. L'écoulement est ainsi supprimé mais la quantité de catalyseur nécessaire à la formation d'un film de même surface est beaucoup plus importante. Le problème de lavage devient alors fastidieux car, comme nous l'avons vu précédemment une forte épaisseur correspond à une faible densité; il sera très long d'éliminer tout le catalyseur emprisonné entre les fibres du polymère.

I-6 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Rappelons l'objectif de ce travail qui est la recherche de conditions opératoires nécessaires à l'obtention de films de polyacétyle cis à caractéristiques bien définies, en particulier d'épaisseur convenant bien au laminage et aux études spectroscopiques.

A - CONDITIONS OPERATOIRES COMMUNES

Comme nous l'avons vu, la formation de films cis impose une température de polymérisation et un rapport Al/Ti. De plus, il n'est pas utile de s'éloigner du maximum d'activité de la solution catalytique. C'est pourquoi toutes les synthèses ont été réalisées à la température de -78°C , avec une durée de

vieillissement comprise entre 50 et 60mn et un rapport Al/Ti maintenu aux environs de 4.

Lors des premières polymérisations, il nous avait paru judicieux, pour éviter de fréquentes manipulations du triethylaluminium, de préparer une quantité suffisante de chacune des solutions catalytiques pour réaliser plusieurs polymérisations. Cette expérience a prouvé l'instabilité de ces solutions: après quelques jours de conservation sous atmosphère d'azote nous avons noté une apparition de cristaux à la surface de la solution de triethylaluminium. De plus, les synthèses successives effectuées à l'aide de ces solutions ont montré une diminution de l'activité catalytique: lors du mélange, il n'y a plus de dégagement de chaleur et la vitesse de polymérisation est diminuée.

Les solutions catalytiques utilisées par la suite seront toujours fraîchement préparées (le jour même de la synthèse).

Deux types de polymérisation ont été effectués: à volume défini ou à pression constante de monomère.

La première consiste à travailler avec un ballon d'acétylène rempli à la pression P , la valeur maximale de P étant de 10 mm Hg inférieure à la pression atmosphérique. Le volume mort séparant le ballon réservoir de C_2H_2 du réacteur entraîne une chute de pression d'environ 100 mmHg. Compte tenu du fait que l'addition du volume du réacteur fait encore diminuer la pression d'environ 100 mmHg, cette méthode permet seulement de travailler avec une pression ne dépassant pas 550 mmHg.

Pendant le déroulement de la polymérisation on peut suivre la consommation de l'acétylène par simple lecture de la pression sur le manomètre (Fig.6).

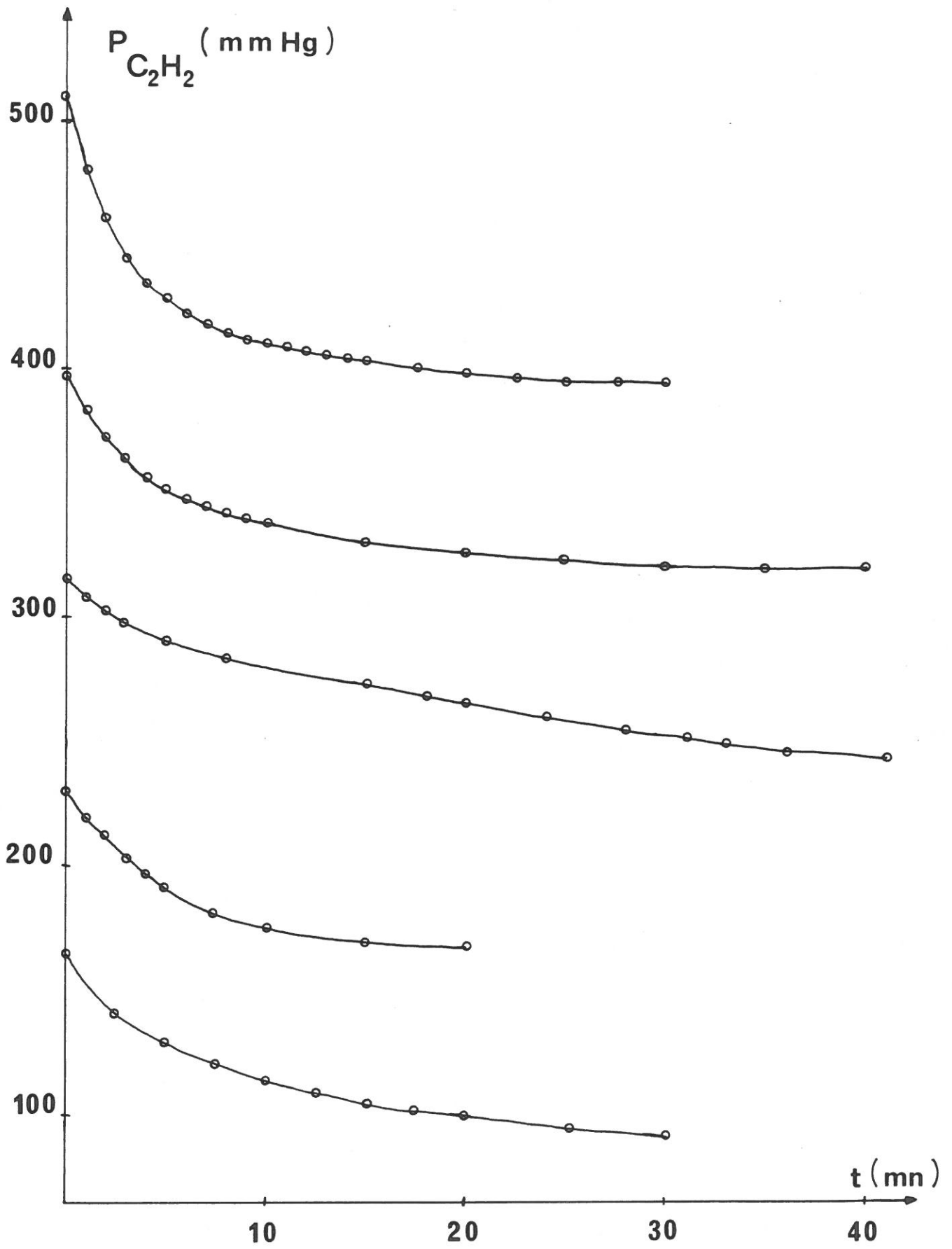


Fig.6 : Consommation de l'acétylène : Evolution de la pression de monomère en fonction du temps.

La méthode à pression constante avec purification de l'acétylène en continu permet de travailler avec des pressions d'acétylène voisines de la pression atmosphérique. Mais dans ce type de manipulations la consommation de l'acétylène en fonction du temps ne peut être suivie par lecture directe.

Il s'agit de voir maintenant comment évoluent les caractéristiques des films formés en fonction des conditions expérimentales.

B - INFLUENCE DE LA PRESSION D'ACETYLENE

Pour des conditions de température, rapport Al/Ti , concentrations, durées de vieillissement et de polymérisation identiques, l'augmentation de la pression conduit à une augmentation de l'épaisseur et de la densité.

$P_{C_2H_2}$ (mmHg)	314	395	513	700
$e(\mu)$	18	25	51	65
d	0.42	0.62	0.64	0.66

Conditions : $[Ti] = 0.3 \text{ mol.l}^{-1}$

Al/Ti= 4

T = -78°C

- temps de vieillissement : 60mn

- temps de polymérisation : 40 mn

C- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMORCEUR

Des polymérisations réalisées, pour différentes concentrations, montrent une augmentation de la densité avec la concentration en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (mol. l ⁻¹)	0.02	0.05	0.1	0.15	0.30
d	0.20	0.32	0.56	0.50	0.66

Conditions: $\text{Pc}_2\text{H}_2 = 700$ mm Hg

T = - 78°C

Al/Ti = 4

Temps de vieillissement : 60 mn

Temps de réaction : 40mn

La quantité d'amorceur introduite initialement a donc une influence sensible sur la proportion d'espace interfibrillaire dans le polymère.

D- INFLUENCE DU TEMPS DE POLYMERISATION

Pour des conditions identiques de synthèse, l'accroissement du temps de polymérisation se traduit par une variation de l'épaisseur du film obtenu. Lors de l'admission de l'acétylène, le polymère se forme instantanément et son épaisseur devient très rapidement proche de l'épaisseur finale. Dans une deuxième étape l'épaisseur n'augmente plus que très lentement avec le temps.

temps de polymérisation (mn)	3	5	10	15	30	40	40 ^(*)
e(μ)	30	40	50	65	65	60	80
d	-	-	0.35	0.40	0.35	0.35	0.35

Conditions opératoires : [Ti] = 0.15 mol.l⁻¹
 Al/Ti = 4
 T = - 78°C

Temps de vieillissement : 60mn

Pc₂H₂ = 510 mmHg

(*) valeur concernant une polymérisation de C₂D₂ avec Pc₂D₂ = 510 mmHg

Pour les temps de polymérisation de 3 et 5mn, les films obtenus ont tendance, lors de l'évaporation du solvant après lavage, à se ratatiner.

Pour cette raison les valeurs d'épaisseur mesurées ont pu être surestimées. On sait que la densité du film formé diminue lorsqu'on passe de la face supérieure (au contact du monomère) à la face inférieure (au contact de la solution catalytique). On peut supposer que ce gradient de densité (lié à la diffusion du monomère) très fort au début de la polymérisation, diminue au cours du temps.

Par conséquent pour des durées de polymérisation faibles, les propriétés des deux faces du film sont très différentes, ce qui expliquerait le retrécissement observé lors du séchage.

E - REPRODUCTIBILITE D'UNE POLYMERISATION

Plusieurs synthèses ont été réalisées afin de vérifier si dans les mêmes conditions opératoires on obtenait des films identiques. On s'aperçoit tout d'abord qu'il est difficile, à l'aide de seringues, de prélever de façon reproductible des volumes de solvant ou d'amorceur pour la préparation et pour l'injection des solutions de catalyseur. Il s'en suit des variations de concentration et du rapport Al/Ti. Le contrôle de ces prélèvements s'effectue par pesées successives et permet de connaître avec plus de précision les concentrations et le rapport Al/Ti effectivement utilisés. Malgré cela, les variations d'épaisseur et de densité pour des conditions opératoires voisines ne sont pas si considérables.

[Al]	1.24	1.01	1.11	1.12
[Ti]	0.29	0.33	0.36	0.35
Al/Ti	4.20	3.05	3.05	3.14
$e(\mu)$	33	30	35	20
$d(\text{g.cm}^{-3})$	0.8	0.7	0.75	0.6

Conditions opératoires : temps de vieillissement : 60mn
 temps de polymérisation : 40mn
 T = -78°C

Les courbes de consommation tracées lors de plusieurs synthèses effectuées dans les mêmes conditions sont présentées sur la figure 7.

Conditions opératoires : $[Ti] = 0.15 \text{ mol.l}^{-1}$

$T = -78^{\circ}\text{C}$

$Al/Ti = 4$

Pression initiale de $C_2H_2 = 510 \text{ mmHg}$

temps de vieillissement : 60mn

temps de polymérisation variables

On note que pour des polymérisations réalisées dans des réacteurs de même volume la pression de départ est identique. Dans tous les cas le ballon réservoir d'acétylène a préalablement été rempli à 720 mmHg, mais la polymérisation ne débute qu'à 510mmHg à cause des pertes de pression dues au volume mort.

La consommation de l'acétylène lors de la polymérisation varie en fonction du temps de façon assez reproductible.

REMARQUE : Toutefois il faut noter qu'une polymérisation réalisée dans les mêmes conditions, mais sur deux rampes à vide différentes, ne donne pas des films aux caractéristiques identiques. On constate en particulier des différences d'épaisseur et de densité.

Ces variations peuvent être attribuées soit à d'éventuelles différences de pureté du solvant ou du monomère (les mêmes flacons de catalyseur ayant été utilisés dans les deux cas), soit à la qualité du vide établi dans chacune des rampes.

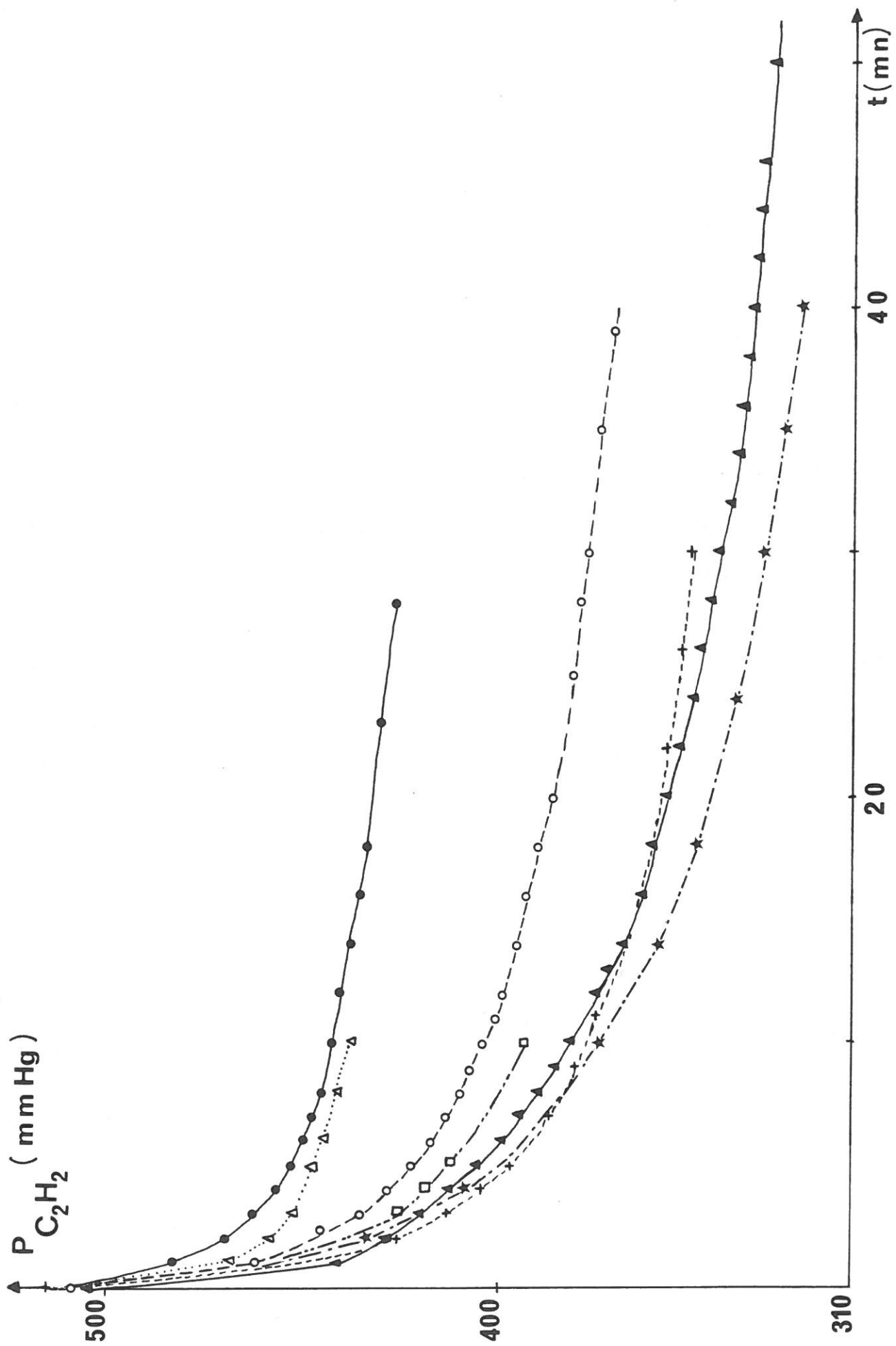


Fig. 7 : Consommation de l'acétylène - Test de reproductibilité.

F - ANALYSE QUANTITATIVE DES RESIDUS CATALYTIQUES

Pour s'assurer de l'efficacité du lavage des films au toluène nous avons fait effectuer un dosage des résidus catalytiques. Ce dosage a été réalisé sur un film d'épaisseur 50μ , de densité 0.64 g.cm^{-3} synthétisé avec $[\text{Ti}] = 0.34 \text{ mol.l}^{-1}$ et $\text{Al/Ti} = 4.05$.

Au vu des résultats (a) nous n'avons pas jugé utile d'augmenter la durée du lavage.

Par contre ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par ALDISSI (6).

	(a)	(b)
% Al en poids	0.48	0.20
% Ti en poids	0.26	0.03

(a) : dosage effectué par le service central d'analyses du C.N.R.S.

(b) : dosage effectué par microsonde de Castaing.

Il faut noter que les résultats (b) où la durée du lavage n'est pas précisée proviennent de mesures réalisées par microsonde de Castaing. Cette méthode a pour principe l'analyse d'un rayonnement secondaire produit par un matériau sous l'impact d'un faisceau électronique. L'analyse quantitative est faite par comparaison des émissions respectives de l'échantillon et d'un témoin pur (plaque métallique polie). Dans le cas du $(\text{CH})_x$ la valeur mesurée est une sous-estimation des concentrations car, le polyacétylène étant plus "mou" que le métal, il se produit des pertes plus importantes sur l'échantillon que sur la référence.

CONCLUSION

Le but recherché est donc atteint; la synthèse du polyacétylène dans des conditions opératoires déterminées conduit à l'obtention de films aux caractéristiques reproductibles. Les sens de variation des grandeurs spécifiques des films en fonction des différents paramètres (C_2H_2 , température Al/Ti..) sont conformes aux résultats donnés dans la littérature.

Les films synthétisés et étudiés dans le cadre de ce travail ont une épaisseur comprise entre 10 et 100 μ , des films plus épais ne convenant pas pour des études spectroscopiques par exemple. Il reste donc à mettre au point de la même façon la synthèse de films très fins ($e < 10\mu$) et de films d'épaisseur supérieure à 100 μ . D'autres problèmes surviendront alors tels que la fragilité pour les films fins...

CHAPITRE II

RESULTATS PHYSIQUES

II-A. PROPRIETES MECANIQUES ET CARACTERISATION QUALITATIVE DE L'ANISOTROPIE

II-A-1. ETIREMENT

a) Technique d'étirement

Le polyacétylène synthétisé sous forme de film est un matériau fibrillaire dans lequel les fibrilles ne possèdent aucune orientation privilégiée. Le $(CH)_x$ dopé présente une conductivité, variable selon le dopant, qu'il semble possible d'améliorer en favorisant l'alignement des fibrilles dans une direction donnée (18,19,20,21).

C'est pourquoi cette étude d'orientation du polyacétylène a été entreprise. Des tentatives d'alignement des fibres ont déjà été réalisées par étirement par traction (15). L'étirement modifie les dimensions du film et augmente sa densité. Il s'agit d'une déformation plastique et non élastique. Par cette méthode on peut allonger de 300% un polymère entièrement cis en combinant un traitement thermique au traitement mécanique (22). Par contre il n'est pas possible d'allonger un film de $(CH)_x$ à fort pourcentage de trans. La mise en contact de l'échantillon avec l'oxygène altère rapidement ses propriétés mécaniques. Le taux d'allongement est d'autant plus faible que le contact avec l'oxygène est important (14).

Dans ce travail l'étirement des films est réalisé par la technique de laminage (23), qui a l'avantage de conserver au matériau traité une grande homogénéité sur toute sa surface.

Le traitement de laminage provoque un allongement de l'échantillon dans le sens de passage entre les rouleaux ,qui est bien entendu accompagné d'une diminution de l'épaisseur du film.

Les allongements maxima obtenus de cette façon sont tels que $l/l_0 \sim 3$ où l_0 et l sont les longueurs respectives de l'échantillon avant et après étirement.

b) Influence de l'oxygène

Un échantillon de $(CH)_x$ exposé à l'air pendant une période trop importante ne supporte plus l'opération de laminage: il casse mais ne s'étire pas.

Il faut noter que dans le cas de l'étirement par traction une durée d'exposition à l'air de l'ordre d'une minute est suffisante pour modifier l'allongement (16) alors que dans le cas du laminage la durée limite est beaucoup plus importante. Même après quelques heures à l'air l'allongement n'est que peu modifié (fig. 8).

La faible valeur de l/l_0 est due au vieillissement préalable des échantillons.

La méthode de laminage présente une sensibilité à l'oxygène beaucoup plus faible que la méthode d'étirement par traction.

c) Influence du vieillissement de l'échantillon

Il semble que le $(CH)_x$ fraîchement synthétisé atteigne par laminage une valeur maximale de l'allongement. La même opération de laminage sur un échantillon préalablement vieilli sous vide, au froid et à l'abri de la lumière donne une valeur de l'allongement l/l_0 plus faible. La diminution observée est assez rapide dans les jours qui suivent la synthèse et devient plus lente ensuite. Environ 10 à 15 jours après la synthèse, il y a stabilisation de la valeur l/l_0 (Fig. 9).

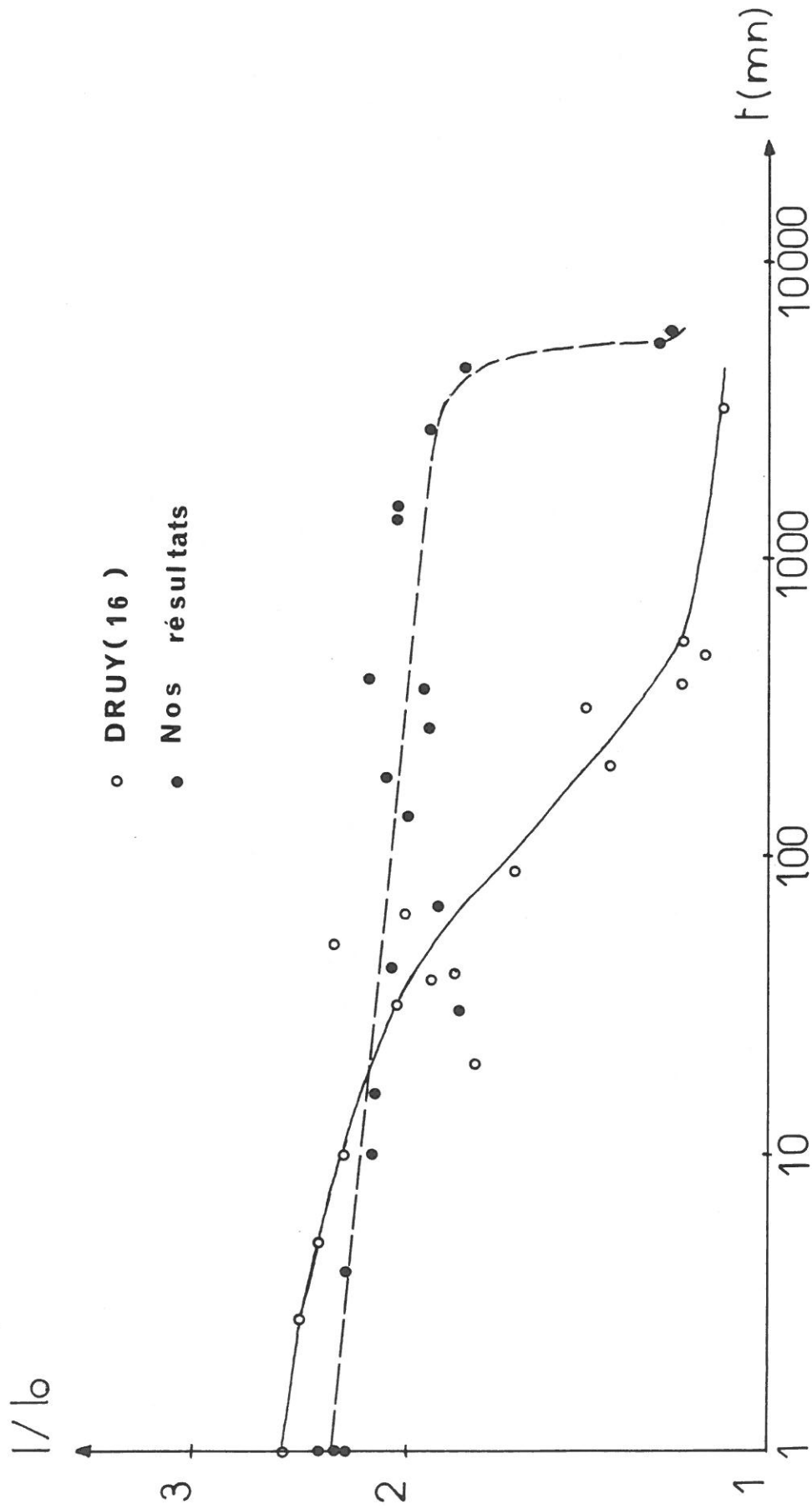


Fig.8 : Evolution de l'allongement maximal l/l_0 en fonction du temps d'exposition à l'oxygène.

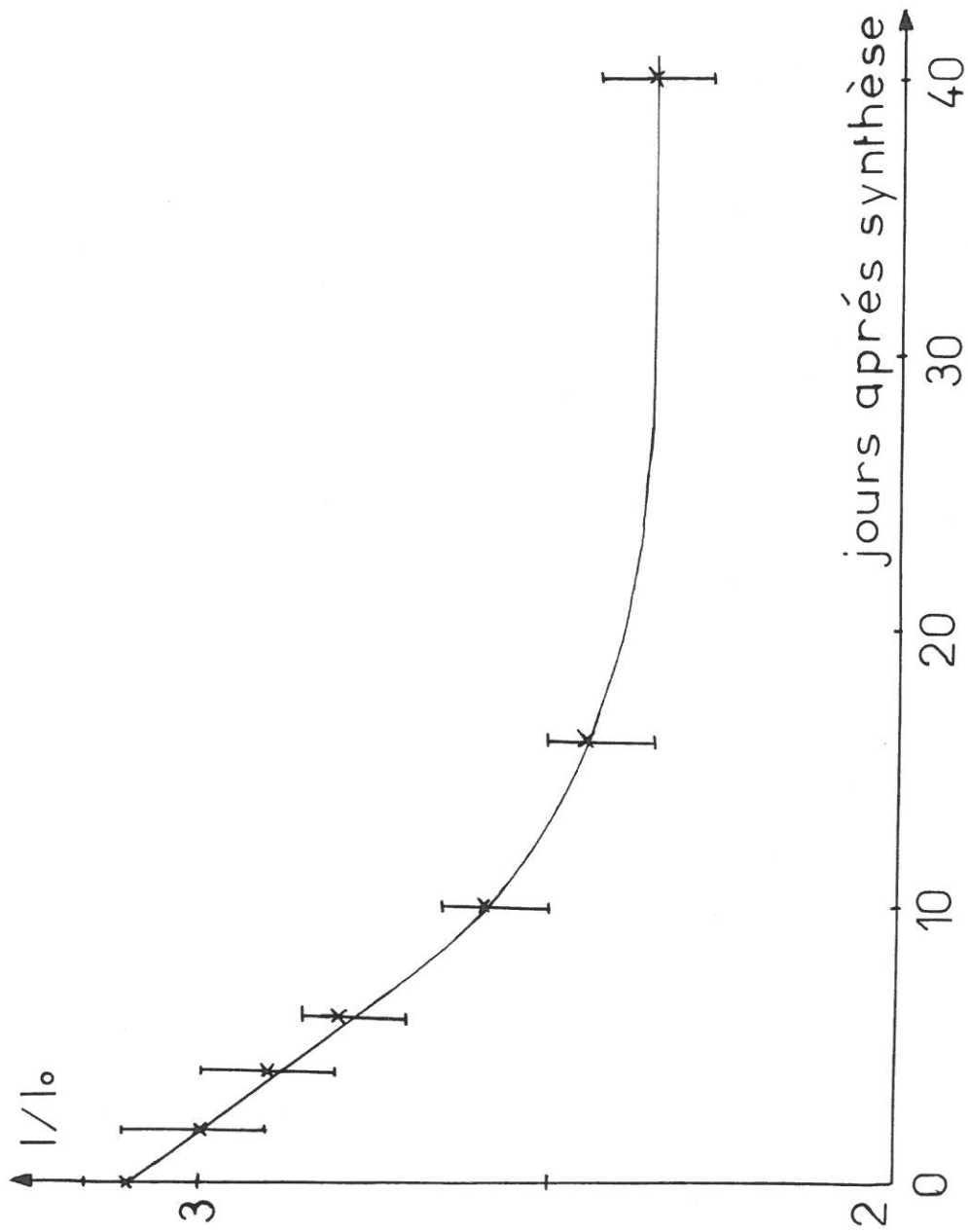


Fig. 9 : Evolution de l'allongement maximal l/l_0 en fonction du vieillissement de l'échantillon.

Un échantillon de $(CH)_x$ cis s'allonge plus s'il est laminé le jour même de la synthèse que s'il est laminé quelques jours plus tard après une conservation sous vide au froid et en absence de lumière.

Du fait de la conservation sous vide de l'échantillon ce phénomène ne peut être expliqué par une oxydation.

D'autre part la manipulation des échantillons se fait toujours sous atmosphère d'azote U.

Il semble plutôt que le $(CH)_x$, malgré les précautions prises quant à sa conservation et sa manipulation, subisse un vieillissement qui pourrait se traduire par une réticulation interchaines; ceci expliquerait la difficulté de mouvement des chaînes les unes par rapport aux autres, donc l'aptitude à l'orientation serait diminuée. Il semblerait aussi que ce taux de réticulation atteigne au bout de 10 jours une valeur maximale qui ne pourrait être dépassée dans ces conditions. Il convient donc de laminier le $(CH)_x$ le plus rapidement possible après la synthèse de façon à obtenir un allongement optimal.

Les résultats donnés jusqu'à présent concernent le cis $(CH)_x$ synthétisé à $-78^\circ C$. L'hypothèse de l'isomérisation cis-trans n'a pas été émise dans l'explication précédente pour la raison suivante.

Le laminage d'un film $(CH)_x$ trans obtenu par isomérisation thermique à $145^\circ C$ peut être effectué de la même façon et l'allongement maximal obtenu dans ce cas est aussi $l/l_0 \sim 3$ contrairement à l'allongement par traction qui donne un rapport $l/l_0 \sim 1$ (Fig. 9).

Le laminage d'échantillons de cis $(CH)_x$ faiblement dopés à aussi été réalisé. Dans tous les cas on obtient $l/l_0 \sim 3$.

Les résultats obtenus avec $(CD)_x$ cis sont identiques à ceux du $(CH)_x$ cis.

L'allongement atteint par laminage est le même dans le cas de cis $(CH)_x$, cis $(CD)_x$, trans $(CH)_x$ et cis $(CH)_x$ faiblement dopé. Il reste à savoir si à des allongements identiques correspond un même taux d'orientation.

Le laminage conduit aussi à des variations de l'épaisseur et de la densité de l'échantillon considéré.

De façon générale la densité d'un échantillon laminé tend vers la densité nominale du $(CH)_x$ ($d=1.16 \text{ g.cm}^{-3}$). En moyenne la variation de densité observée est $d/d_0 \sim 2-3$, d_0 et d étant respectivement les densités avant et après laminage (Fig.10).

La valeur du rapport d/d_0 dépend de la densité initiale du polymère. En effet, plus la valeur de d_0 est faible, plus il est facile de comprimer l'échantillon en diminuant l'espace vide qu'il contient. De même on observe une diminution d'épaisseur après laminage. Le rapport e_0/e calculé à partir des valeurs mesurées avant et après laminage varie de 3 à 6 dans le cas du $(CH)_x$. Il peut même atteindre la valeur 10.

Ce rapport semble dépendre de la valeur e_0 de l'épaisseur avant laminage. La valeur minimale d'épaisseur atteinte, 5μ , est une fonction de l'appareillage utilisé. Après laminage la valeur de l'épaisseur e est comprise entre 5 et 25μ quelle que soit la valeur de l'épaisseur initiale.

Dans ces conditions il apparait que le traitement de laminage d'un film fin ne peut être réalisé sans modification préalable du système expérimental.

Pour des raisons de commodité les échantillons fins ne seront pas utilisés (problème expérimental, difficulté de manipulation). Les films de polyacétylène qui sont choisis pour cette étude présentent les caractéristiques suivantes :

$$e \geq 30-40 \mu$$

$$d = 0.3 \text{ à } 0.6 \text{ g.cm}^{-3}$$

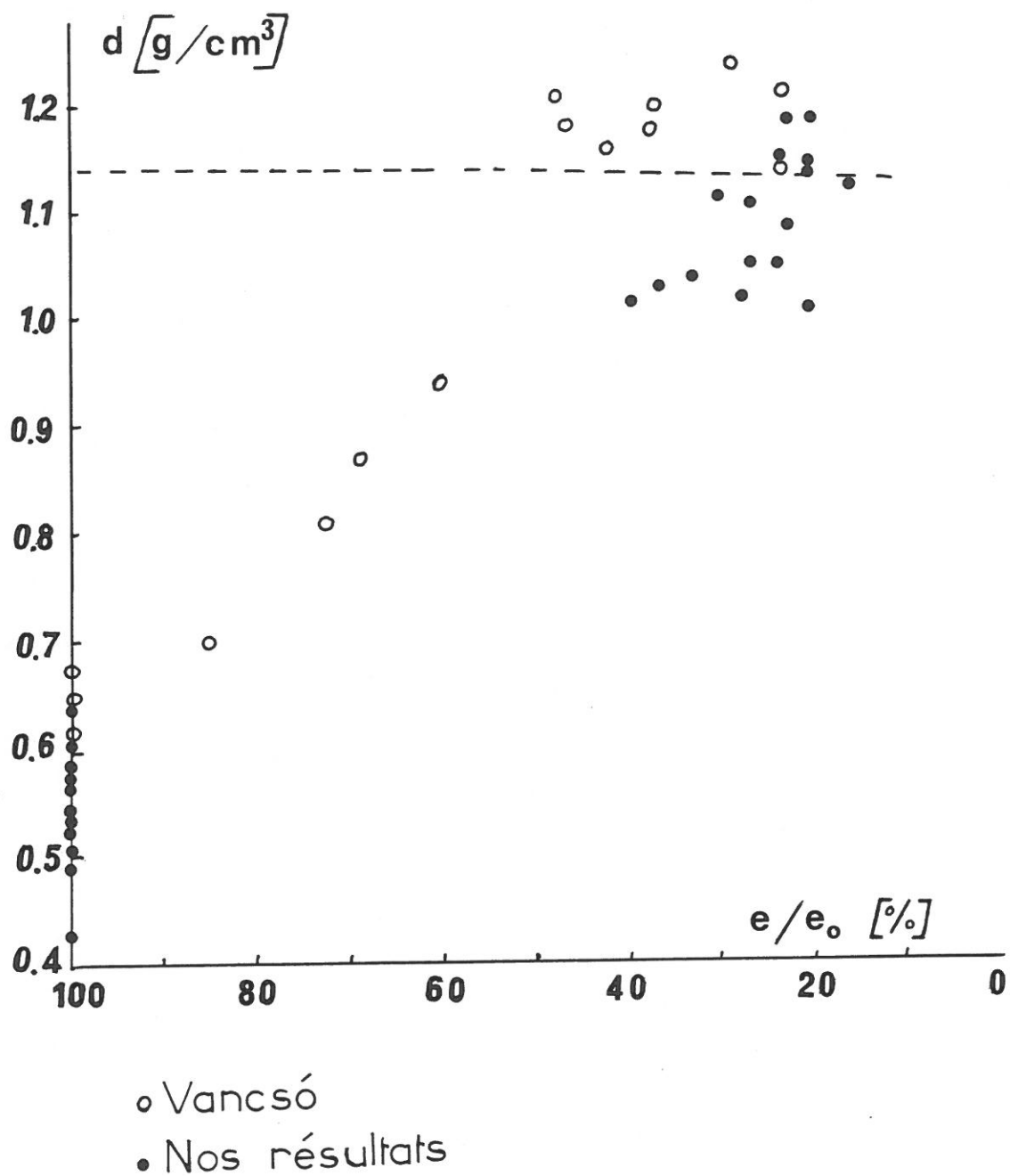


Fig.10 : Evolution de la densité au cours du laminage.

Des mesures de densité par la technique de flottation faites sur des échantillons de $(CH)_x$ et $(CH)_x$ laminé donnent une valeur expérimentale $d = 1.15g.cm^{-3}$.

Remarque : Les valeurs de densité sont le résultat de calculs effectués à partir des valeurs mesurées de la masse et des dimensions de l'échantillon. Les mesures de densité par la technique de flottation sont réalisées dans un mélange toluène-tétrachlorure de carbone.

II-A-2. MORPHOLOGIE DU POLYACÉTYLENE

Rappelons les résultats connus sur la morphologie microscopique du polyacétylène : la caractéristique générale relative au polymère qu'il soit sous forme de gel ou de film est sa structure fibrillaire. La mise en évidence de ces fibrilles a été faite grâce à une étude au microscope électronique à balayage (6,16) et leur étude détaillée par microscopie à transmission (24).

Dans le cas d'un film les fibrilles sont connectées les unes aux autres et ont un diamètre moyen de 200 à 500 Å. Ce diamètre augmente de façon considérable pour un polymère sous forme de gel et peut atteindre jusqu'à 1000 Å. La distance interfibrillaire peut être reliée à la densité du polymère qui est de l'ordre de $0.4g.cm^{-3}$. En effet les fibres n'occupent qu'une partie du volume de l'échantillon (environ 1/3), les 2/3 restant constituant donc le volume des trous entre les fibrilles. On peut assimiler ces trous à des cages et les fibrilles à des tiges cylindriques connectées entre elles et orientées de façon aléatoire. En considérant une cage cubique où les arêtes représentent des fibres, le volume fibrillaire

peut s'exprimer sous la forme $V = 3 \pi r^2 . a$ où r est le diamètre moyen des fibres et a le côté du cube. Le volume étant de l'ordre de 1/3 du volume total on peut donc écrire:

$$3 \pi r^2 . a = 1/3 . a^3$$

D'après ce calcul très approximatif on peut estimer les dimensions des cages ($a = 3 \sqrt{\pi} r$) à 1000-1500 Å ce qui est en bon accord avec les espaces observés sur les photos obtenues en microscopie électronique (Fig.13).

Par pression mécanique sur un gel, tout comme par compression d'un film de $(CH)_x$, l'espace interfibrillaire diminue.

Le laminage qui comprime et oriente simultanément le matériau conduit à une augmentation de densité.

La mesure de densité de $(CH)_x$ laminé donne des valeurs qui sont comprises entre 0.9 et 1.2 g.cm⁻³ selon le taux d'étirement.

II-A-3 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

L'étude du cis $(CH)_x$ préparé à -78°C dans le porte-échantillon ne fait pas apparaître de signal RPE (10,25), mais montre que des électrons non appariés apparaissent de façon irréversible dès que l'échantillon est amené à température ambiante. Le spectre observé présente une raie dont le facteur g est proche de la valeur correspondant à l'électron libre ($g_e = 2.0023$) (26).

La création de défauts mobiles apparaissant avec l'élévation de température, est donc due à l'isomérisation cis-trans.

Un film de polyacétylène comportant un faible taux de trans (5%) donne un signal RPE, dont la largeur de raie est $\Delta H_{pp} = 8G$ dû aux électrons non appariés délocalisés sur les séquences trans de la chaîne (27).

Pour un échantillon $(CH)_x$ trans la largeur de raie du signal

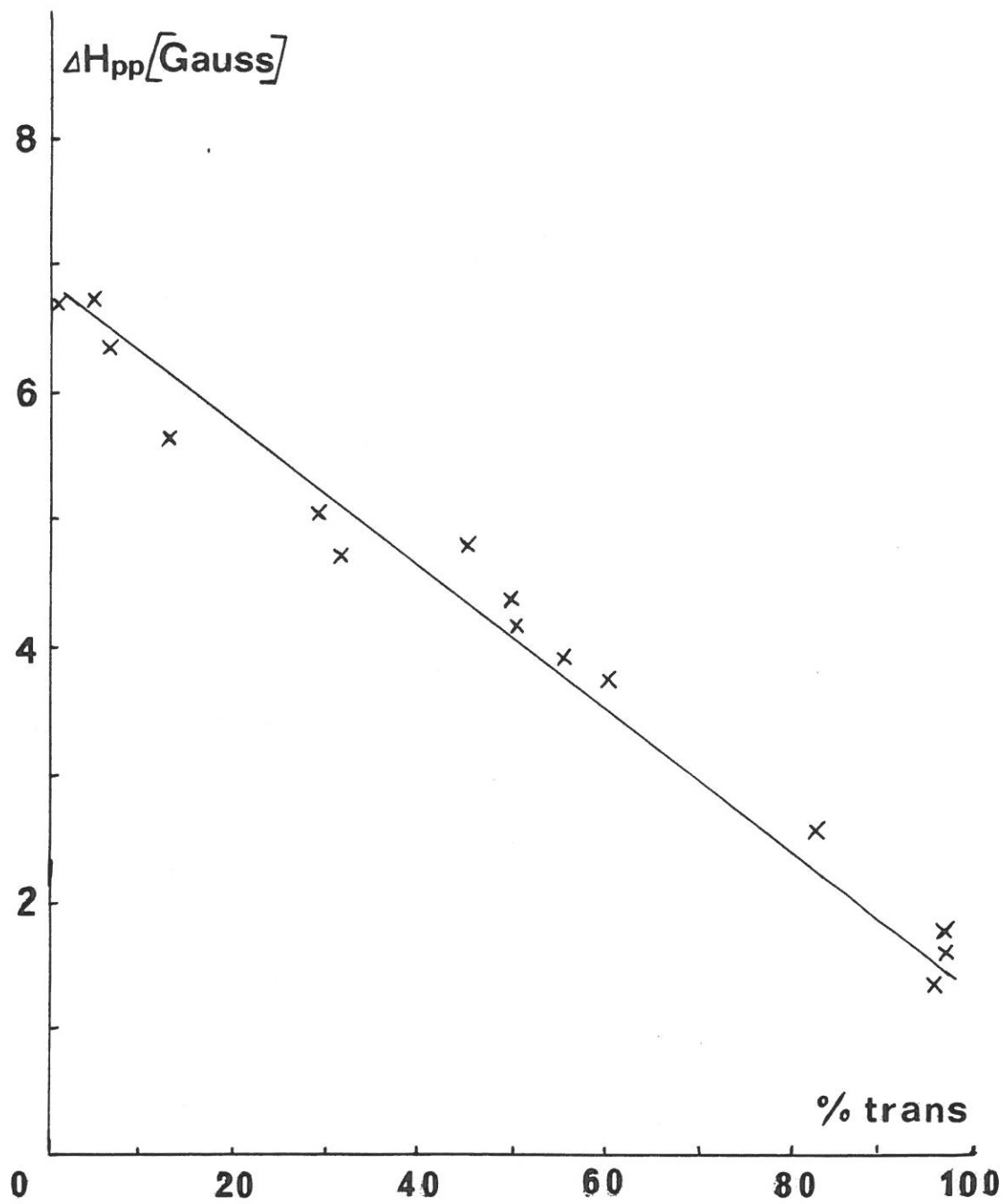


Fig.11 : Variation de la largeur de pic R.P.E. en fonction du rapport cis-trans.

observé est plus faible $\Delta H_{pp} \sim 1$ Gauss (Fig. 11).

La largeur de raie correspondant à l'électron non apparié dans un système conjugué diminue lorsque la délocalisation de spin augmente, donc ΔH_{pp} diminue avec la longueur de cohérence des chaînes conjuguées.

Dans le polymère à fort pourcentage de cis les électrons non appariés sont délocalisés sur des chaînons trans courts donc ils sont relativement peu mobiles et donnent un signal RPE large. L'accroissement du pourcentage de trans implique une augmentation de la longueur moyenne des chaînons trans, donc une forte délocalisation et par conséquent un signal RPE plus fin $\Delta H_{pp} \sim 1$ G. (28).

VANCSO (23) d'après une étude sur $(CH)_x$ laminé, montre que la largeur de raie RPE varie en fonction du rapport e/e_0 où e_0 et e sont les épaisseurs du film avant et après laminage (Fig. 12). Pour un rapport e/e_0 compris entre 100 et 50% il n'observe aucune variation de ΔH_{pp} c'est à dire pendant le remplissage de l'espace vide contenu dans le $(CH)_x$; au delà de 50% la valeur de ΔH_{pp} diminue. La susceptibilité magnétique reste constante en fonction de e/e_0 .

VANCSO compare ces résultats à ceux de l'isomérisation thermique pour laquelle est observée une variation de la susceptibilité magnétique, et conclut que le laminage ne modifie le taux de trans que de façon négligeable mais conserve la concentration de spins en étendant la longueur moyenne des chaînes trans. Dans ce travail nous avons enregistré les spectres RPE d'échantillons de cis $(CH)_x$ avant et après laminage. Les résultats obtenus ne montrent pas de variation significative de la largeur de raie en fonction de e/e_0 (Fig. 12). En effet, dans tous les cas la valeur de ΔH_{pp} est comprise entre 7 et 8 Gauss,

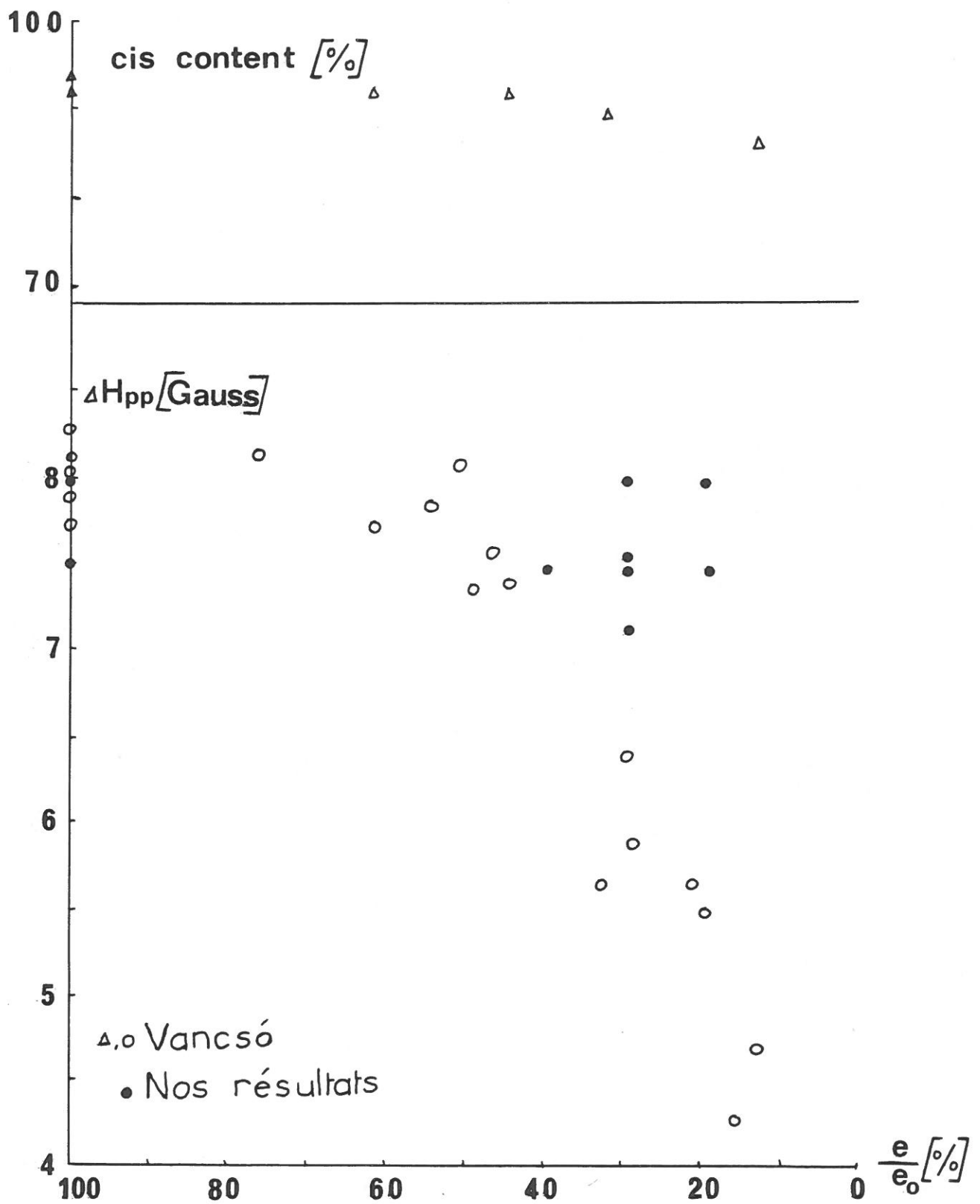


Fig. 12 : Variation de la largeur de pic R.P.E. au cours du laminage.

et le pourcentage de trans n'est pas modifié. Selon l'hypothèse de VANCSO le laminage effectué correspond à une augmentation de la densité jusqu'à 1.16 dans un premier temps. Par la suite le fait que ΔH_{pp} reste toujours constant signifierait qu'il n'y a pas extension de la longueur moyenne des chaînes trans, malgré l'allongement de l'échantillon le long de l'axe de laminage.

Les résultats obtenus nous permettent, ainsi que les résultats de VANCSO, de dire que le laminage n'induit pas d'augmentation significative du taux de trans dans le $(CH)_x$ riche en cis. On peut donc penser que la longueur totale des segments trans contenus dans l'échantillon n'est pas modifiée. Le laminage provoquerait une augmentation de la longueur moyenne des chaînons trans par conséquent une diminution du nombre de chaînons, mais cette hypothèse conduirait à une diminution du nombre de porteurs.

II-A-4 ETUDE DE $(CH)_x$ AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Cette méthode d'investigation, permettant l'observation de la nature fibrillaire du $(CH)_x$ sous forme de films est donc intéressante dans le cas d'échantillons étirés par laminage.

Elle permet de voir comment se modifie l'arrangement des fibrilles lorsqu'on passe d'un matériau isotrope à un matériau partiellement orienté (16).

L'observation de films de $(CH)_x$ fait apparaître des fibrilles interconnectées dont la disposition des unes par rapport aux autres est complètement aléatoire (Fig.13).

Lorsque l'on effectue une étude de films de $(CH)_x$ qui ont précédemment été étirés par laminage on voit apparaître une orientation des fibrilles dans le sens du laminage (Fig.14).

L'étude des clichés de M.E.B. montre aussi que l'espace interfibrillaire est considérablement diminué et que le matériau laminé devient assez compact pour masquer quasi complètement la structure fibrillaire (Fig.15).

Toutefois la préparation d'échantillons de $(CH)_x$ pour l'étude au M.E.B. pose quelques problèmes d'ordre technique. En effet, la partie étudiée en microscopie est en général une cassure du matériau, qui dans le cas de $(CH)_x$ est réalisée après passage de l'échantillon à étudier dans l'azote liquide. Pour des films non laminés de $(CH)_x$ cette fracture est relativement facile à effectuer, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise le $(CH)_x$ laminé. En effet après laminage le film de $(CH)_x$ devient plus souple et même le passage dans l'azote liquide ne suffit pas à provoquer la cassure.

La technique utilisée est alors une coupure à la lame de rasoir. Chaque coupure est effectuée avec une lame neuve mais il devient difficile lors de l'étude de l'échantillon de distinguer les phénomènes dûs au laminage et à la coupure.

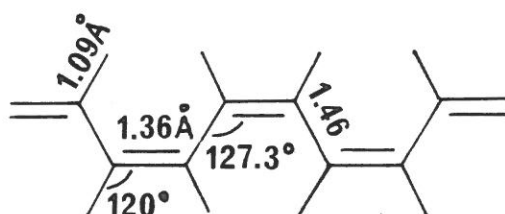
La lame peut provoquer par compression un tassement des fibrilles. Sur des échantillons laminés on observe des amas de fibrilles que l'on ne peut attribuer avec certitude ni au laminage ni à la coupure. Cependant, il est parfois possible de casser (dans N_2 liquide) des échantillons laminés.

Dans ce cas les modifications survenues par rapport au $(CH)_x$ non laminé peuvent être attribuées avec certitude à l'étirement par laminage.

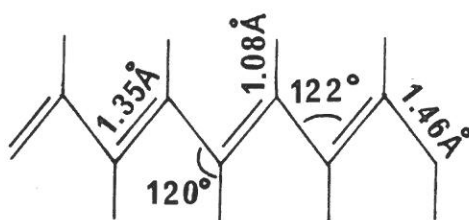
Il est donc évident que cette méthode rend le $(CH)_x$ anisotrope par l'orientation partielle des fibrilles dans la direction du laminage tout en diminuant l'espace interfibrillaire.

II -A -5. ETUDE PAR DIFFRACTION DES R.X.

Une étude structurale du polyacétylène par diffraction des rayons X montre que les films $(CH)_x$ sont cristallins à 80-90% et ceci indépendamment de la composition cis-trans du polymère (3). L'analyse du spectre de diffraction des RX de l'isomère cis $(CH)_x$ a permis de proposer une géométrie et une structure pour cet isomère (29,30,31).



Cette structure est orthorombique et la densité théorique correspondante est de $1.16. g.cm^{-3}$, ce qui est en accord avec la mesure par flottation. De même pour l'isomère trans, la structure obtenue est orthorombique (31,32,33).



Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs réalisés par SHIRAKAWA et coll (34) et BAUGHMAN et coll (35). Dans tous les cas les chaînes du polymère sont alignées dans la direction des fibres.

Mais l'étude par diffraction des RX peut aussi donner d'autres renseignements en particulier sur l'orientation des fibres à l'intérieur d'un film de polyacétylène.

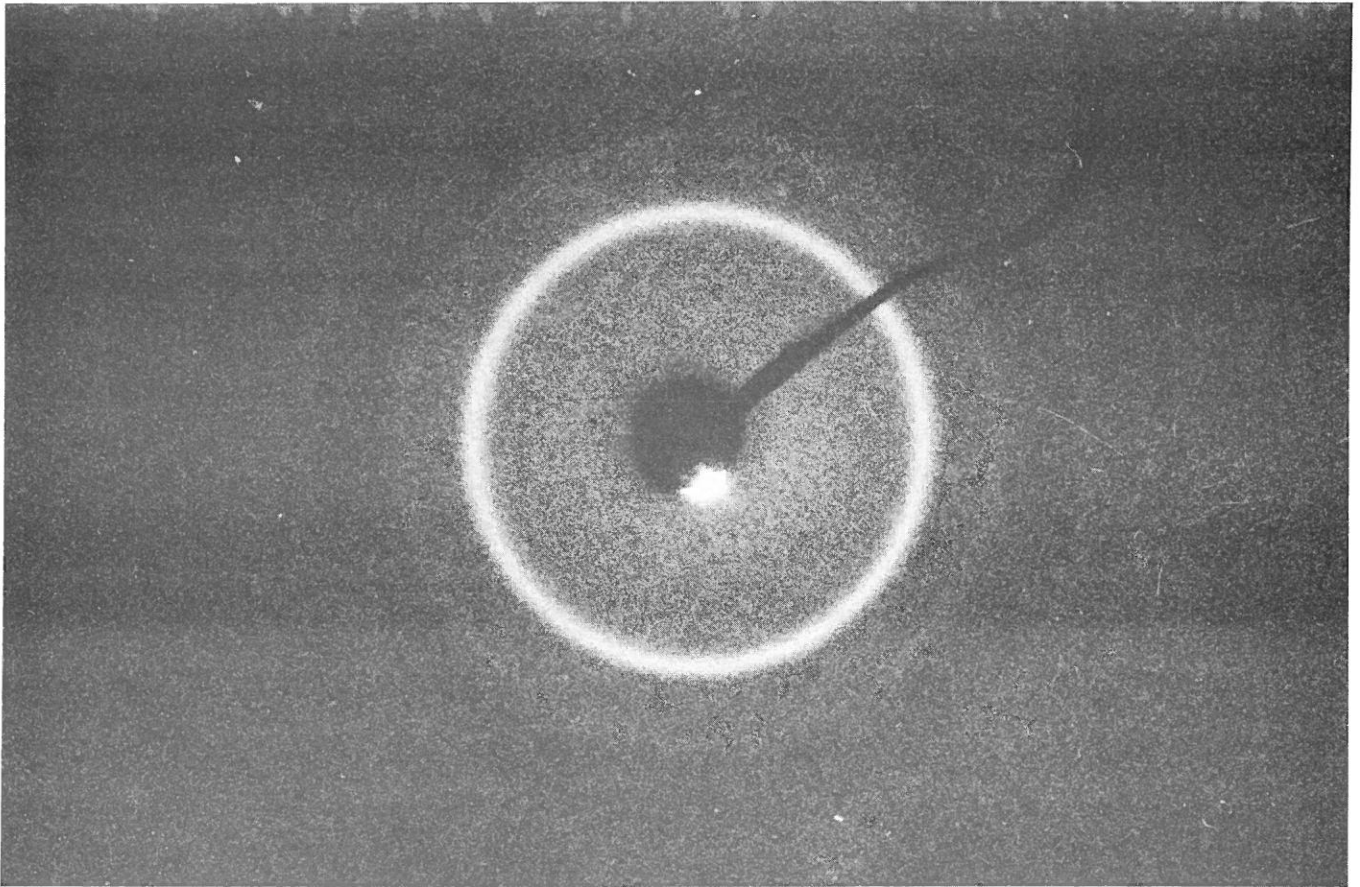


Figure 16 : FILM DE POLYACETYLENE CIS NON LAMINE . CLICHE DE
DIFFRACTION DES RAYONS X.

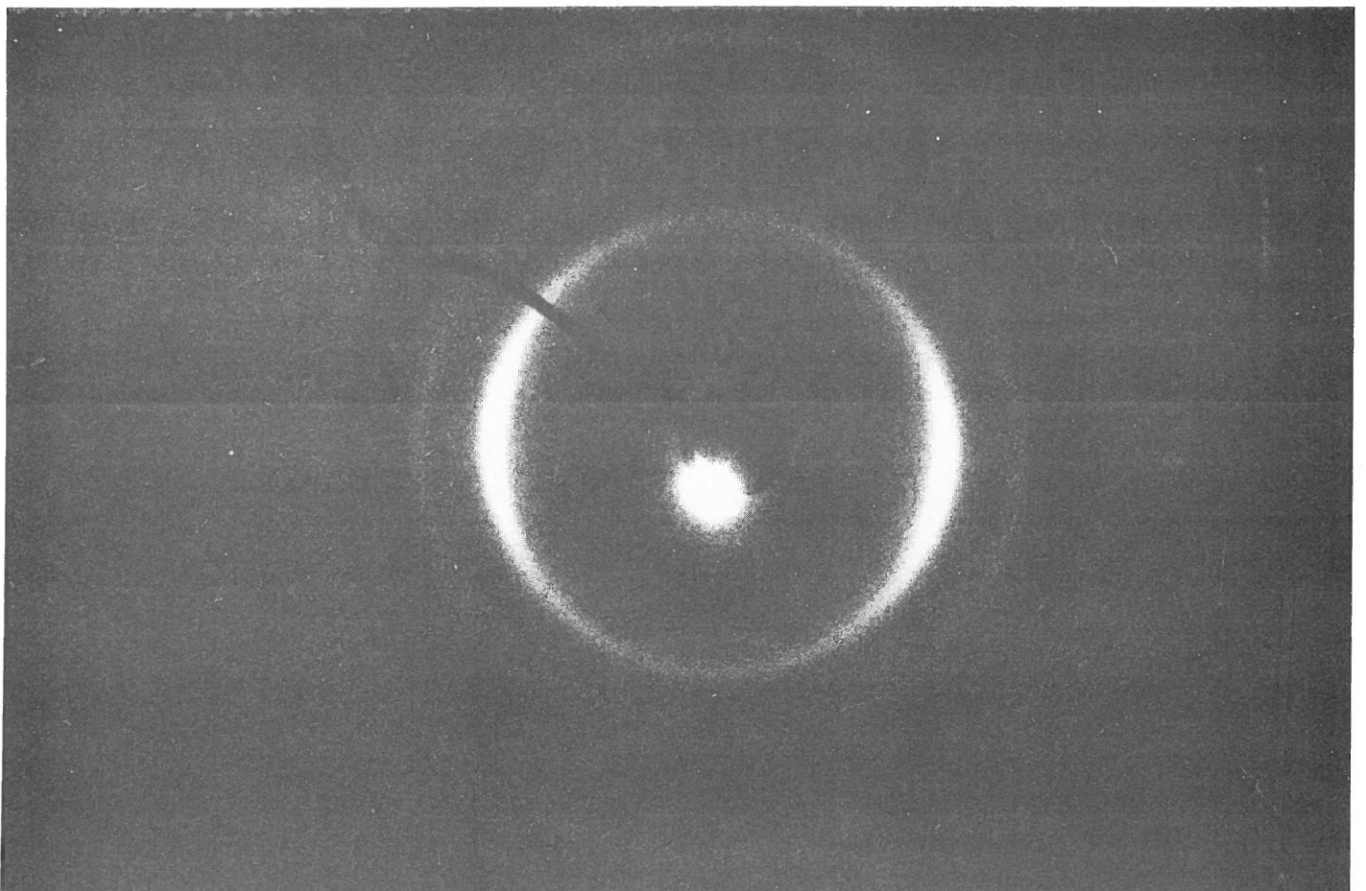
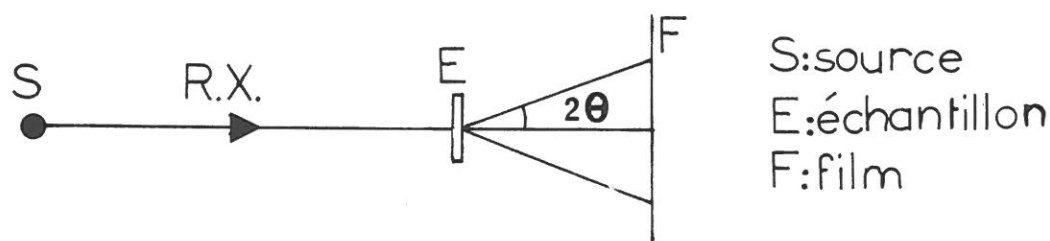


Figure 17 : FILM DE POLYACETYLENE CIS LAMINE. CLICHE DE DIFFRACTION
DES RAYONS X.

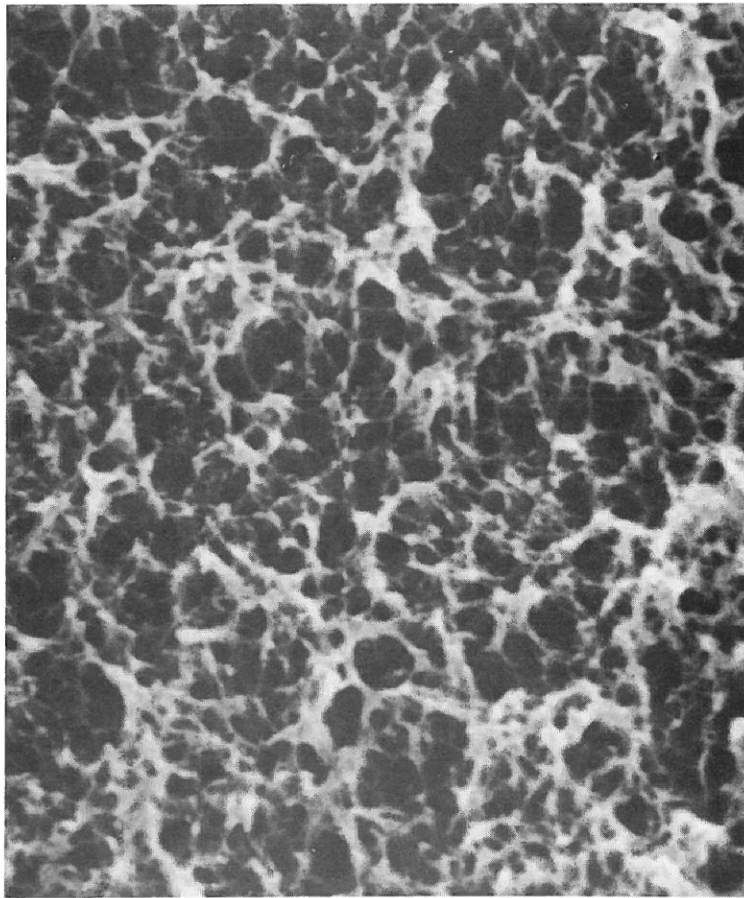
Lorsqu'on réalise un spectre de diffraction le faisceau de rayons X est diffracté par l'échantillon dans des directions qui sont les génératrices d'un cône de demi-angle au sommet 2θ ou θ est l'angle de Bragg.



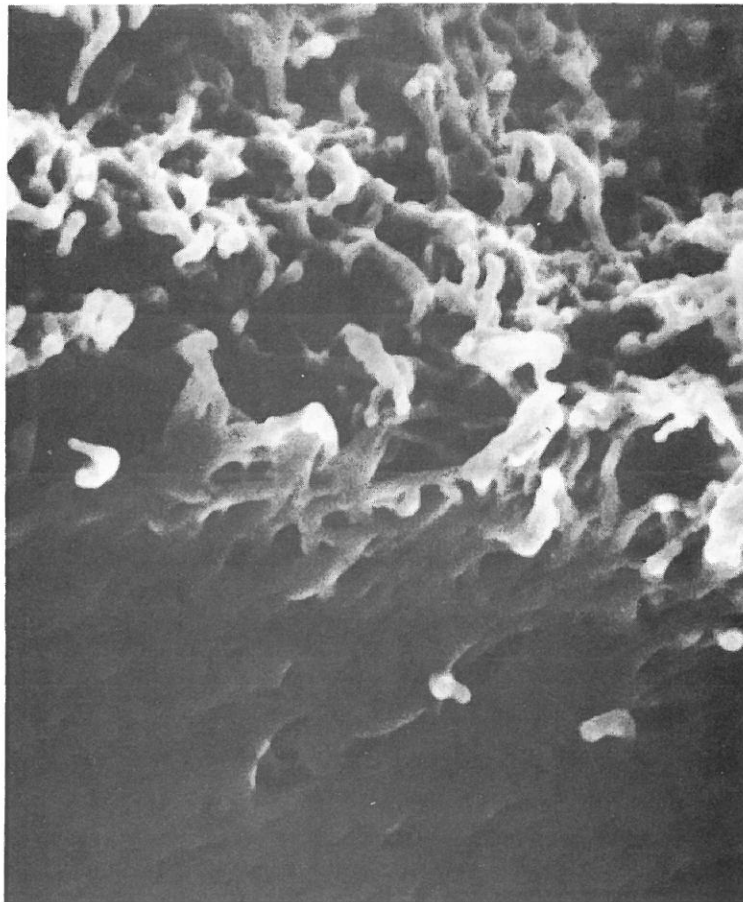
Le film étant placé sur une chambre cylindrique, le cliché obtenu est constitué d'ovales (Fig.16) que l'on peut assimiler à des cercles concentriques car seules les diffractions correspondant aux faibles valeurs de θ sont observées (pour θ petit, $\text{tg } \theta \sim \theta$).

L'étude de diffraction X d'un échantillon laminé de $(\text{CH})_x$ cis donne un cliché sur lequel on n'observe plus des cercles mais seulement des arcs de cercle (Fig.17). Le cliché de diffraction X révèle donc une anisotropie dans le matériau due à l'étirement par la méthode de laminage.

Cette étude permet donc de confirmer l'orientation des fibres de polyacétylène par laminage.

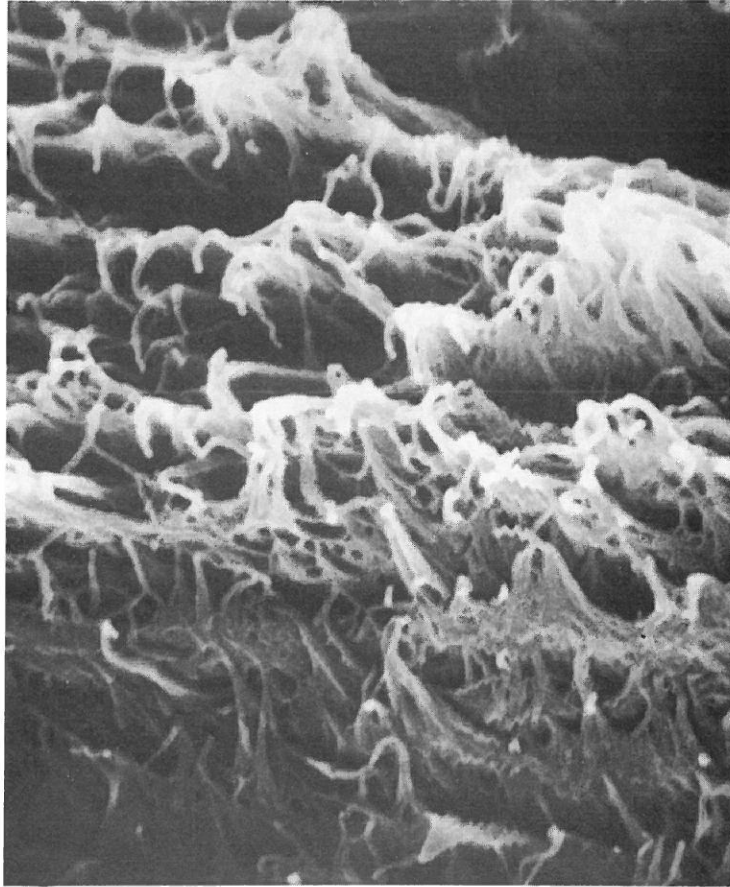


1μ

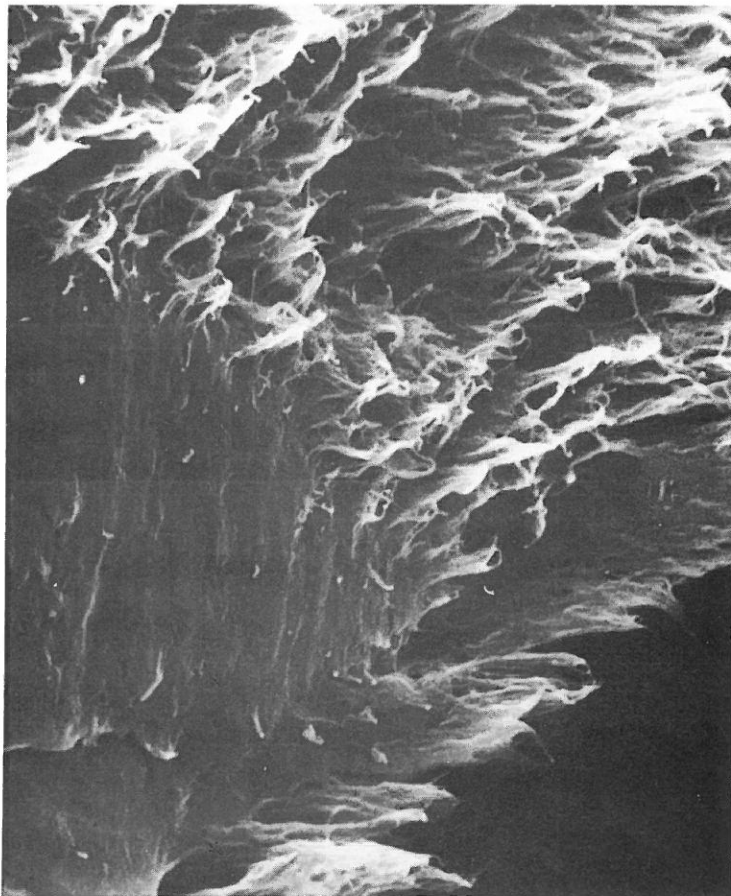


1μ

Figure 13 : FILMS DE POLYACETYLENE NON LAMINES. CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

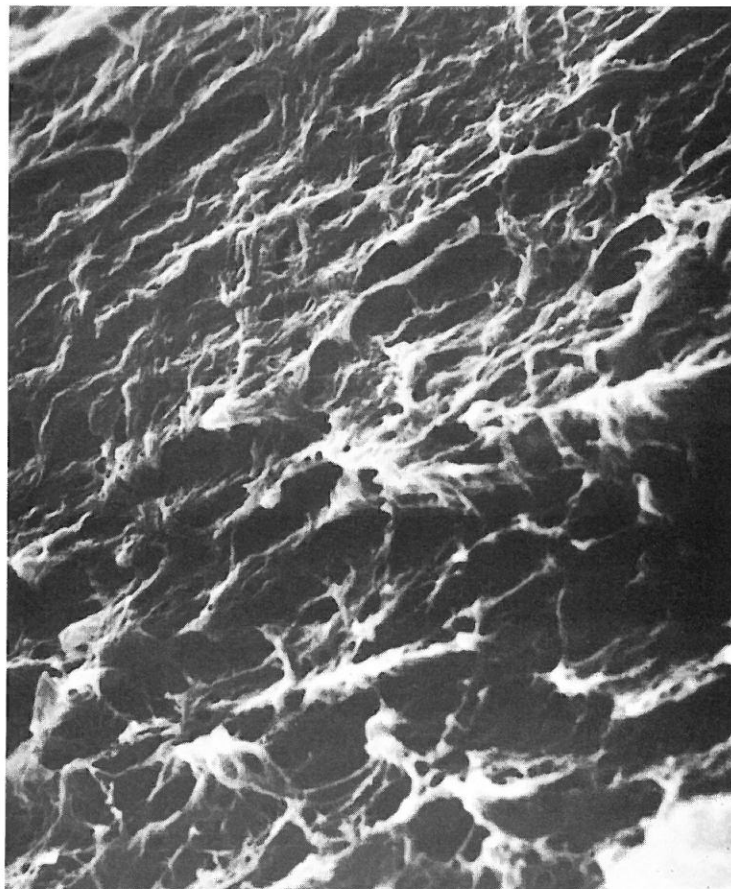


1 μ



1 μ

Figure 14 : FILMS DE POLYACETYLENE LAMINES: ORIENTATION DES FIBRILLES. CLICHES DE M.E.B.



1μ



1μ

Figure 15 : FILMS DE POLYACETYLENE LAMINES: DISSIMULATION DE LA STRUCTURE FIBRILLAIRE . CLICHES DE M.E.B.

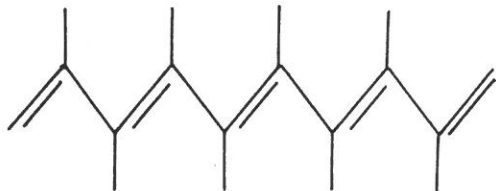
II-B. PROPRIETES OPTIQUES

II-B-1 ASPECTS THEORIQUES

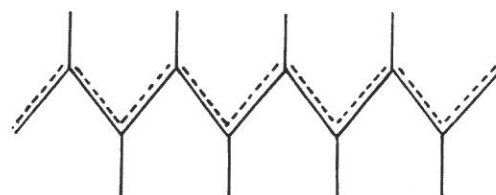
a) Dynamique moléculaire

Plusieurs modèles moléculaires du polyacétylène peuvent être envisagés (4).

- Dans le cas du $\text{trans}(\text{CH})_x$: soit l'on considère qu'il y a alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone (modèle A), soit il y a délocalisation des électrons et toutes les liaisons carbone-carbone sont de même longueur (modèle B).



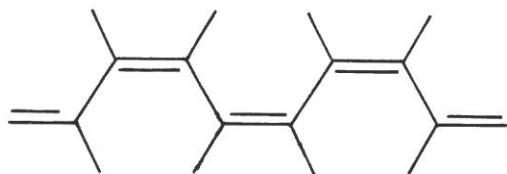
modèle A



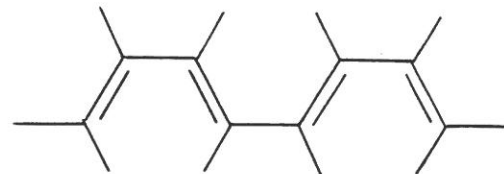
modèle B

Ces deux modèles paraissent possibles à priori.

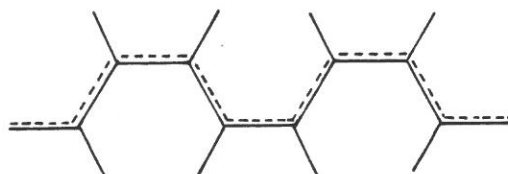
- Dans le cas du $\text{cis}(\text{CH})_x$ trois modèles sont à envisager : cis transoid (C), trans cisoid (D) et squelette cis dans lequel toutes les liaisons carbone-carbone sont égales (E).



modèle C



modèle D



modèle E

Le modèle E peut être rejeté à priori. En effet si cette possibilité existe elle correspond à un état énergétique intermédiaire à celui des modèles C et D. La forme ayant la probabilité d'existence la plus grande étant celle de plus basse énergie ne sera donc pas de type E, mais C ou D.

- Les modèles B,C,D peuvent être traités dans le groupe de symétrie D_{2h} alors que le modèle A est de symétrie C_{2h} .

Les différents éléments de symétrie ainsi que les motifs élémentaires considérés sont représentés dans la figure 18, C_{2z}^g et σ_{yz}^g symbolisent un axe et un plan de symétrie avec glissement.

Nous allons voir maintenant comment obtenir le dénombrement des vibrations ainsi que leur activité en spectroscopie.

- Considérons tout d'abord le groupe de symétrie D_{2h} dans lequel va être réalisée l'étude des modèles B,C et D.

D_{2h}	E	C_{2z}^g	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}^g	
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

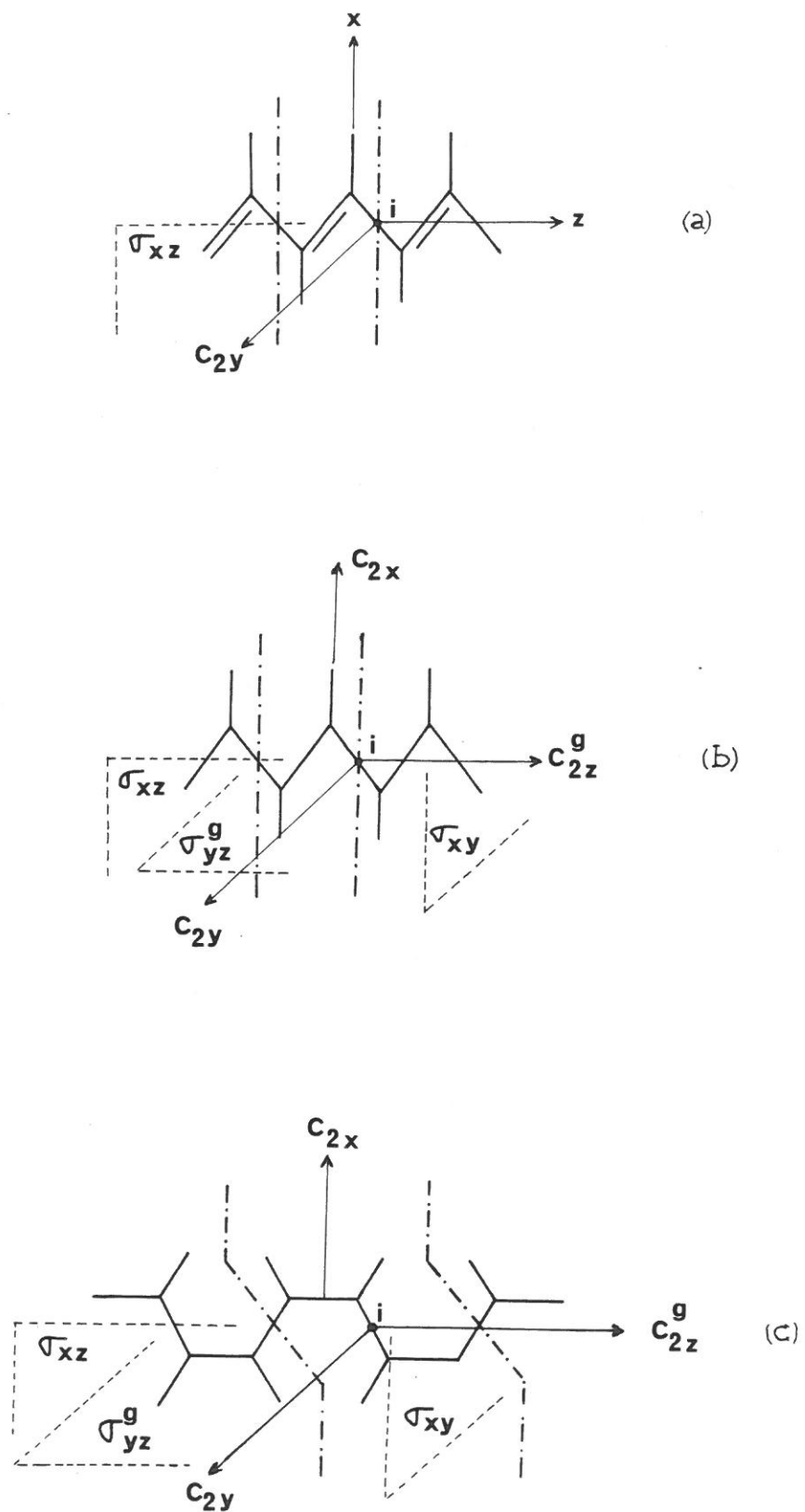


Fig.18 : Représentation des éléments de symétrie d'une chaîne de polyacétylène

- a) chaîne trans-symétrie C_{2h}
- b) chaîne trans-symétrie D_{2h}
- c) chaîne cis-symétrie D_{2h}

Dans ce groupe de symétrie regardons comment se transforment les vecteurs translation T_x , T_y et T_z par les différentes opérations de symétrie.

	E	C_{2z}^g	C_{2y}	C_{2x}	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}^g
Γ transl.	3	-1	-1	-1	-3	+1	+1	+1

Cette représentation Γ transl. étant de degré 3, contient trois représentations irréductibles de degré 1 correspondant chacune à l'une des translations.

La décomposition en représentations irréductibles d'une représentation Γ est ainsi réalisée.

γ : représentation irréductible

$n(\gamma)$: nombre de représentations γ contenues dans Γ

χ_G^Γ : caractère de la représentation Γ pour l'élément de symétrie G

χ_G : nombre d'éléments de symétrie équivalents.

N : ordre de groupe $N = \sum_G \chi_G$

$$n(\gamma) = \frac{1}{N} \sum_G \chi_G \chi_G^\Gamma$$

Le calcul donne : $n_{B_{1u}} = n_{B_{2u}} = n_{B_{3u}} = 1$

$$n_{A_g} = n_{B_{1g}} = n_{B_{2g}} = n_{B_{3g}} = n_{A_u} = 0$$

d'où $\Gamma_{\text{transl.}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

Les représentations irréductibles des vecteurs translation sont donc déterminées. Il est nécessaire d'étudier séparément les transformations subies par chaque translation, lorsqu'on lui applique les opérations de symétrie du groupe, pour connaître la représentation correspondant à chacun des vecteurs T_x, T_y et T_z .

Ce calcul donne $\Gamma_{T_x} = B_{3u}, \Gamma_{T_y} = B_{2u}, \Gamma_{T_z} = B_{1u}$.

De la même manière on peut obtenir $\Gamma_{R_z} = B_{1g}$ pour la rotation autour de l'axe Oz. Les deux autres rotations autour de Ox et Oy sont empêchées dans le cas de la molécule étudiée.

Il est intéressant de savoir quelles sont les vibrations actives en spectroscopie infrarouge ou Raman.

Pour qu'une vibration soit excitée par l'absorption d'une radiation IR il est nécessaire qu'il y ait une variation du moment dipolaire $\mu = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ de la molécule au cours de cette vibration.

Les variations des composantes μ_x, μ_y et μ_z du moment dipolaire sont de même symétrie que les translations T_x, T_y et T_z donc les vibrations de symétrie B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} seront actives en spectroscopie infrarouge.

L'activité Raman est déterminée par la variation des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé α de la molécule

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad \text{où } \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

La composante α_{ij} de ce tenseur se comporte comme le produit des deux translations T_i et T_j vis à vis des opérations de symétrie du groupe.

Les produits $T_i \cdot T_j$ sont de symétrie $A_g(T_x^2, T_y^2, T_z^2)$
 $B_{1g}(T_x \cdot T_y)$, $B_{2g}(T_x \cdot T_z)$ et $B_{3g}(T_y \cdot T_z)$.

Toute vibration ayant la même symétrie que l'une de ces représentations sera active en spectroscopie Raman. On peut noter que les vibrations de symétrie A_u seront inactives aussi bien en IR qu'en Raman. Dans le cas du polyacétylène cis décrit par le modèle C ou D, il est possible d'effectuer un dénombrement des vibrations. Le motif élémentaire contient 8 atomes donc 24 degrés de liberté. La représentation Γ sera d'ordre 24 et pourra être réduite en 24 représentations irréductibles de degré 1.

$$\Gamma = 4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 4B_{1u} + 2B_{2u} + 4B_{3u}$$

Toutefois cette représentation contient les translations et rotations que l'on doit soustraire pour obtenir seulement les représentations correspondant aux vibrations.

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 4A_g + B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u} + B_{2u} + 3B_{3u}$$

Ce résultat montre que dans le cas du cis $(CH)_x$ onze vibrations sont actives en Raman et sept sont actives en IR.

La théorie des groupes ne permet pas de différencier les modèles C et D.

Il est possible, comme il a été fait de façon générale, de trouver la symétrie d'un type donné de vibrations. Ce calcul nécessite la connaissance du mode de vibration, c'est pourquoi seuls les calculs relatifs aux vibrations C-H sont considérés ici.

$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ respectivement sont les représentations des vibrations d'élongation, de déformation dans le plan et de déformation hors du plan des liaisons carbone-hydrogène.

$$\Gamma_1 = Ag + B2g + Blu + B3u$$

$$\Gamma_2 = Ag + B2g + Blu + B3u$$

$$\Gamma_3 = Blg + B3g + Au + B2u$$

Les mêmes calculs peuvent être effectués dans le cas du polyacétylène trans décrit par les modèles A et B.

Dans les deux modèles le motif élémentaire contient 4 atomes la représentation principale sera donc de degré 12.

Modèle B $\Gamma = 2Ag + 2Blg + 2B2g + 2Blu + 2B2u + 2B3u$

$$\Gamma_{vib.} = 2Ag + Blg + 2B2g + Blu + B2u + B3u$$

Trois vibrations sont actives en IR et cinq actives en Raman.

On trouve : $\Gamma_1 = Ag + B3u$

$$\Gamma_2 = B2g + Blu$$

$$\Gamma_3 = B1g + B2u$$

Modèle A Ce modèle doit être étudié dans le groupe de symétrie C_{2h}

C_{2h}	E	C_{2y}	i	σ_{xz}	
Ag	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xz
Bg	1	-1	1	-1	R_z, xy, yz
Au	1	1	-1	-1	Ty
Bu	1	-1	-1	1	

$$\Gamma_{Rz} = Bg \quad \Gamma_{Ty} = Au \quad \Gamma_{Tx} = \Gamma_{Tz} = Bu$$

Dans ce modèle les translations Tx et Tz sont de même symétrie. Le plan de la molécule étant le plan xOz il ne sera possible de différencier que les vibrations dans le plan et hors du plan.

La représentation principale est de la forme

$$\Gamma = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u$$

d'où $\Gamma_{\text{vib.}} = 4A_g + B_g + A_u + 2B_u$

$$\Gamma_1 = A_g + B_u$$

$$\Gamma_2 = A_g + B_u$$

$$\Gamma_3 = B_g + A_u$$

Les vibrations de symétrie A_u et B_u seront actives en IR et celles de symétrie A_g ($T_x^2, T_y^2, T_z^2, T_x \cdot T_z$) et B_g ($T_x \cdot T_y, T_y \cdot T_z$) seront actives en Raman.

Il y a donc trois vibrations actives en IR et cinq en Raman.

Dans les modèles A et B le nombre de vibrations actives en IR et Raman est identique. Le choix de l'un des deux modèles n'est pas possible. Seule l'étude de la symétrie des vibrations peut apporter les renseignements nécessaires pour conclure sur la validité de ces deux modèles.

Tous ces résultats sont résumés dans les tableaux 1 et 2.

C _{2h}	T	R	Activité	MODELE A	
				N	n
Ag	Ty Tx, Tz	R _z	R	4	4
Bg			R	2	1
Au			I.R.	2	1
Bu			I.R.	4	2

D _{2h}	T	R	Activité	MODELE B		MODELES C, D, E	
				N	n	N	n
Ag		R _z	R	2	2	4	4
B _{1g}			R	2	1	2	1
B _{2g}			R	2	2	4	4
B _{3g}			R	0	0	2	2
Au				0	0	2	2
B _{1u}	Tz		I.R.	2	1	4	3
B _{2u}	Ty		I.R.	2	1	2	1
B _{3u}	Tx		I.R.	2	1	4	3

N : nombre de modes normaux

n : nombre de vibrations

TABLEAU 1 : Récapitulatif des résultats de la théorie des groupes pour les différents modèles.

Type de vib.	Cis(CH) _x (C, D et E)	trans (CH) _x (B)	trans(CH) _x (A)	domaine de fréquence
Elongation	Ag + B2g + Blu + B3u	Ag + B3u	Ag + Bu	3000 - 3100 cm ⁻¹
Déformation CH dans le plan	Ag + B2g + Blu + B3u	B2g + Blu	Ag + Bu	1100 - 1500 cm ⁻¹
Deformation CH hors du plan	B1g + B3g + Au + B2u	B1g + B2u	Bg + Au	600 - 1000 cm ⁻¹
AUTRES	2Ag + 2B2g + B3g + Au + Blu + B3u	Ag + B2g	2Ag	
Total vibrations	20	8	8	
Nombre vibrations actives IR.	7	3	3	
Nombre vibrations actives Raman	11	5	5	
Nombre vibrations inactives	2	0	0	

TABLEAU 2 : Classement des vibrations dans le polyacétylène

b) Evaluation quantitative de l'orientation

L'analyse de spectres infrarouge enregistrés en lumière polarisée repose sur la comparaison des intensités des raies d'absorption du matériau étudié dans les deux cas: la direction des chaînes est parallèle au champ ou perpendiculaire au champ \vec{E} .

Il est bien évident que le laminage ne fait qu'orienter les chaînes de façon imparfaite et le classement des vibrations en purement parallèle et purement perpendiculaire suppose que l'on sache évaluer le taux d'orientation.

Soit le repère O, x, y, z lié à l'échantillon considéré, dans lequel la direction de laminage \vec{L} est dirigée suivant Oz .

Soit O, X, Y, Z un repère lié à la chaîne. On peut passer de $Oxyz$ à $OXYZ$ par une succession de 3 rotations :

- rotation de φ' autour de Oz
- rotation de θ autour de Oy
- rotation de φ autour de Oz

La matrice de la transformation produit est donc le produit des trois matrices $R_{\varphi} \cdot R_{\theta} \cdot R_{\varphi'}$.

$$R_{\theta} = \begin{vmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{vmatrix} \quad 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

$$R_{\varphi} = \begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$R_{\varphi'} = \begin{vmatrix} \cos \varphi' & \sin \varphi' & 0 \\ -\sin \varphi' & \cos \varphi' & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad 0 \leq \varphi' \leq 2\pi$$

$$R = R_{\varphi} \cdot R_{\theta} \cdot R_{\varphi'} \quad R^{-1} = R^T$$

$$R = \begin{vmatrix} \cos \varphi \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi' - \sin \varphi \cdot \sin \varphi' & -\cos \varphi \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi' - \sin \varphi \cdot \cos \varphi' & -\cos \varphi \cdot \sin \theta \\ \cos \theta \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi' + \cos \varphi \cdot \sin \varphi' & -\cos \theta \cdot \sin \varphi \cdot \sin \varphi' + \cos \varphi \cdot \cos \varphi' & -\sin \varphi \cdot \sin \theta \\ \sin \varphi \cdot \cos \varphi' & -\sin \theta \cdot \sin \varphi' & \cos \theta \end{vmatrix}$$

La constante diélectrique ϵ du milieu peut s'écrire sous forme d'un tenseur symétrique dont les termes sont exprimés dans le repère O, X, Y, Z lié aux chaînes.

$$\epsilon = \begin{vmatrix} \epsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{ZZ} \end{vmatrix}$$

La constante diélectrique ϵ' exprimée dans le repère O, x, y, z est de la forme $\epsilon' = R \epsilon R^{-1}$

La valeur atteinte expérimentalement en spectroscopie I.R. est $\epsilon_a = \overline{(R \epsilon R^{-1})}$, valeur moyenne prise sur l'ensemble des rotations.

Une étude infrarouge en lumière polarisée a été réalisée dans le but de savoir si la répartition des chaînes est isotrope ou anisotrope autour de la direction de laminage. En d'autres termes, il s'agit de déterminer si l'orientation se fait de façon privilégiée par rapport au plan du film.

Les spectres ont été enregistrés sur un même échantillon, orienté par laminage, placé dans plusieurs positions. Le paramètre variable est la valeur de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon.

En incidence normale, le faisceau est perpendiculaire au film de polyacétyle et dirigé suivant Ox, le plan yOz étant le plan du film.

La diminution de l'angle d'incidence est obtenue par rotation de l'échantillon autour de son axe Oz. Les spectres enregistrés dans ces conditions ont été corrigés de la réflexion et du trajet optique, ils peuvent ainsi être comparés facilement les uns aux autres.

Si les directions Ox et Oy n'étaient pas équivalentes, on observerait une modification de l'intensité des raies d'absorption avec la diminution de l'angle d'incidence, cette variation étant bien entendu fonction de la raie d'absorption considérée.

L'examen des résultats expérimentaux ne montre pas de variation significative dans les intensités de raies, ce qui tend à prouver que les deux directions Ox et Oy, perpendiculaires au sens de laminage, d'un film de polyacétyle orienté sont équivalentes.

On peut donc conclure que la répartition des plans de chaînes autour de la direction d'allongement est isotrope.

Il n'est donc pas nécessaire de différencier les directions Ox et Oy d'un échantillon.

Sachant que $0 \leq \varphi, \varphi' \leq 2\pi$ on peut dire que :

$$\overline{\cos^2 \varphi} = \overline{\cos^2 \varphi'} = \overline{\sin^2 \varphi} = \overline{\sin^2 \varphi'} = \frac{1}{2}$$

$$\overline{\cos \varphi} = \overline{\cos \varphi'} = \overline{\sin \varphi} = \overline{\sin \varphi'} = 0$$

On trouve que le tenseur ϵ_a est de la forme

$$\epsilon_a = \begin{vmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

avec $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{4} (1 + \overline{\cos^2 \theta}) + \frac{\epsilon_{zz}}{2} \overline{\sin^2 \theta}$

et $\epsilon_{zz} = \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{2} \overline{\sin^2 \theta} + \epsilon_{zz} \overline{\cos^2 \theta}$

La direction OZ étant la direction de la chaîne, OX et OY sont perpendiculaires à la chaîne et ϵ_a ne dépend donc que des deux quantités

$$\epsilon_{\perp} = \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{2} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\parallel} = \epsilon_{zz}$$

et de l'angle d'orientation des chaînes θ .

On pose $\overline{\cos^2 \theta} = C$ et l'on peut écrire l'expression des valeurs ϵ_1 et ϵ_2 mesurées expérimentalement avec $\vec{L} \perp \vec{E}$ et $\vec{L} // \vec{E}$

$$\epsilon_1 = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{\epsilon_{\perp}}{2} (1 + C) + \frac{\epsilon_{\parallel}}{2} (1 - C)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} (1 - C) + \epsilon_{\parallel} C$$

On déduit de ces relations l'expression de ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel}

$$\epsilon_{\perp} = \frac{2 C \epsilon_1 - (1 - C) \epsilon_2}{3 C - 1}$$

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{(1 + C) \epsilon_2 - 2 (1 - C) \epsilon_1}{3 C - 1}$$

Ce calcul s'applique également à l'absorption et permet d'atteindre l'expression de a_{\perp} et a_{\parallel} en fonction des quantités a_1 et a_2 mesurées expérimentalement (Fig.19).

On peut donc par combinaison linéaire des spectres enregistrés obtenir les composantes de l'absorption purement parallèle et purement perpendiculaire aux chaînes.

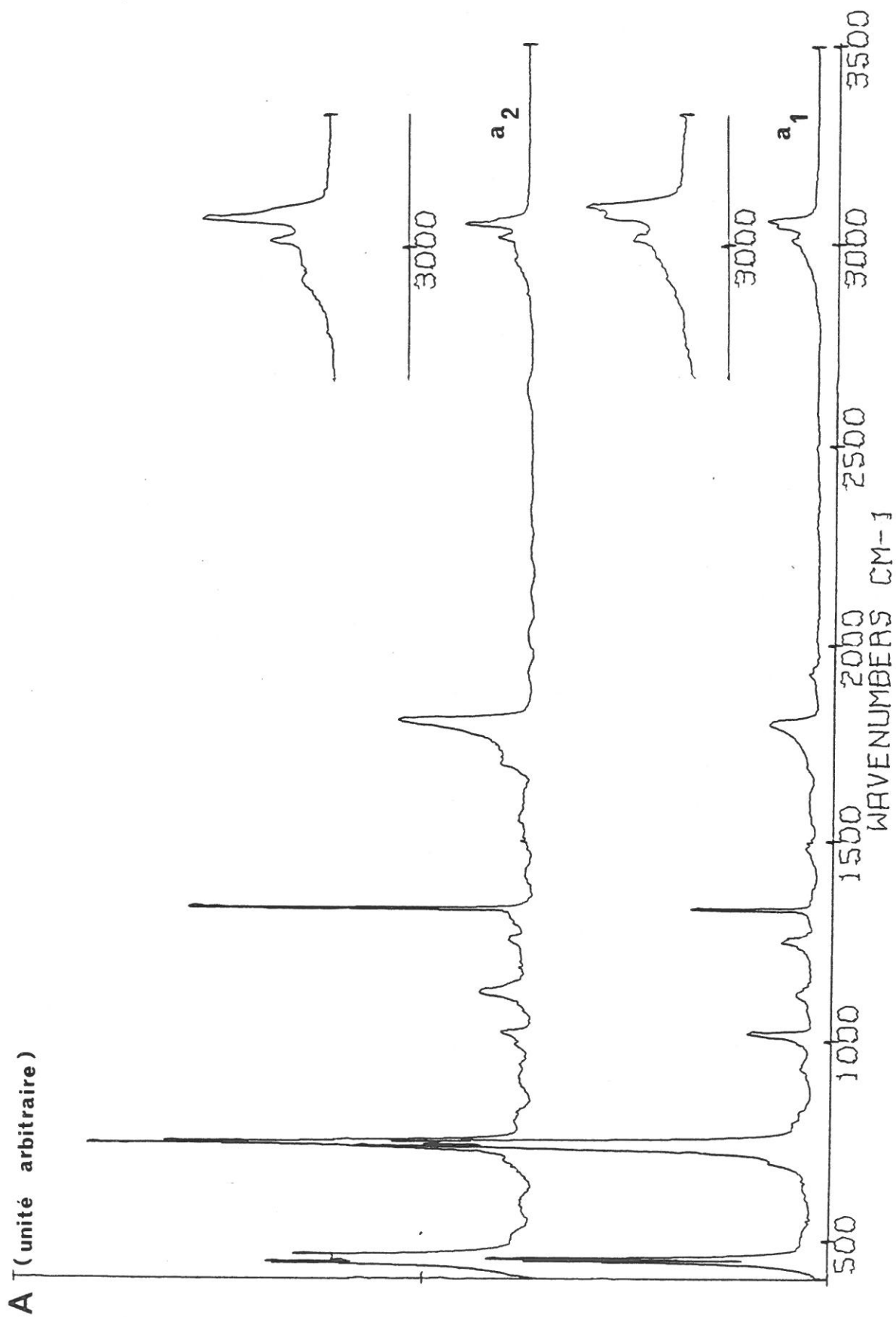


Fig.19.1 : Absorption infrarouge de $(CH)_X$ cis laminé
 $\vec{L} \perp \vec{E}$ (a_1) , $\vec{L} // \vec{E}$ (a_2)

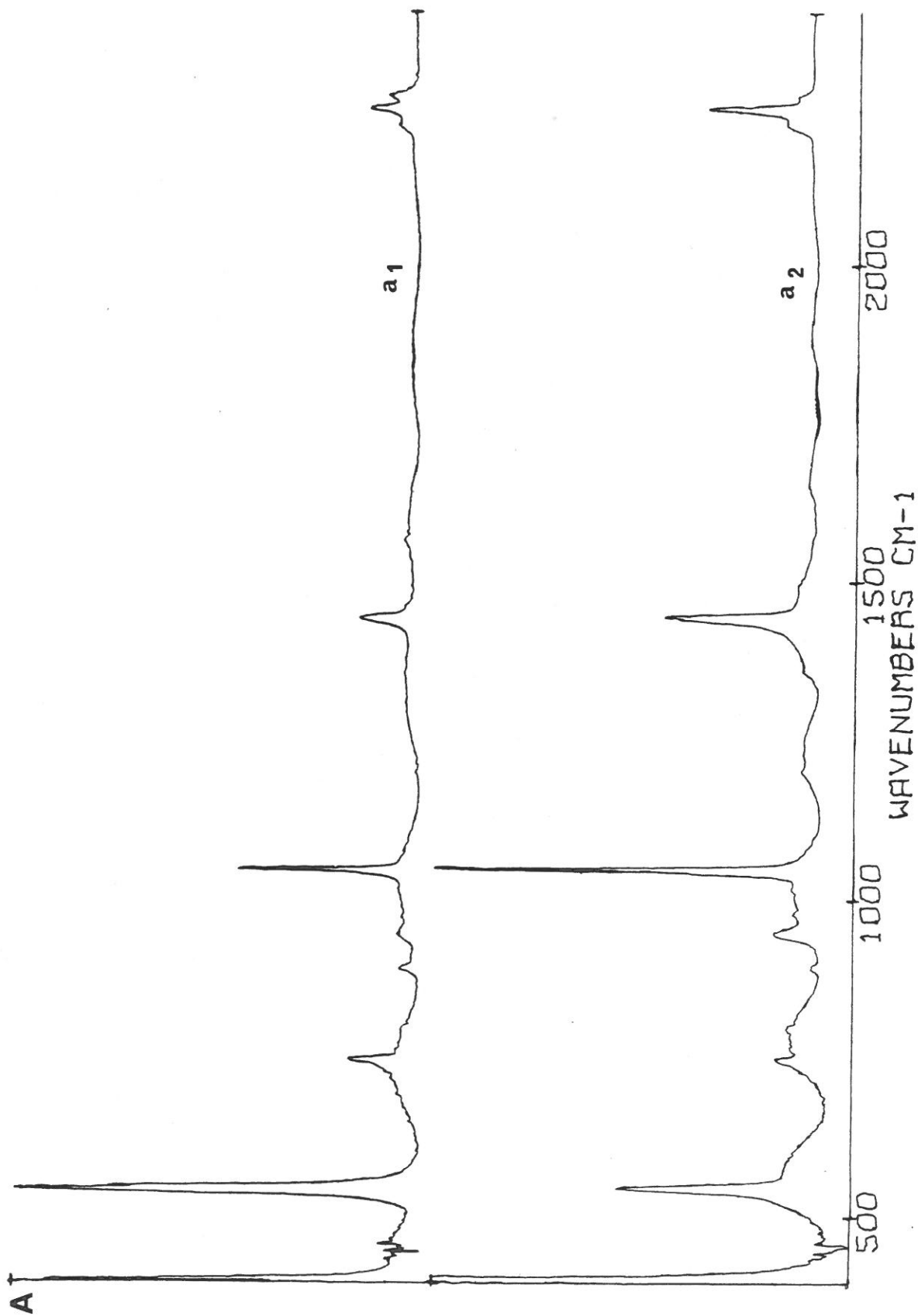


Fig.19.2 : Absorption infrarouge de $(\text{CD})_X$ cis laminé
 $\vec{L} \perp \vec{E}$ (a_1), $\vec{L} // \vec{E}$ (a_2)

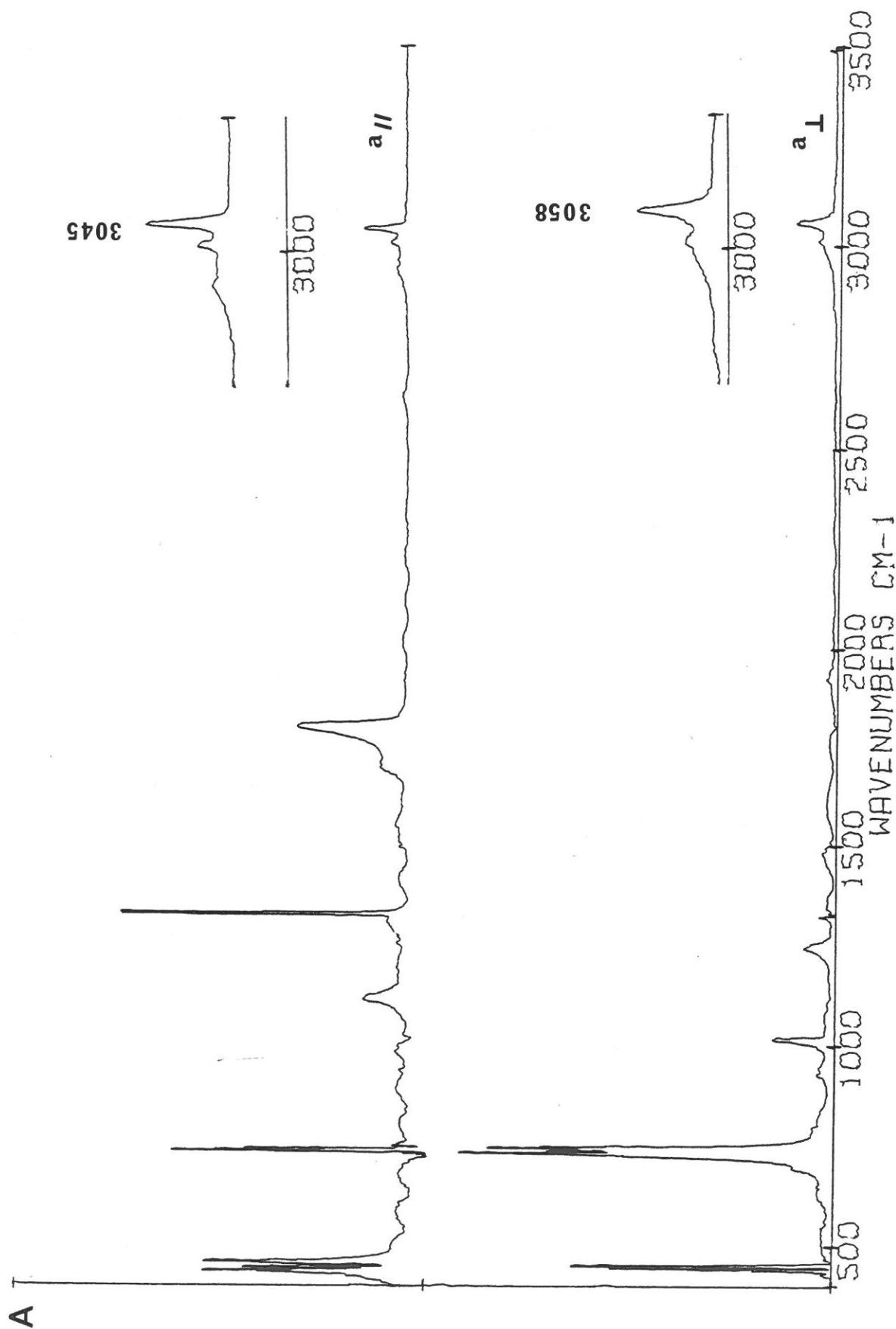


Fig. 20.1 : Absorption infrarouge de (CH)_x cis laminé
 purement perpendiculaire aux chaines (a ⊥)
 purement parallèle aux chaines (a //)

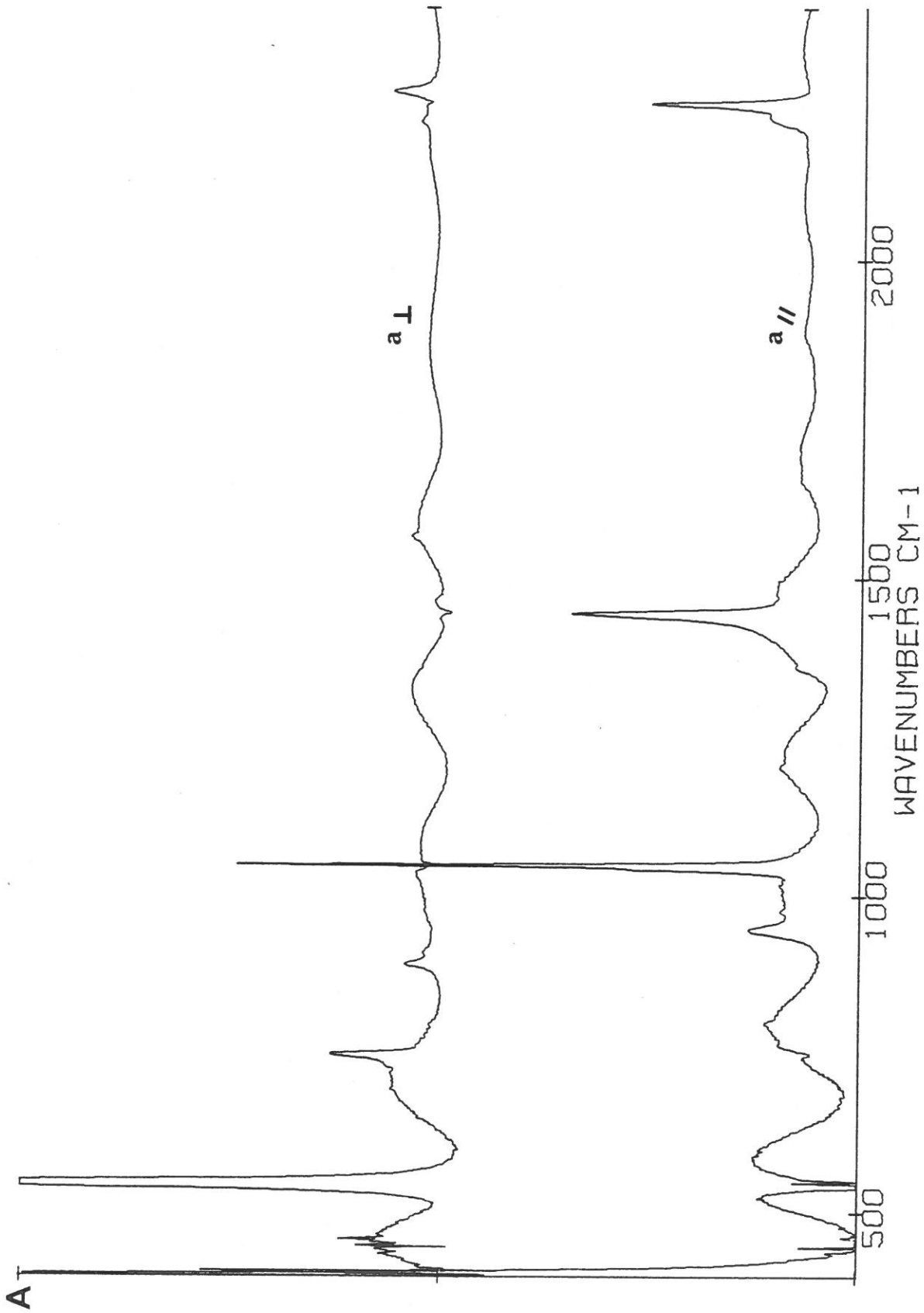


Fig. 20.2 : Absorption infrarouge de $(\text{CD})_x$ cis laminé
 purement perpendiculaire aux chaines (a_{\perp})
 purement parallèle aux chaines (a_{\parallel})

Le calculateur du spectromètre infrarouge effectue le calcul des combinaisons linéaires de deux spectres.

La raie la plus intense et la plus fine située à 1329cm^{-1} est utilisée comme référence pour l'obtention de la première combinaison linéaire. La vibration correspondant à cette raie, attribuée aux déformations dans le plan des liaisons C-H dans le cis $(\text{CH})_x$, est considérée comme parallèle aux chaînes par SHIRAKAWA et coll (4). La combinaison linéaire obtenue par annulation de cette raie correspond donc à l'absorption purement perpendiculaire aux chaînes (Fig.20) et est de la forme :

$$\lambda a_{\perp} = a_1 - x a_2$$

Par comparaison à l'expression théorique on déduit la valeur de x .

$$x = \frac{1 - C}{2 C} \quad \text{où } C = \overline{\cos^2 \theta}$$

donc
$$C = \frac{1}{2x + 1}$$

La combinaison linéaire qui permet d'obtenir la composante parallèle de l'absorption (Fig.20) sera :

$$\lambda a_{\parallel} = -x' a_1 + a_2 \quad \text{avec } x' = \frac{2(1 - C)}{1 + C}$$

A partir des combinaisons linéaires ainsi obtenues il est maintenant possible de donner une classification des vibrations parallèles et perpendiculaires aux chaînes.

Si l'on définit un angle moyen Θ_m par $\cos^2 \Theta_m = \overline{\cos^2 \Theta} = C$ on peut atteindre par le calcul de Θ_m une valeur approchée de l'angle moyen d'orientation des chaînes le long de la direction de laminage.

Les valeurs calculées de C à partir des résultats expérimentaux se situent dans le domaine 0.63 - 0.43, ce qui correspond à des valeurs de Θ_m de 37 à 49°.

La signification de ces valeurs apparaît plus clairement si on les compare à celles obtenues pour un matériau isotrope, et parfaitement orienté.

Dans le cas du matériau isotrope on doit avoir $\epsilon_1 = \epsilon_2$ et $C = \frac{1}{3}$ d'où $\Theta_m = 55^\circ$.

Pour un matériau parfaitement orienté $\epsilon_1 = \epsilon_{\perp}$ et $\epsilon_2 = \epsilon_{\parallel}$, $C = 1$ et $\Theta_m = 0$.

Il est possible maintenant de faire une évaluation de l'orientation d'un échantillon à partir de son spectre infra-rouge pris en lumière polarisée.

Les valeurs de ϵ_{\perp} et ϵ_{\parallel} ont pu être déterminées, par une étude dans l'I.R. lointain, dans le cas d'échantillons de $(CD)_x$ laminés. On observe une dispersion de ces valeurs selon l'échantillon considéré $\epsilon_{\perp} = 1.8$ à 2.8 et $\epsilon_{\parallel} = 12.9$ à 17.7 (Fig. 21).

Ces valeurs n'ont pas été obtenues pour des échantillons de $(CH)_x$ laminés car l'étude systématique de ces films en I.R. lointain n'a pas été réalisée.

Néanmoins ces résultats sont à rapprocher des valeurs obtenues par DEVREUX et coll (36) pour le polyacétyleène laminé, et également des mesures effectuées par FINCHER et coll (19) et MONTANER et coll (37).

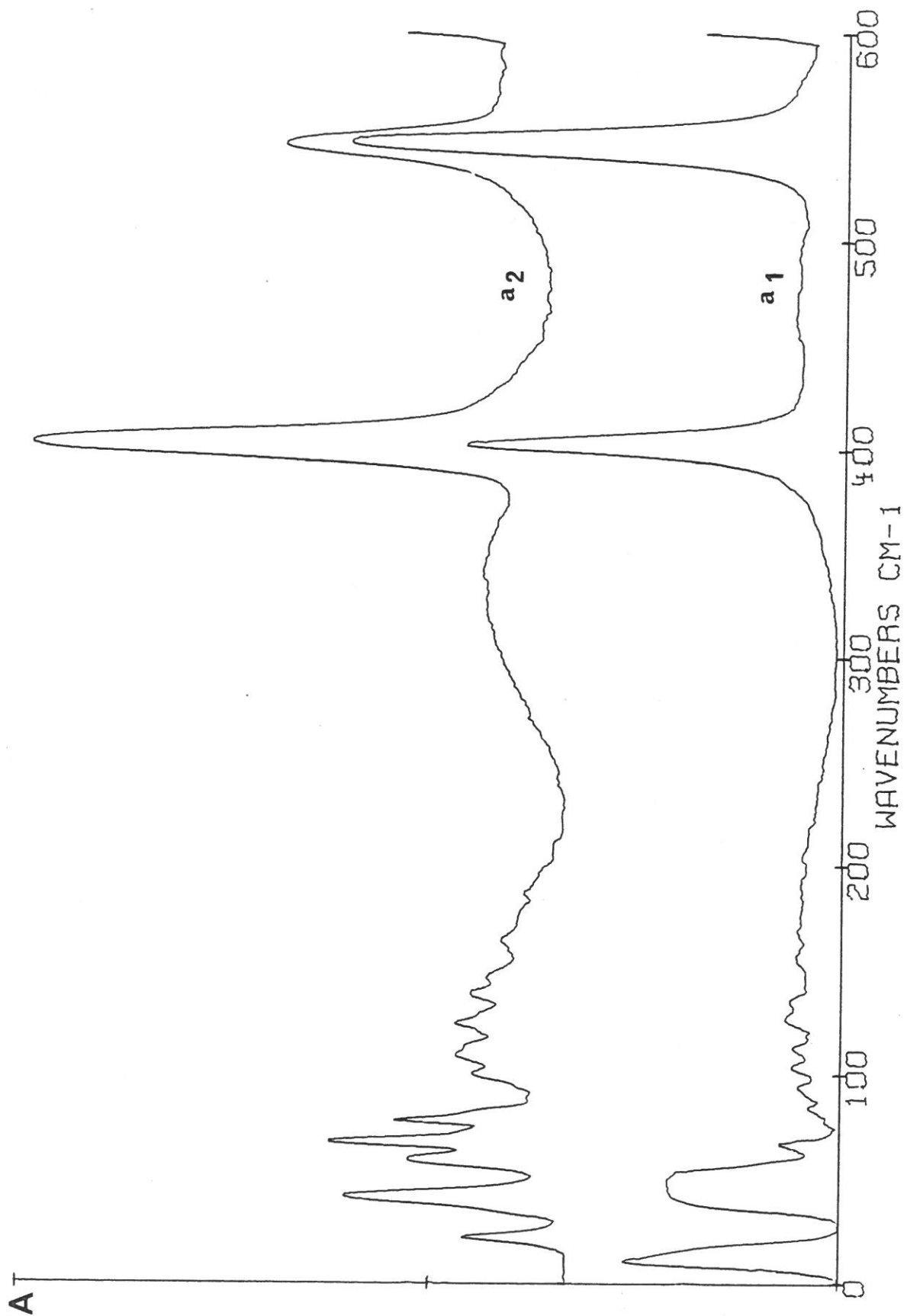


Fig. 21 : Absorption de $(\text{CD})_x$ cis dans l'infrarouge lointain
 $\vec{E} \perp \vec{E}$ (a_1) ; $\vec{E} // \vec{E}$ (a_2)

Dans le cas de la spectroscopie Raman l'activité d'une vibration est déterminée par la variation des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé. Pour un champ incident dirigé suivant la direction β et un champ diffusé parallèle à la direction γ , l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au carré de la composante du tenseur

$$I_{\beta\gamma} = k \alpha_{\beta\gamma}^2 \quad \beta, \gamma = x, y, z$$

Pour un système orienté ce tenseur s'exprime dans un système d'axes x, y, z qui sont à la fois les axes moléculaires et les axes fixes de l'échantillon.

Pour une orientation partielle, on obtient l'expression des termes du tenseur $\alpha_{\beta\gamma}$ (avec $\beta, \gamma = x, y, z$) dans le système d'axes fixes à partir des valeurs α_{ij} exprimées dans le système d'axes moléculaires X, Y, Z par $\alpha_{\beta\gamma} = R \alpha_{ij} R^{-1}$.

Pour tenir compte de la répartition statistique des chaînes du polymère on doit considérer la valeur moyenne du carré des termes du tenseur $\alpha_{\beta\gamma}^2$. L'expression de cette quantité est fonction de $\cos^2\theta$ et de $\cos^4\theta$ où θ est l'angle d'orientation des chaînes avec la direction de laminage.

Le calcul des termes $\alpha_{\beta\gamma}^2$, ne présentant pas d'intérêt particulier, ne sera pas développé ici. YEN et coll (38) atteignent des valeurs identiques de $\alpha_{\beta\gamma}^2$ à l'aide d'une méthode de calcul différente qui consiste à utiliser les angles d'Euler.

Du fait de la symétrie de révolution du système il y a seulement quatre termes indépendants : α_{xx}^2 , α_{xy}^2 , α_{xz}^2 et α_{zz}^2 .

En utilisant la valeur moyenne de $C = \overline{\cos^2 \theta}$ déterminée par spectroscopie infrarouge on peut atteindre les valeurs de $\overline{\alpha_{\beta\gamma}^2}$.

$$\text{On pose } \overline{\cos^4 \theta} = (\overline{\cos^2 \theta})^2 = C^2$$

$$C = 0.53 \quad C^2 = 0.28$$

Calculons par exemple la valeur de $\overline{\alpha_{\beta\gamma}^2}$ correspondant à une vibration de type B_{2g} caractérisée par la valeur α_{xz} du tenseur de polarisabilité

$$\overline{\alpha^2} = \overline{\alpha_{xz}^2} \begin{vmatrix} 0.29 & 0.18 & 0.13 \\ & 0.29 & 0.13 \\ & & 0.5 \end{vmatrix}$$

Si l'on considère une vibration associée à un tenseur de ce type, le rapport des intensités observées pour des polarisations xz et zz des champs incident et diffusé sera de $\frac{0.13}{0.5}$.

II-B-2 SPECTROSCOPIE RAMAN

La diffusion Raman du $(CH)_x$ a été initialement étudiée par SHIRAKAWA et coll (39) puis par d'autres auteurs (40, 41, 42).

Le spectre Raman du cis $(CH)_x$ présente trois raies intenses à 908, 1247 et 1541 cm^{-1} alors que celui du trans est composé de deux bandes principales à 1080-1120 et 1460-1520 cm^{-1} .

Il apparait ici que le nombre de vibrations donnant lieu à des raies Raman est très faible par rapport au nombre de vibrations actives déterminées par la théorie des groupes (8 vibrations pour $(\text{CH})_x$ cis et 5 pour $(\text{CH})_x$ trans). Malgré les différents travaux réalisés il semble qu'à l'heure actuelle l'attribution des raies Raman soit encore un sujet de discussion. Pour essayer d'apporter une contribution dans ce domaine nous avons réalisé une étude de cis $(\text{CH})_x$ orienté par laminage.

Le faisceau incident obtenu à l'aide d'un laser à colorant est envoyé sur l'échantillon en incidence rasante avec une puissance d'excitation de l'ordre de 25 mW afin d'éviter tout risque de dégradation de l'échantillon par échauffement. Le film de $(\text{CH})_x$ est placé sur un porte-échantillon placé dans un cryostat et immergé dans l'azote liquide.

Les spectres enregistrés dans ces conditions présentent trois raies intenses à 910, 1250, 1541 cm^{-1} . Les raies qui seraient attribuées au trans $(\text{CH})_x$ n'apparaissent que très faibles à 1100 et 1500 cm^{-1} . La longueur d'onde d'excitation est

$$\lambda = 6100 \text{ \AA}.$$

Ces mesures de spectroscopie Raman apportent donc un argument supplémentaire pour affirmer que le laminage n'induit pas d'isomérisation notable du polyacétylène.

L'intensité d'une raie Raman étant liée à la polarisabilité de la molécule, les vibrations des liaisons C-H ne donnent pas lieu à des raies intenses. En effet la vibration d'une liaison C-H peut être assimilée au seul mouvement de l'atome d'hydrogène qui possède une faible polarisabilité donc la raie résultante sera peu intense.

Lors de l'enregistrement des spectres expérimentaux l'échantillon est éclairé en incidence rasante suivant les directions Oy et Oz et l'on observe la lumière diffusée dans la direction Ox .

Si la lumière incidente est dirigée suivant Oy on atteint les polarisations zz, zy, xz et xy; par contre si l'on éclaire suivant Oz on peut étudier les polarisations xz, xy, yy, et yz.

L'examen des résultats montre que la reproductibilité des mesures n'est pas bonne et que d'autre part les facteurs de dépolarisation ne correspondent pas aux valeurs que l'on peut attendre d'après le calcul théorique effectué précédemment. Cette mauvaise correspondance des résultats permet de conclure que la diffusion Raman n'est pas décrite dans ce cas par le seul tenseur de polarisabilité, mais fait également intervenir l'absorption de la lumière incidente et diffusée d'une façon sans doute très sensible à la direction des faisceaux par rapport au film, surtout en incidence rasante, de même qu'à la direction des champs incidents et diffusés.

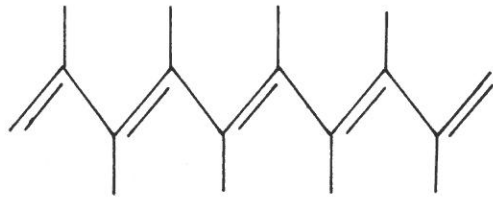
II-B-3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

a) Introduction

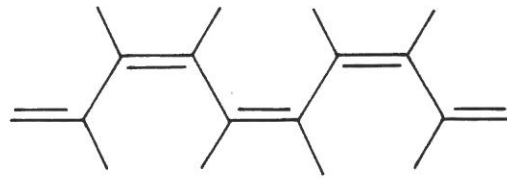
Les différentes bandes d'absorption observées dans le cas du $(CH)_x$ ont été attribuées par SHIRAKAWA et coll (4).

L'attribution des bandes caractéristiques des deux configurations cis et trans a été confirmée par l'étude de l'évolution de ces bandes avec la température de polymérisation.

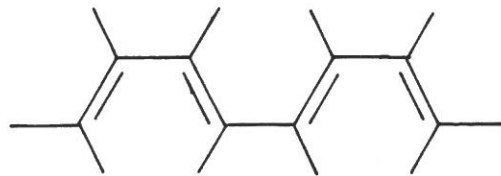
Des études de chimie quantique ont permis de conclure quant à la structure du polyacétylène (Fig. 22). La configuration cis transoïde est plus stable que la configuration trans-cisoïde (43,44).



trans-transoid



cis-transoid



trans-cisoid

Fig 22 : Différentes configurations du polyacétylène.

Les différentes bandes d'absorption du polyacétylène apparaissent à des fréquences comparables à celles observées dans tous les composés à doubles liaisons conjuguées (45,46).

Dans le tableau ci-dessous sont présentées les attributions faites par SHIRAKAWA et coll (4).

	FREQUENCE	TYPE DE VIBRATION
cis(CH) _x	446	vibration de déformation de C-C=C
	740	" déformation hors plan de C-H
	1118	" de valence C-C?
	1249-1329	" déformation dans le plan de C-H
	3044 -3057	" de valence de C-H
trans(CH) _x	1015	" déformation hors du plan de C-H
	1292	" déformation dans le plan de C-H
	3013	" de valence de C-H

Stabilité relative des configurations cis et trans

Nous désignons par "cis" la configuration cis-transoïde et par "trans" la configuration trans-transoïde. Ce sont en effet les deux configurations observées expérimentalement.

Dans le cas de l'isomère cis les deux atomes d'hydrogène portés par deux carbones adjacents sont situés du même côté de la double liaison carbone-carbone, alors que

dans le cas de l'isomère trans, il y a une alternance de position des atomes d'hydrogène.

La gêne stérique sera donc plus importante dans la configuration cis (47) en effet il existe une répulsion électronique entre les atomes d'hydrogène situés du même côté de la chaîne carbonée.

La configuration trans correspond à une situation minimum de gêne stérique, ce qui explique que le trans $(CH)_x$ soit l'isomère thermodynamiquement le plus stable. De plus, le fait que le gap énergétique du trans-polyacétylène est plus faible que celui de l'isomère cis confirme cette hypothèse.

L'isomérisation cis-trans est donc facile car elle correspond à une transformation en l'isomère le plus stable. Cette transformation est irréversible. On peut cependant constater que le passage cis-trans est favorisé par un apport d'énergie : élévation de la température. L'isomérisation cis-trans est généralement effectuée à 140-150°C, de manière à ne pas détruire le polymère (48) et à obtenir un matériau à très fort pourcentage de trans (49).

Il est intéressant de noter qu'il est possible de déterminer le rapport cis-trans à l'aide de la spectroscopie infrarouge à partir des intensités relatives des raies correspondant à chacun des isomères.

Pour calculer ce rapport on utilise les intensités des raies attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H hors du plan à 745cm^{-1} pour le cis et 1015cm^{-1} pour le trans (3).

Les pourcentages relatifs de cis et de trans sont donnés par les relations suivantes :

$$\% \text{ cis} = \frac{A \text{ cis}/745}{A \text{ cis} /745 + A \text{ trans} /1015} \times 100$$

$$\% \text{ trans} = \frac{A \text{ trans} / 1015}{A \text{ cis} /745 + A \text{ trans}/1015} \times 100$$

où A cis et A trans sont respectivement les absorptions relatives aux bandes à 745 et 1015cm⁻¹.

L'intensité A cis étant très forte elle est mesurée avec moins de précision que A trans mais est en général sous estimée ce qui conduit à une sous-estimation du pourcentage de cis.

Néanmoins les échantillons utilisés contiennent au moins 90 à 95% de cis.

b) Résultats expérimentaux

Comme nous l'avons vu, le laminage provoque un allongement des films de (CH)_x dans la direction de l'axe de laminage. L'étude par spectroscopie infrarouge en lumière polarisée met en évidence l'orientation.

Dans le cas d'échantillons orientés par laminage, il est bien évident que les fibres ne s'alignent pas toutes de la même façon et que l'on n'observe qu'une valeur moyenne de l'orientation.

Cette étude va permettre de faire une classification des raies correspondant aux vibrations parallèles et perpendiculaires aux chaînes.

- Cis (CH)_x La comparaison des spectres de cis(CH)_x à ceux du cis (CH)_x laminé montre que le laminage ne provoque pas d'isomérisation cis-trans car, après étirement on ne note pas d'augmentation d'intensité des raies à 1015 et 3013 cm⁻¹ correspondant à l'isomère trans. Le laminage produit un allongement de l'échantillon dans la direction d'étirement et une orientation partielle des fibres dans cette même direction.

Les spectres IR pris en lumière polarisée font apparaître des modifications dans l'intensité des raies selon que la direction d'orientation de l'échantillon est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation de la lumière (Fig.19) Ces différences d'intensité mettent en évidence l'orientation et donnent la possibilité de classer les vibrations. Il est à noter qu'une étude similaire a été menée parallèlement sur du $(CD)_x$ orienté par laminage.

- Cis $(CH)_x$ dopé

Les échantillons étudiés ont été faiblement dopés ($y \sim 0.5\%$). Le dopant utilisé est le pentachlorure de Molybdène $MoCl_5$ en solution dans le toluène (6) . Ce choix de dopant s'explique par la facilité de manipulation. le dopage est réalisé en phase liquide à une température de $4^\circ C$. En effet, au dessus de $25^\circ C$ la polymérisation du toluène est catalysée par $MoCl_5$, ce qui impose la réalisation du dopage à faible température.

Le laminage de ce type d'échantillon est réalisé selon la même méthode et conduit à une valeur de l'allongement identique $l/l_0 \sim 3$.

Deux cas ont été étudiés : laminage avant et après dopage, quel que soit l'ordre des traitements la valeur de l'allongement est identique.

Il faut cependant signaler que le dopage d'un échantillon laminé donc plus dense, nécessite un contact plus long avec la solution dopante.

L'étude IR en lumière polarisée montre que pour des taux de dopage équivalents, l'orientation est quasiment identique que le laminage soit effectué avant ou après dopage (Fig. 23).

Dans les deux cas, l'orientation est moins importante que pour le cis $(CH)_x$ non dopé.

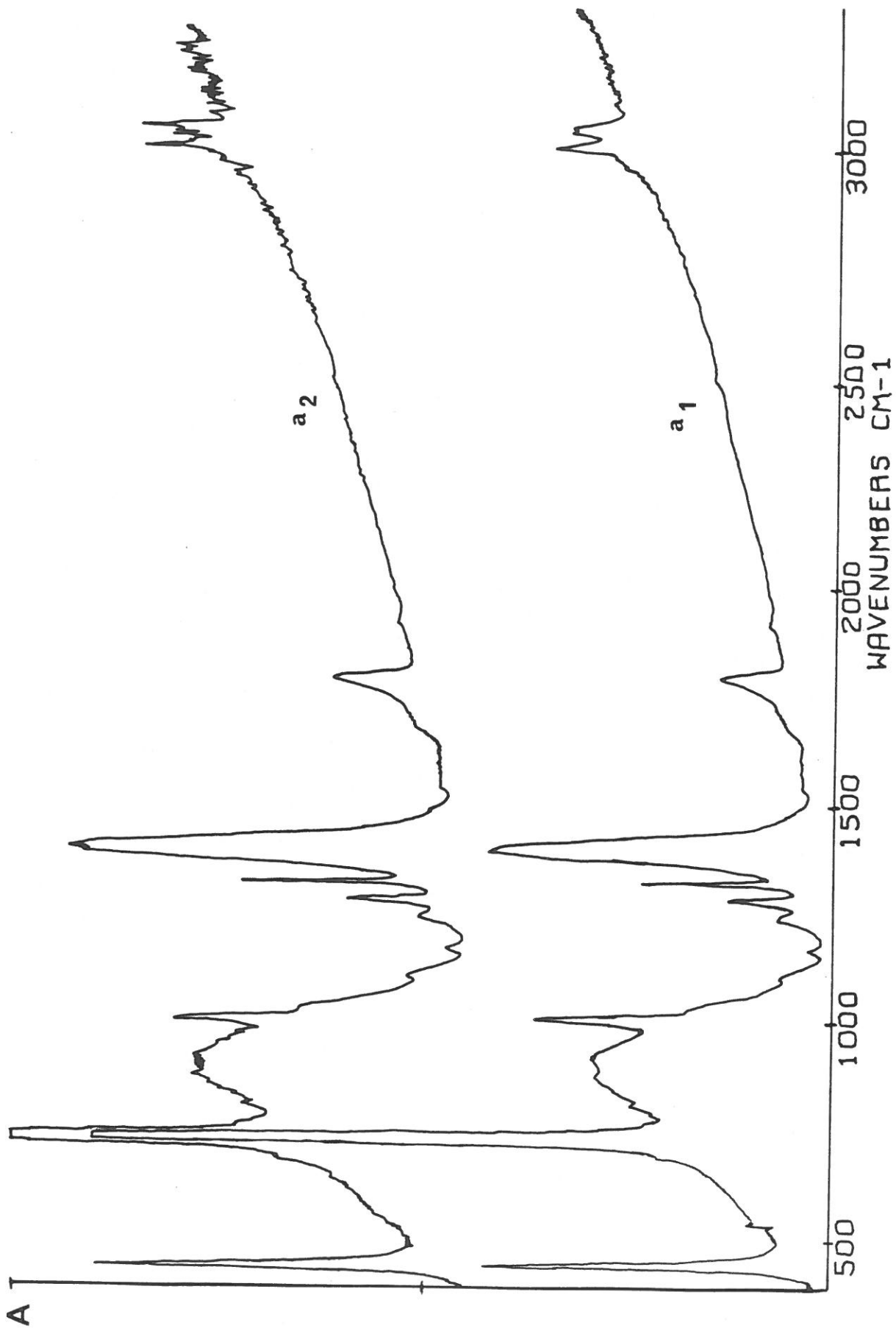


Fig 23 : Absorption infrarouge de $(\text{CH})_x$ cis laminé puis dopé à MoCl_5 ($y \sim 0.5\%$):
 $\vec{E} \perp \vec{E}$ (a_1), $\vec{E} // \vec{E}$ (a_2)

L'ordre des opérations laminage, dopage n'a donc pas d'importance, mais ce résultat se doit d'être limité à de faibles taux de dopage dans le cas de MoCl_5 . En effet, il n'est pas possible de généraliser cette conclusion pour de forts taux de dopage ou pour d'autres dopants. Il est plus difficile de réaliser une étude de $(\text{CH})_x$ fortement dopé car le faisceau infrarouge, déjà affaibli par le polariseur, est d'autant moins intense que le taux de dopage est important. Une solution à ce problème serait l'utilisation de films plus fins, mais comme nous l'avons vu précédemment, il est plus difficile de laminer des films minces.

- Trans $(\text{CH})_x$

Le $(\text{CH})_x$ trans est obtenu par isomérisation thermique de $(\text{CH})_x$ cis synthétisé à -78°C . Le traitement thermique est réalisé à 145°C pendant 20mn, l'échantillon étant placé sous vide. Le film obtenu de cette façon est riche en trans. Le spectre IR d'un échantillon trans est composé de deux raies intenses à 1015 et 3013 cm^{-1} et de deux raies de faible intensité à 1253 et 1292 cm^{-1} . Dans le spectre pris en lumière polarisée d'un échantillon trans $(\text{CH})_x$ laminé, ces raies ne sont que très faiblement modifiées par le changement de direction de polarisation de la lumière (Fig.24).

Il est déjà possible de conclure que le laminage d'un échantillon trans obtenu par traitement thermique à 145°C n'induit pas d'orientation des fibres.

Une question se pose alors : est-il possible d'obtenir un film de trans $(\text{CH})_x$ orienté et peut-on isomériser le $(\text{CH})_x$ cis orienté en conservant l'orientation ?

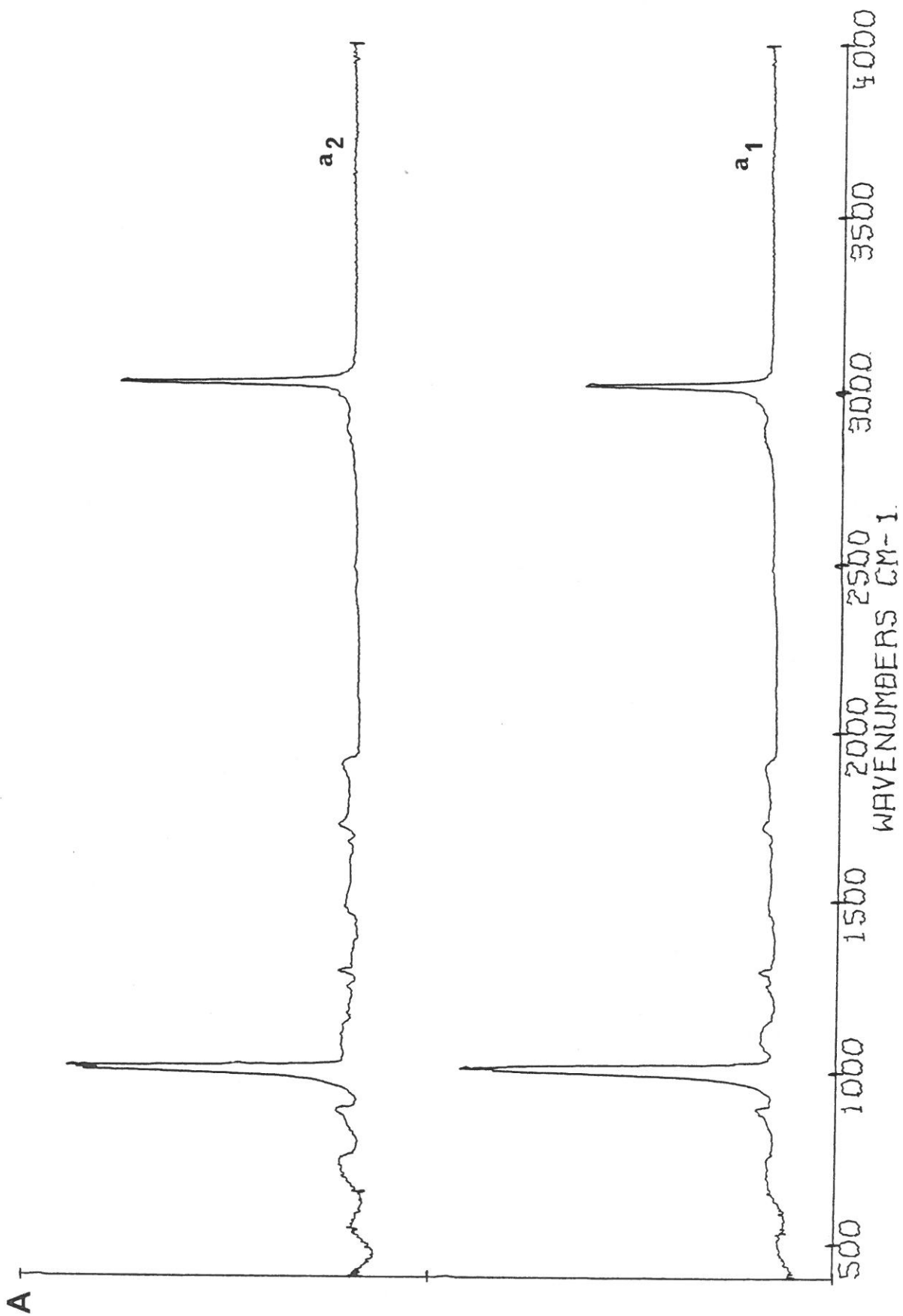


Fig. 24 : Absorption infrarouge de $(\text{CH})_x$ trans laminé
 $\vec{L} \perp \vec{E}$ (a_1) et $\vec{L} // \vec{E}$ (a_2)

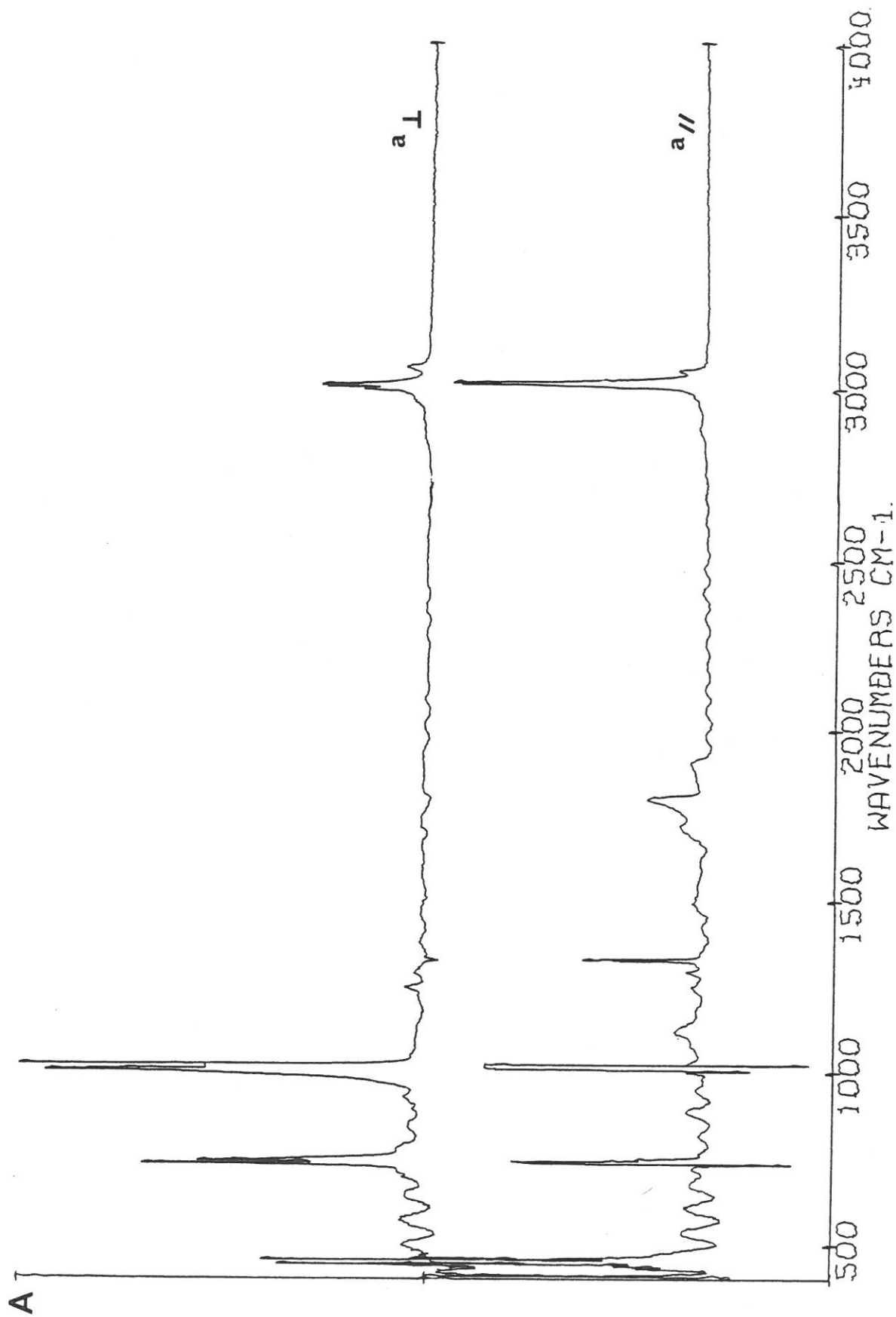


Fig. 25 : Absorption infrarouge de $(\text{CH})_x$ cis laminé puis soumis à une isomérisation thermique douce
 (a_{\perp} et a_{\parallel})

Le laminage provoque de nombreuses contraintes dans le matériau et on pourrait supposer qu'une rapide élévation de température relaxe ces tensions en entraînant une désorientation. L'isomérisation thermique par elle même impose aussi un autre type de contraintes; une chaîne de $(CH)_x$ composée de n atomes de carbone étant plus longue sous forme trans que sous forme cis.

Le passage cis-trans s'effectue donc avec un accroissement de la longueur des chaînes, ce qui signifie une réorganisation des chaînes dans le matériau.

Il est vraisemblable que les deux types de contraintes simultanément présentes dans le polymère entrent en compétition pour imposer un mécanisme de relaxation. Le phénomène résultant conduirait donc à une désorientation des fibres du polyacétyleène en même temps qu'à un relâchement des tensions.

Lors de l'isomérisation thermique, l'échantillon est soumis à une rapide élévation de température de 25 à 145°C. Une isomérisation plus douce pourrait convenir mieux pour un échantillon orienté. La variation de température subie par le polymère serait ainsi plus faible, les tensions se relaxeraient progressivement. De même l'accroissement de la longueur des chaînes ne provoquerait pas une réorganisation aussi rapide. Il semble que cette méthode de traitement plus douce, dans laquelle l'augmentation de température serait moins brutale et plus échelonnée dans le temps, permettrait de maintenir aux fibres une partie de l'orientation acquise au cours du laminage.

Un traitement thermique doux a été entrepris sur des échantillons de $\text{cis}(\text{CH})_x$ orientés par laminage.

Le $(\text{CH})_x$ cis a tout d'abord été laminé et son orientation vérifiée par spectroscopie infrarouge. Les échantillons ont alors été replacés dans des tubes scellés sous vide et placés à l'abri de la lumière dans une étuve munie d'une régulation de température.

Un échantillon cis orienté conserve toute son orientation après un traitement de 3 mois à 30°C , mais le pourcentage de trans reste encore faible. Le même résultat est obtenu pour un échantillon placé à 40°C pendant deux mois.

Les mêmes échantillons sont utilisés pour poursuivre le traitement thermique, ils sont chaque fois replacés en tube scellés sous vide, et soumis à nouveau à une élévation de température.

Un traitement de trois mois à 30°C suivi de 2 mois à 40°C et 2 mois à 50°C , ne détruit pas l'orientation de l'échantillon; seule la proportion de trans est augmentée. Un résultat identique est obtenu pour un traitement de 2 mois à 40°C suivi de 2 mois à 50°C (Fig. 25).

Ces premiers résultats permettent d'espérer obtenir des films de $\text{trans}(\text{CH})_x$ dans lesquels l'orientation serait conservée.

Il est certainement possible de réduire la durée du traitement en trouvant la température limite qui permet l'isomérisation sans modifier l'orientation. On peut en effet imaginer l'existence d'un seuil de température au-dessous duquel il n'y aurait pas relaxation des contraintes, ou même relaxation des contraintes sans désorientation des fibres.

Le traitement thermique est continué sur ces échantillons et une étude du même type est aussi entreprise sur $(CD)_x$ cis orienté par laminage.

- cis $(CH)_x$ exposé à l'air

Nous avons vu précédemment que l'exposition à l'air d'échantillons de cis $(CH)_x$ ne perturbe pas le laminage si sa durée n'excède pas 24 heures. Au-delà de cette limite on peut encore obtenir un taux d'allongement l/l_0 compris entre 1.7 et 2 jusqu'à 70 heures d'exposition à l'air.

Ce résultat montre que la présence d'air au contact du polyacétyle n'agit pas sur le taux de laminage de façon rapide. Notons que le rapport l/l_0 pour une exposition de 1 minute est assez faible : 2.2 à 2.5 (Fig. 8). Ceci est attribué au vieillissement des échantillons utilisés. Ainsi la variation de l'allongement des films n'est pas fonction du vieillissement mais seulement de la durée d'exposition à l'air ambiant.

Il est cependant important de savoir si la présence d'air entraîne des modifications du spectre infrarouge et de l'orientation. Les spectres enregistrés sur ces échantillons montrent que pour des taux d'allongement identiques, l'accroissement du temps d'exposition à l'air est accompagné d'une diminution de l'aptitude à l'orientation et d'une diminution du rapport cis/trans. On note sur les spectres (Fig. 26) une raie d'absorption assez large de faible intensité à 2880 cm^{-1} qui correspond à des modes de vibration des groupements $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$. Ceci traduit la présence de réticulations dans le polymère. Une raie à 1555 cm^{-1} pourrait correspondre aux vibrations de déformation de ces groupements.

Après 24 heures d'exposition à l'air on note l'apparition d'une raie à 1674 cm^{-1} qui prouve qu'il y a alors formation de groupes carbonylés (50,5).

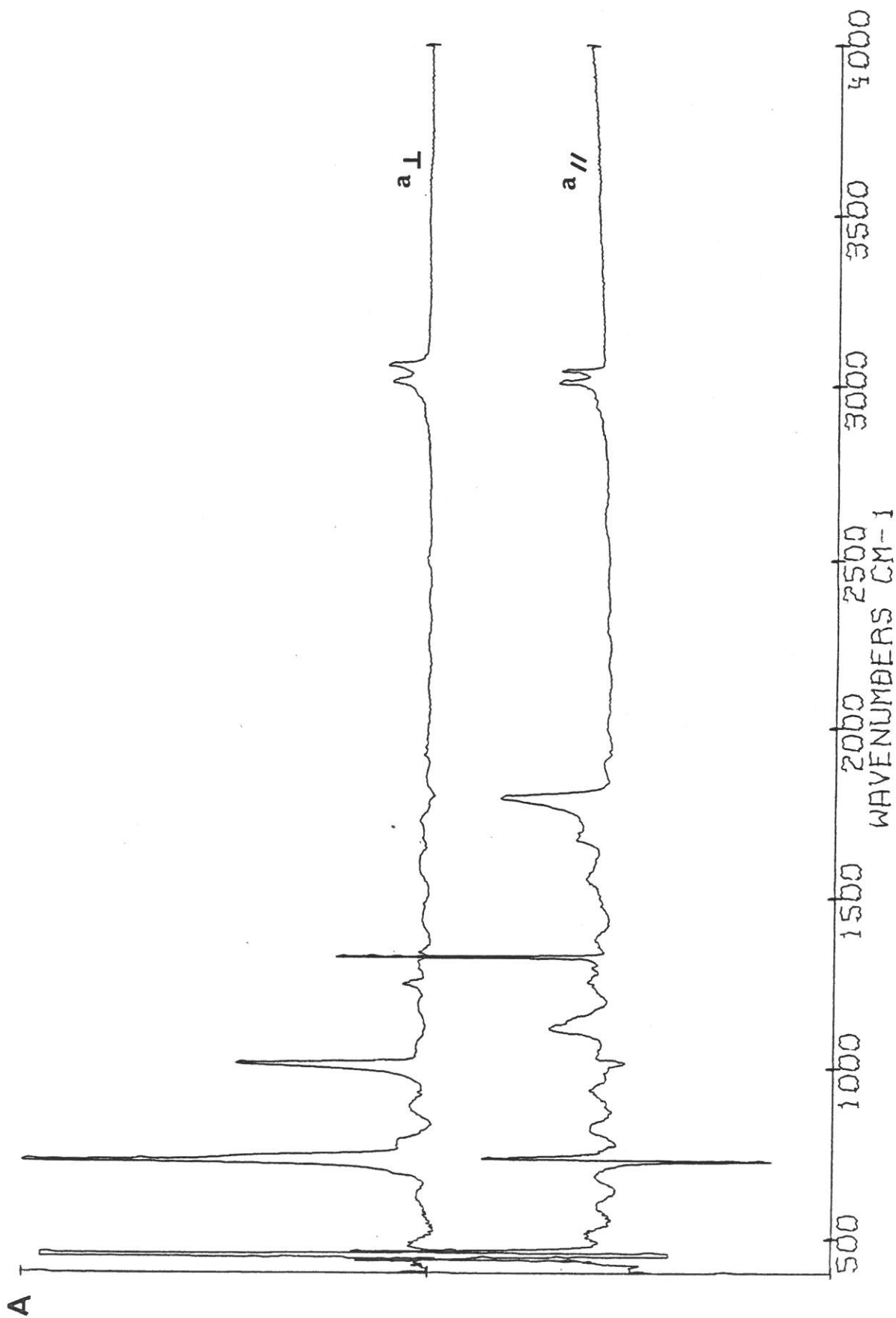


Fig. 26 : Absorption infrarouge de $(\text{CH})_x$ cis exposé à l'air pendant 24 heures avant laminage
 (a_{\perp} et a_{\parallel})

On peut noter également sur ces spectres la présence d'une raie d'absorption à 1400cm^{-1} , que l'on observe également sur les spectres de $(\text{CH})_x$ dopé, attribuée à la présence de solitons.

L'exposition à l'air conduit à un dopage par l'oxygène (52) dans un premier temps durant lequel il n'y a pas destruction des doubles liaisons, par la suite il y a dégradation du polymère et formation de liaisons $\text{C} = \text{O}$.

L'absence de raie d'absorption à $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ tend à prouver que l'exposition à l'oxygène ne fait pas apparaître de groupes hydroxyles.

On note l'apparition d'un épaulement sur la raie à 1118cm^{-1} . Cet épaulement correspond à une fréquence de 1140cm^{-1} , mais n'est pas encore expliqué.

En résumé, nous pouvons dire qu'une exposition à l'air, inférieure à 24 heures, d'un film de $\text{cis}(\text{CH})_x$ n'a pas d'influence sur le taux d'allongement l/l_0 .

L'accroissement de la durée d'exposition à l'air diminue l'aptitude à l'orientation et induit une isomérisation cis-trans. L'oxygène agit sur les chaînes en créant des réticulations et des groupements carbonyles.

c) Interprétation des spectres

SHIRAKAWA et coll(4) dans une étude I.R. de $(CH)_x$ et $(CD)_x$ établissent une correspondance entre fréquences d'absorption et modes de vibration. Ces attributions ont été réalisées à l'aide de spectres expérimentaux d'échantillons non orientés de façon à faire coïncider un maximum de résultats avec les prévisions de la théorie des groupes.

Les renseignements que nous avons obtenus par l'étude du polyacétylène laminé en lumière polarisée font apparaître un certain nombre de contradictions avec les résultats précédents (Tableaux 3 et 4).

L'étude du polymère orienté par spectroscopie infrarouge a été effectuée pour des taux d'orientation plus ou moins importants sur des échantillons de caractéristiques différentes. Tous les spectres enregistrés apportent des indications concordantes qu'il n'est donc pas possible de mettre en doute compte tenu du nombre important de répétitions.

L'ensemble de ces résultats va nous permettre de proposer une attribution cohérente de l'ensemble des raies d'absorption du $(CH)_x$ et du $(CD)_x$ cis et trans. De plus, nous verrons que ces résultats permettent de trancher définitivement entre les modèles A et B pour le trans polyacétylène.

- Trans $(CH)_x$

Les vibrations du trans $(CH)_x$ donnent lieu à de raies d'absorption à 1015, 1253, 1292 et 3011cm^{-1} . Pour cet isomère la théorie des groupes montre qu'il n'est pas possible de choisir entre les modèles A (C_{2h}) et B (D_{2h}) à partir du nombre de fréquences permises.

Les spectres pris en lumière polarisée et plus particulièrement les absorptions purement parallèle et perpendiculaire font apparaître un sens de polarisation des raies d'absorption.

Dans le cas du trans $(CH)_x$ ces polarisations sont observées sur des échantillons partiellement isomérisés (Fig. 25) car le polyacétylène totalement trans ne s'oriente pas.

La raie à 1015 cm^{-1} due aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H ne possède pas de composante sur le spectre purement parallèle.

La vibration de déformation des liaisons C-H dans le plan donne lieu à une raie de faible intensité à 1292 cm^{-1} , selon SHIRAKAWA cette raie est observée sur le spectre purement parallèle.

La raie à 3011 cm^{-1} résultant de la vibration de valence des liaisons C-H est observée sur les spectres purement parallèle et purement perpendiculaire (Fig. 25) ce qui signifie que la résultante du moment électrique associé à cette vibration possède une composante selon chacune des deux directions parallèle et perpendiculaire aux chaînes.

La théorie des groupes appliquée au modèle B prévoit que cette raie doit être polarisée perpendiculairement aux chaînes alors que dans le modèle A le mouvement donnant lieu à cette vibration s'effectue dans le plan des chaînes.

On constate sur les spectres expérimentaux (Fig. 25) que la composante parallèle est supérieure à la composante perpendiculaire.

Fréquence d'absorption				symétrie et attribution		
$(CH)_x^a$	$(CH)_x^b$	$(CD)_x^a$	$(CD)_x^b$	Modèle B	Modèle A	
3013	3011	2231	2225	B3u	Bu	valence C-H dans le plan
1292	1292					défaut
	1253	916	910	Blu	Bu	déformation C-H dans le plan
1015	1015	752	750	B2u	Au	déformation C-H hors du plan

. 72 .

a) résultats SHIRAKAWA (Ref 4)

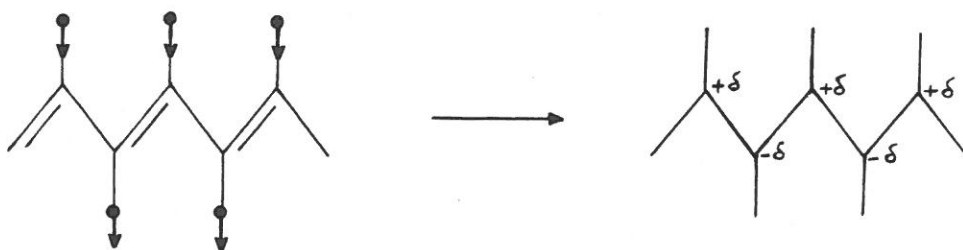
b) Ce travail

TABLEAU 3 : Attribution des raies d'absorption du $(CH)_x$ trans et du $(CD)_x$ trans

Ce qui prouve que la variation du moment électrique n'est pas colinéaire aux déplacements atomiques.

En effet, lors de l'élongation des liaisons C-H, le mouvement s'effectue perpendiculairement à la chaîne carbonée.

On peut donc penser qu'il se produit simultanément une migration de charges le long de la chaîne carbonée; cette hypothèse permet d'expliquer la présence d'une composante parallèle importante :



La raie d'absorption observée à 1253cm^{-1} est aussi formée de deux composantes parallèle et perpendiculaire, alors que la raie de fréquence 1292cm^{-1} est observée sur le spectre purement parallèle aux chaînes.

La validité du modèle A de symétrie C_{2h} est donc déduite de cette étude infrarouge. Le trans $(\text{CH})_x$ est donc formé de chaînes carbonées possédant une alternance de simples et doubles liaisons. Comparons maintenant les spectres de $(\text{CH})_x$ et $(\text{CD})_x$ qui montrent une correspondance évidente entre les raies à 3011 et 1015cm^{-1} de $(\text{CH})_x$ et à 2225 et 750cm^{-1} de $(\text{CD})_x$.

La règle de TELLER-REDLICH (53) sur le déplacement isotopique des fréquences permet de confirmer ce résultat.

Pour chaque représentation irréductible γ on a :

$$\pi_{\gamma} = \frac{\prod_i \omega_i(\text{H})}{\prod_i \omega_i(\text{D})} = \sqrt{\left(\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}}\right)^{\alpha} \left(\frac{M_{\text{H}}}{M_{\text{D}}}\right)^{\epsilon}}$$

où α et t sont respectivement le nombre de représentations engendrées par l'hydrogène et le nombre de translations de représentation irréductible γ .

Les rapports théoriques calculés sont $\Pi_{Au} = 1.363$ et $\Pi_{Bu} = 1.858$.

Le rapport expérimental pour la représentation Au est de 1.353

Dans le cas de la représentation Bu le rapport est de 1.90 si l'on associe les raies à 1292 et 910cm^{-1} , et de 1.86 si l'on associe les raies à 1253 et 910cm^{-1} .

Une étude du dopage du trans $(\text{CH})_x$ réalisée par ES-SBAI (54) montre que la raie à 1292cm^{-1} augmente avec le taux de dopage ce qui permet de penser que cette raie est due à un défaut amplifié ou activé par dopage.

Ce résultat permet d'attribuer la raie à 1253cm^{-1} à la vibration de déformation de C-H dans le plan. Cette attribution est confirmée par la valeur du rapport calculé lorsqu'on établit la correspondance entre les deux raies à 1253 et 910cm^{-1} ; valeur plus proche du rapport théorique.

- cis $(\text{CH})_x$

Le choix du modèle représentatif du cis $(\text{CH})_x$ ne peut être fait aussi simplement que dans le cas du trans, car tous les modèles envisagés sont décrits dans le même groupe de symétrie (D_{2h}), mais il a été montré que la configuration cis-transoïde, modèle C, est la plus stable (43,44).

Tout d'abord rappelons le nombre de vibrations attendues en infrarouge ainsi que leur symétrie $\Gamma_{\text{vib}} = 3B_{1u} + 1B_{2u} + 3B_{3u}$.

Il y a donc trois vibrations actives en IR parallèles aux chaînes (B_{1u}) et quatre perpendiculaires aux chaînes (B_{2u} et B_{3u}).

L'étude en lumière polarisée du matériau orienté fait apparaître la polarisation de chacune des raies d'absorption (Fig. 19-20).

Pour un certain nombre de raies ces polarisations sont identiques à celles prévues par SHIRAKAWA, elles en diffèrent dans le cas des absorptions à 3058, 3045 et 1118cm^{-1} pour $(\text{CH})_x$ et 2265, 2248 947 et 798cm^{-1} pour $(\text{CD})_x$.

Les raies observées à 1798 et 1690cm^{-1} dans le spectre de $(\text{CH})_x$ résultent de modes de combinaisons ayant une résultante parallèle aux chaînes et sont reliées aux absorptions à 1446 et 1359cm^{-1} de $(\text{CD})_x$.

Il reste donc dans le spectre sept vibrations dont quatre parallèles aux chaînes et trois perpendiculaires aux chaînes. Il apparaît ici une anomalie : il manque une vibration perpendiculaire et une des vibrations parallèles est de trop pour satisfaire la théorie des groupes. Cela signifie que l'une des vibrations parallèles n'est pas un mode fondamental de la chaîne cis parfaite. L'apport des résultats de $(\text{CD})_x$ permet de faire des corrélations entre les raies d'absorption; que l'on est en mesure de justifier par l'application de la règle de TELLER-REDLICH.

Dans le domaine des basses fréquences les absorptions à 546 et 402cm^{-1} de $(\text{CD})_x$ de façon évidente correspondent aux raies de fréquence 745 et 450cm^{-1} dans le spectre de $(\text{CH})_x$ (Fig. 20).

De même à 1330cm^{-1} une raie de $(\text{CH})_x$ intense et fine est déplacée à 1049cm^{-1} par deuteration.

Les intensités, les formes de raies et les polarisations amènent la comparaison des raies à 3045 et 3058cm^{-1} de $(\text{CH})_x$ avec celles à 2248 et 2265cm^{-1} de $(\text{CD})_x$.

TABLEAU 4 : Attribution des raies d'absorption
du $(CH)_x$ cis et du $(CD)_x$ cis

Fréquence d'absorption				Symétrie et attribution
$(CH)_x^a$	$(CH)_x^b$	$(CD)_x^a$	$(CD)_x^b$	
3057	3058 (\perp)	2275	2265 (\perp)	B _{3u} valence C-H dans le plan B _{1u} valence C-H dans le plan
3044	3045 (\parallel)	2255	2248 (\parallel)	
1800	1798 (\parallel)	1448	1446 (\parallel)	combinaisons
1690	1690 (\parallel)	1360	1359 (\parallel)	
1329	1330 (\parallel)	1050	1049 (\parallel)	B _{1u} déformation C-H dans le plan
		975	975 (\parallel)	
		947	947 (\parallel)	B _{3u} déformation C-H dans le plan
1249	1248 (\perp)	892	892 (\perp)	
1118	1118 (\parallel)	800	798 (\parallel)	défaut
740	745 (\perp)	548	546 (\perp)	B _{2u} déformation C-H hors du plan
446	450 (\parallel)	402	402 (\parallel)	B _{1u} déformation C-C=C

a) résultats SHIRAKAWA (Ref. 4)

b) Ce travail - entre parenthèses sont indiquées les polarisations parallèle ou perpendiculaire aux chaînes, observées expérimentalement.

Dans le spectre de $(CH)_x$ il reste deux raies d'absorptions à 1249 et 1118cm^{-1} alors que pour $(CD)_x$ on observe des raies aux fréquences de 975 , 947 , 892 et 798cm^{-1} . Les calculs effectués à l'aide de la règle de TELLER REDLICH donnent le rapport théorique (a) et le rapport (b) déduit des attributions de SHIRAKAWA.

	$B_{1u} (//)$	$B_{2u} (\perp \text{ hors plan})$	$B_{3u} (\perp \text{ dans plan})$
rapport(a)	1.927	1.363	1.927
" (b)	1.887	1.35	2.488
" (c)	1.922	1.364	1.889 *

(a) rapport théorique

(b) rapport calculé d'après les attributions de SHIRAKAWA (4)

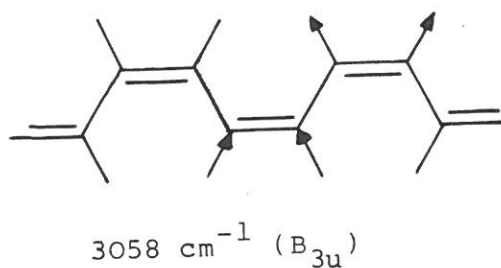
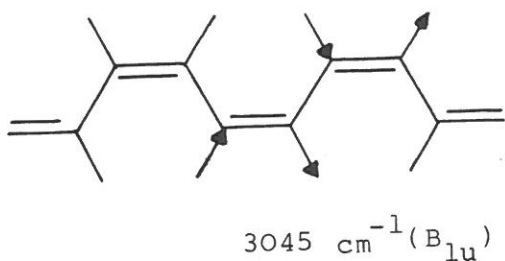
(c) rapport calculé d'après les attributions de ce travail

* valeur calculée à l'aide des deux seules fréquences attribuées.

Les vibrations de valence des liaisons C-H observées à 3058 et 3045cm^{-1} apparaissent respectivement perpendiculaire et parallèle aux chaînes ce qui correspond à une inversion de ces deux raies dans l'attribution de SHIRAKAWA. De même la raie à 1118cm^{-1} ne peut pas être classée B_{3u} puisque elle apparait parallèle aux chaînes et d'ailleurs l'ensemble des attributions B_{3u} ne satisfait pas les règles de TELLER-REDLICH.

L'accord entre le rapport théorique et expérimental pour les raies de symétrie B_{1u} et B_{2u} montre que ce classement est correct.

Regardons plus en détail l'attribution de chacune des raies. Les deux raies à 3058 et 3045 cm^{-1} sont bien issues des vibrations de valence des liaisons C-H qui peuvent être schématisées ainsi



D'autre part les raies à 745 et 450 cm^{-1} sont sans aucun doute issues respectivement des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H et des vibrations de déformation des groupes C-C=C. La polarisation expérimentalement observée est en accord avec les prévisions de la théorie des groupes. La raie d'absorption de fréquence 1330 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation des liaisons C-H dans le plan s'effectuant parallèlement aux chaînes. Son attribution ne peut être mise en doute; c'est pour cette raison que cette raie fine et intense est utilisée pour l'établissement des combinaisons linéaires des spectres expérimentaux.

La vibration de déformation des liaisons C-H dans le plan perpendiculairement aux chaînes donne lieu à une raie à 1248 cm^{-1} . La symétrie prévue par la théorie des groupes est encore vérifiée. Il reste donc la raie à 1118 cm^{-1} attribuée par SHIRAKAWA à la vibration de valence des liaisons C-C. Cette raie d'absorption

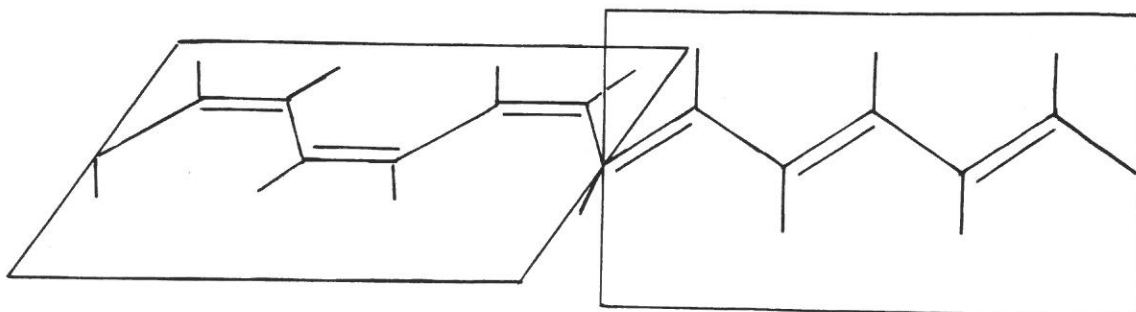
polarisée parallèlement aux chaînes (Fig.20) diminue en intensité lors du passage cis-trans.

Toutefois lors de l'isomérisation partielle et progressive d'échantillons de $\text{cis}(\text{CH})_x$, on note une faible variation de cette raie jusqu'à des taux élevés de trans où elle disparaît rapidement.

Cette constatation conduit à penser que cette raie doit être attribuée à des vibrations résultant de défauts propres au mélange cis-trans, par exemple la jonction d'une séquence cis avec une séquence trans.

En effet lors de l'isomérisation cis-trans, il se crée dans le polymère des chaînons trans à l'intérieur des chaînes cis.

Les plans contenant ces deux types de chaînes sont perpendiculaires



L'atome d'hydrogène situé au niveau du défaut ne peut être assimilé ni aux hydrogènes de type cis ni à ceux de type trans. La vibration de déformation de la liaison C-H correspondante se situerait donc à une fréquence intermédiaire aux modes de déformation dans le plan ($1248, 1253, 1330\text{cm}^{-1}$) et aux modes hors du plan ($1015, 745\text{cm}^{-1}$).

Cette hypothèse montre que la vibration de valence des liaisons C-C dans le $\text{cis}(\text{CH})_x$ donne lieu à une raie d'absorption qui n'est pas visible dans le spectre soit parce que son intensité est trop faible soit parce qu'elle est masquée par une autre raie du spectre.

La raie à 1118cm^{-1} est due à une vibration très localisée, le déplacement isotopique attendu est de l'ordre de 1.36.

La raie à 798cm^{-1} observée sur le spectre de $(\text{CD})_x$ de même polarisation et dont l'intensité varie peu lors de l'isomérisation partielle de $(\text{CD})_x$ semble bien correspondre.

Il semble que seule la raie à 892cm^{-1} de $(\text{CD})_x$ puisse résulter du déplacement isotopique de l'absorption à 1249cm^{-1} du $(\text{CH})_x$.

Compte tenu de ces données il est possible de calculer par TELLER-REDLICH, les rapports(c) en utilisant les valeurs des fréquences que nous avons observées.

Dans le cas des vibrations de symétrie B_{3u} le calcul est effectué à l'aide des fréquences des deux seules raies attribuées. La comparaison des rapports expérimentaux et théoriques montre que la raie d'absorption due à la vibration de valence des liaisons carbone-carbone manquante dans le spectre serait peu déplacée par substitution isotopique.

$$\text{En effet } 1.889 \cdot \frac{\omega_H}{\omega_D} = 1.927 \implies \frac{\omega_H}{\omega_D} = 1.02$$

Ce résultat semble logique car cette vibration ne mettant pas en jeu des atomes d'hydrogène ne doit pas être sensible à la deuteration.

Il n'y a pas de raie polarisée perpendiculairement aux chaînes qui n'ait été attribuée. La vibration de valence C-C ne donne donc pas lieu à une absorption visible en I.R.

CONCLUSION

Le laminage du polyacétylène cis produit une orientation partielle des chaînes le long de la direction d'allongement du film, alors que le polymère sous forme trans ne s'oriente pas malgré un allongement identique.

L'isomérisation thermique à 145°C détruit l'orientation d'un échantillon laminé, cependant une isomérisation plus douce permet

d'espérer obtenir du polyacétylène trans orienté.

L'exposition à l'oxygène de l'air d'un film de polyacétylène cis diminue son aptitude à l'orientation.

La spectroscopie infrarouge en lumière polarisée apporte :

- une preuve expérimentale de la validité du modèle A constitué d'une alternance de simples et doubles liaisons C-C pour la représentation du trans $(CH)_x$.
- Un moyen d'accéder à une valeur approximative du taux d'orientation d'échantillons laminés.
- Les renseignements nécessaires pour effectuer l'attribution des raies d'absorption du spectre aux vibrations moléculaires.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III - 1 ISOMERISATION THERMIQUE

Pour obtenir un film de polyacétylène trans à partir d'un film cis synthétisé à -78°C , il est nécessaire de réaliser un traitement thermique.

Un bain d'huile de silicone est porté à 145°C à l'aide d'un thermoplongeur relié à un rhéostat qui permet la régulation de la température. Lorsque cette dernière est stable, le tube contenant le polymère est plongé dans le bain d'huile.

Ce traitement thermique est appliqué à l'échantillon pendant 20 minutes : le film cis se transforme alors en film trans.

Durant le traitement thermique l'échantillon est placé dans un tube qui peut être soit scellé sous vide secondaire, soit laissé sous pompage dynamique secondaire.

Dans le cas des échantillons étudiés ici, le traitement thermique a été réalisé en tubes scellés.

On peut noter que le trans polyacétylène peut aussi être obtenu par synthèse directe, à partir du monomère, réalisée à la température de 150°C (Fig.27).

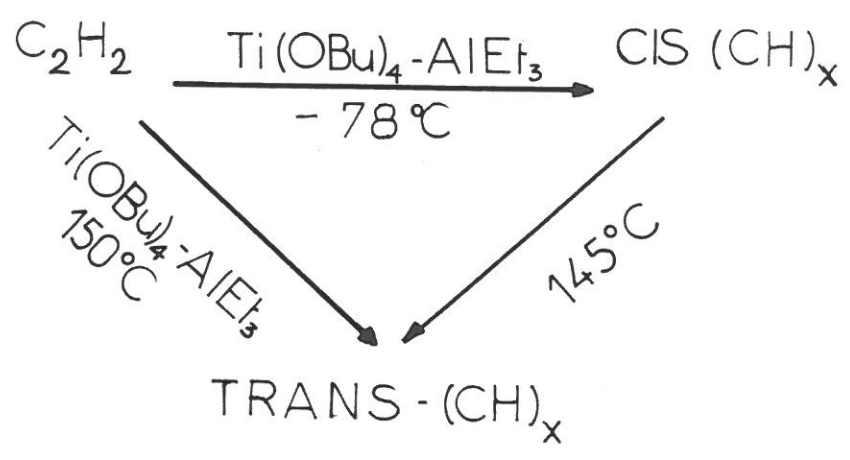


Fig.27 : Différentes voies d'obtention du trans-polyacétylène

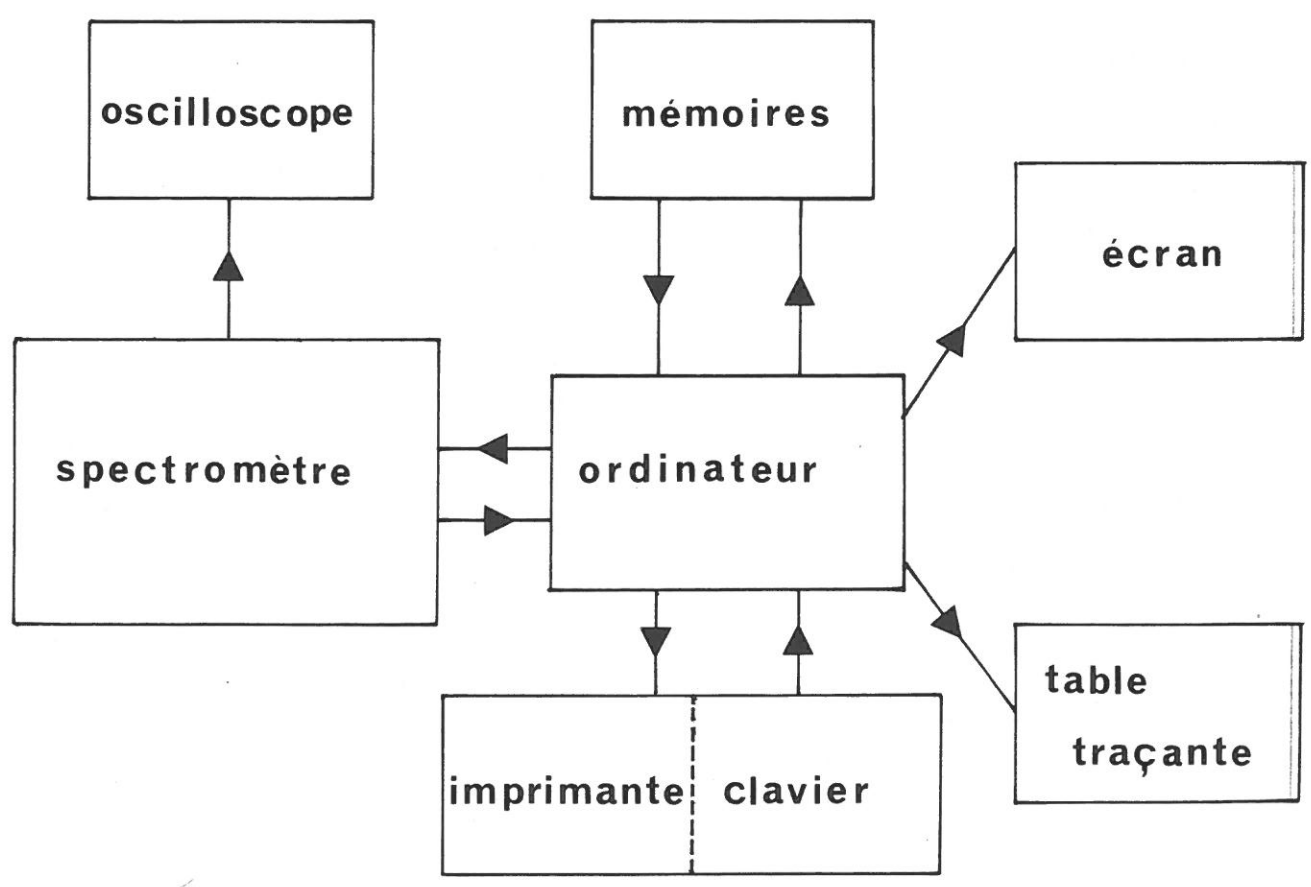


Fig.29 : Spectromètre Infrarouge par transformée de Fourier : Relations entre les différents éléments.

III -2. TECHNIQUE DE DOPAGE

Les dopages sont réalisés en phase liquide dans une solution de pentachlorure de Molybdène (MoCl_5 - Merck), dans le toluène. Le toluène utilisé est prélevé sur la rampe à vide par cryopompage dans un récipient muni d'un robinet.

Une solution de MoCl_5 est préparée sous atmosphère d'azote U dans un "glove bag" à l'aide de cristaux de MoCl_5 préalablement lavés au toluène anhydre de manière à éliminer les traces de produit altéré en surface. L'échantillon est introduit dans le récipient contenant la solution dopante qui est fermé sous azote puis placé au réfrigérateur à 4°C .

Le dopage est donc réalisé à basse température et ceci pour éviter l'amorçage de la polymérisation du toluène par MoCl_5 qui se produit aux environs de 25°C .

Après le temps de dopage désiré l'échantillon est retiré de la solution puis séché pour être utilisé.

MESURE DU TAUX DE DOPAGE

Le taux de dopage est défini par le nombre de moles d'espèce dopante par unité CH.

$$y = \frac{n_{\text{dopant}}}{n_{\text{CH}}} \times 100$$

En admettant que MoCl_5 est l'espèce dopante on peut écrire

$$y = \frac{\Delta m}{m_0} \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{MoCl}_5}}$$

avec m_0 : masse de l'échantillon avant dopage

Δm : accroissement de masse pendant le dopage.

M_{MoCl_5} , M_{CH} : masses moléculaires.

Si l'espèce dopante n'est pas MoCl_5 la valeur de y sera entachée d'une erreur systématique. Néanmoins y est proportionnel au taux réel de dopage et sa mesure constitue une échelle relative du taux de dopage.

III - 3. LAMINAGE

Le laminoir utilisé, étant très gros, ne permet pas de travailler sous atmosphère inerte, le laminage est donc effectué à l'air, et bien entendu à température ambiante.

La méthode utilisée ici consiste à placer le film de polymère entre deux plaques métalliques que l'on introduit entre les rouleaux du laminoir. Le traitement se fait en plusieurs passages successifs. Les plaques métalliques sont en cuivre ou aluminium de faible épaisseur et de dimensions légèrement supérieures à celles de l'échantillon à laminer. Leur rôle est d'augmenter l'épaisseur à introduire dans le laminoir, et donc d'homogénéiser les contraintes subies par le film de polymère.

C'est pour cette raison qu'il est important d'utiliser des plaques neuves à chaque passage de façon à éviter les déformations de l'échantillon.

En effet lorsque le métal devient trop fin et s'écrouit, il ne flue pas de façon homogène et se fissure, ce qui peut entraîner une destruction de l'échantillon qui est soumis à une distribution hétérogène de contraintes.

Des essais ont été réalisés dans le but de comparer l'efficacité des plaques de cuivre et d'aluminium.

A épaisseur égale on voit que les deux métaux peuvent être utilisés mais il semble qu'après laminage, l'échantillon se "colle" moins sur la plaque métallique lorsqu'on utilise l'aluminium. L'épaisseur des plaques métalliques employées est de l'ordre de 2/10mm.

Lors de l'étude du laminage en fonction de la durée d'exposition à l'air, les échantillons sont placés dans des tubes bouchés sous azote, conservés à -40°C , puis successivement portés à température ambiante et mis au contact de l'air. Ainsi le traitement de laminage est effectué en même temps sur tous les échantillons, donc dans les mêmes conditions.

III -4. SPECTROMETRE RPE

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil BRUKER ER 200D au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, U.S.T.L. Montpellier.

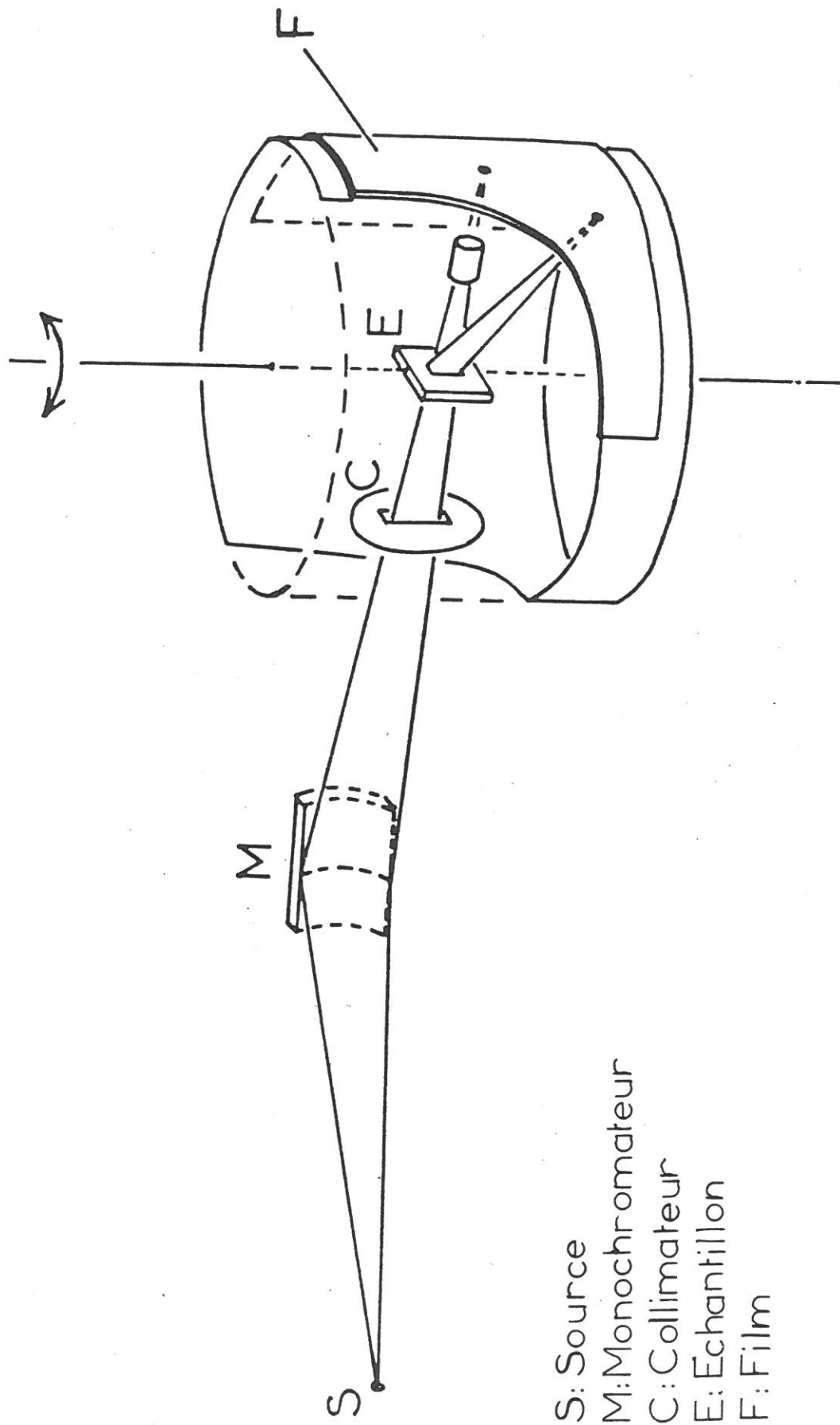
Les caractéristiques du spectromètre sont les suivantes :

- fréquence micro-ondes : 9,8 GHz
- Puissance hyperfréquence maxi : 200 mW
- " " " mini : $2 \cdot 10^{-4}$ mW
- Amplitude de la modulation du signal : 100 KHz
- Type de cavité : TE 102

III-5. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- Laboratoire de Microscopie Electronique, USTL Montpellier.

L'étude de la morphologie microscopique des films de polyacétylène non laminés et laminés a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage (JEOL, JSM -35) qui garantit une résolution de 100 \AA pour un grossissement 100 000. L'échantillon analysé est collé sur un support métallique à l'aide d'électrodag ou de laque d'argent. Il est ensuite soumis à une pulvérisation cathodique, la couche d'or de 100 \AA (dans le cas des échantillons étudiés ici) ainsi déposée assure



S: Source
M: Monochromateur
C: Collimateur
E: Echantillon
F: Film

Fig.28 : Schéma du montage expérimental de diffraction des R.X.

l'élimination des charges en surface dues au faisceau d'électrons
L'échantillon est introduit dans l'appareil et placé sous un vide de 10^{-5} .

III -6. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés au Groupe de Dynamique des Phases Condensées, USTL Montpellier.

Le montage expérimental (Fig. 28) comprend une source RX, un monochromateur courbe sélectionnant la raie K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.710 \text{ \AA}$), un film photographique placé sur une chambre cylindrique, un puits en plomb pour récupérer le faisceau direct. La chambre cylindrique peut être placée sous vide. La focalisation est réalisée sur le film photographique.

Remarque : Le polyacétylène étant composé d'atomes légers C,H la réalisation d'un cliché demande une longue durée d'exposition.

III -7. SPECTROMETRE RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés au laboratoire de Physique Cristalline du Pr J.CHAPELLE à Orsay en collaboration avec le Pr. S.LEFRANT.

Le montage expérimental est constitué d'un double monochromateur JOBIN-YVON (RAMANOR HG2S) équipé d'un compteur de photons. Le faisceau incident, provenant d'un laser à colorant, est envoyé sur l'échantillon sous incidence rasante. Les spectres ont été enregistrés à basse température de façon à limiter l'isomérisation thermique. Pour cela, on utilise un cryostat rempli d'azote liquide. Le film de $(CH)_x$ préalablement fixé sur un porte échantillon est placé dans le cryostat et immergé dans l'azote liquide. Dans le même but de protection du polyacétylène, la puissance d'excitation utilisée a été de 20 à 30mW afin d'éviter tout risque de dégradation de l'échantillon.

III -8. SPECTROMETRE INFRAROUGE

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre par transformée de Fourier rapide BRUKER IFS 113.

La spectrométrie par transformée de Fourier est une spectrométrie interférentielle dont le but est de séparer les radiations émises par la source en appliquant une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chaque élément spectral.

Le spectromètre est donc constitué d'un interféromètre de type Michelson. La radiation I.R. est focalisée sur une lame séparatrice les faisceaux transmis et réfléchis sont envoyés sur les deux faces d'un miroir plan mobile placé sur un coussin d'air (55).

Après recombinaison des deux faisceaux au niveau de la séparatrice, la lumière modulée est envoyée sur l'échantillon qui absorbe plus ou moins certaines des radiations. Le faisceau atteint alors le détecteur dont la réponse peut être visualisée sur l'oscilloscope.

Cette réponse doit être ensuite enregistrée par l'ordinateur, l'enregistrement se fait point par point. Après accumulation d'un certain nombre d'interférogrammes (SCANS) l'ordinateur procède au calcul de la transformée de Fourier inverse de la moyenne de tous les interférogrammes. Plus le nombre de scans est important plus le rapport bruit/signal est faible.

Le spectre calculé peut alors être visualisé sur l'écran.

Le spectromètre fonctionne sous vide primaire pour éviter l'absorption atmosphérique. Il est constitué de différents blocs : source, interféromètre, compartiment échantillon, détecteur.

Le compartiment échantillon pouvant être isolé des autres parties, il est possible d'accéder aux échantillons sans casser le vide dans les autres blocs.

Le changement de lame séparatrice, ou d'échantillon est commandé au spectromètre au moyen de l'ordinateur.

Pour l'ordinateur, le spectromètre n'est qu'un périphérique. Les ordres sont donnés au spectromètre par l'opérateur, par l'intermédiaire du clavier, et leur exécution est assurée par l'ordinateur.

Une fois tous les paramètres choisis par l'opérateur, le spectre est enregistré par le spectromètre, transmis à l'ordinateur qui le stocke dans sa mémoire "disque dur".

Les résultats peuvent éventuellement être transférés sur des disques souples amovibles, visualisés sur l'écran ou sur la table traçante (Fig.29).

Les spectres enregistrés étant conservés sur des mémoires peuvent donc être étudiés et soumis à des traitements mathématiques grâce à l'ordinateur. On peut en effet réaliser des additions, soustractions, combinaisons linéaires de deux spectres, etc...

Séparatrices utilisées : 400-6000 cm^{-1} lame de Ge sur support KBr
0-600 cm^{-1} lame de Mylar

CONCLUSION GENERALE

Nous allons rappeler les principaux résultats qui se dégagent des études réalisées dans ce travail.

- Du point de vue de la synthèse du matériau, nous avons réussi à maîtriser au laboratoire la technique de polymérisation. Il nous est possible de fixer des conditions opératoires permettant d'obtenir un film de caractéristiques bien définies et de même de reproduire assez fidèlement une polymérisation donnée.

- Nous avons mis au point une technique d'orientation par laminage de films de polyacétylène cis.

- Le laminage du polyacétylène trans obtenu par les méthodes usuelles, ne conduisant pas à une orientation, nous avons réalisé une isomérisation thermique douce qui conserve l'orientation du matériau tout au long de la transformation cis-trans.

- Une étude spectroscopique (I.R en lumière polarisée) nous apporte :
une preuve expérimentale de la structure moléculaire de l'isomère trans,
.la possibilité d'évaluer l'orientation d'un film de polyacétylène,
.les renseignements nécessaires pour établir une attribution cohérente de toutes les raies du spectre infrarouge de $(CH)_x$ et $(CD)_x$ aussi bien sous forme cis que sous forme trans.

=====

A N N E X E

CALCUL DES CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS CATALYTIQUES ET DU RAPPORT Al/Ti

Les solutions catalytiques de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et Al Et_3 sont préparées dans des récipients de masses respectives m_0 et m'_0 .
Après addition du toluène on obtient m_1 et m'_1 et après addition du catalyseur m_2 et m'_2 .

Un volume fixé de chacune des solutions est prélevé pour être injecté dans le réacteur. A la suite de ce prélèvement la pesée donne m_3 et m'_3 .

	Ti(OBu) ₄	AlEt ₃
Récipient vide	m_0	m'_0
" vide +toluène	m_1	m'_1
" " +catalyseur	m_2	m'_2
Récipient après prélèvement	m_3	m'_3

Densité des solutions

La masse de la solution est donnée par $m_2 - m_0$.
On suppose qu'il n'y a pas de contraction de volume lors du mélange du toluène et du catalyseur.

Le volume de la solution est donc :
$$\frac{m_1 - m_0}{d_T} + \frac{m_2 - m_1}{d_{Ti}}$$

où d_T et d_{Ti} sont les densités du toluène et du tetrabutoxytitane
La densité de la solution de tetrabutoxytitane dans le toluène est donnée par :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{\frac{m_1 - m_0}{d_T} + \frac{m_2 - m_1}{d_T}}$$

De même on obtient la densité de la solution de triéthylaluminium dans le toluène

$$d' = \frac{m'_2 - m'_0}{\frac{m'_1 - m'_0}{d_T} + \frac{m'_2 - m'_1}{d_{Al}}}$$

Concentration des solutions

On a utilisé $(m_2 - m_1)$ g de tetrabutoxytitane d'où $\frac{m_2 - m_0}{M}$ moles

dans un volume $\frac{m_2 - m_0}{d}$

La concentration de la solution est donnée par :

$$C_{Ti} = \frac{1000}{M} \frac{d (m_2 - m_1)}{(m_2 - m_0)} \quad \text{mol.l}^{-1}$$

$$\text{de même } C_{Al} = \frac{1000}{M'} \frac{d' (m'_2 - m'_1)}{(m'_2 - m'_0)} \quad \text{mol.l}^{-1}$$

Concentrations dans le mélange réactionnel

On a injecté dans le réacteur $(m_2 - m_3)$ g de solution de concentration C_{Ti} et $(m'_2 - m'_3)$ g de solution de concentration C_{Al} , donc un volume total V de solution catalytique

$$V = \frac{m_2 - m_3}{d} + \frac{m'_2 - m'_3}{d'}$$

Il y a donc dans le réacteur $\frac{(m_2 - m_3)}{d}$ ml de solution de

tetrabutoxytitane soit n moles de tetrabutoxytitane

$$n = \frac{(m_2 - m_3) (m_2 - m_1)}{M (m_2 - m_0)}$$

de même

$$n' = \frac{(m'_2 - m'_3) (m'_2 - m'_1)}{M' (m'_2 - m'_0)}$$

n étant le nombre de moles de triéthylaluminium dans le réacteur. Les concentrations à l'intérieur du réacteur sont donc données par

$$[Ti] = \frac{1000 n}{V} = \frac{1000 (m_2 - m_3) (m_2 - m_1)}{M V (m_2 - m_0)}$$

$$[Al] = \frac{1000 n'}{V} = \frac{1000 (m'_2 - m'_3) (m'_2 - m'_1)}{M' V (m'_2 - m'_0)}$$

Le rapport Al/Ti effectivement utilisé est alors donné par :

$$\frac{[Al]}{[Ti]} = \frac{n'}{n} = \frac{M (m_2 - m_0) (m'_2 - m'_3) (m'_2 - m'_1)}{M' (m'_2 - m'_0) (m_2 - m_3) (m_2 - m_1)}$$

Quelques valeurs numériques :

$$d_T = 0.867 \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$d_{Ti} = 1.00$$

$$d_{Al} = 0.83$$

$$M = 340.36$$

$$M' = 114.17$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.NATTA, G.MAZZANTI, P.CORRADINI
Atti. Acad.Nazl. Lincei, Rend.class.Sci. Fis.
Mat. 8, 25, 3 (1958).
- 2 - S.IKEDA, A.TAMAKI
International Symposium on Macromolecular Chemistry
Tokyo, Kyoto, I. 124 (1966).
- 3 - T.ITO, H.SHIRAKAWA, S.IKEDA
J. Polym. Sci., Polym. chem. 12, 11 (1974).
- 4 - H.SHIRAKAWA, S.IKEDA,
Polymer J., 2, 231 (1971).
- 5 - M.ALDISSI, C.LINAYA, J.SLEDZ, F.SHUE, L.GIRAL, J.M.FABRE,
M.ROLLAND
Polymer, 23, 243 (1982).
- 6 - M.ALDISSI - Thèse d'Etat, Montpellier (1981).
- 7 - T.S. DZHABIEV, R.D. SABIROVA, A.E. SHILOV
Kinetic.Katal., 5 (3), 441 (1964).
- 8 - M.TAKEDA, K.LIMURA, Y.NOZAWA, M.HISATOME, N.KOIDE
J.Polym. Sci.,C, 23, 741 (1968).
- 9 - H.HIRAI, K.HIRAKI, I.NOGUCHI, T.INOUE, S.MAKISHIMA,
J.Polym. Sci., A1, 8, 2393 (1970).
- 10 - J.C.W. CHIEN, F.C.KARASZ, G.E.WNEK, A.G. MAC-DIARMID,
A.J.HEEGER
J.Polym. Sci., Lett. Ed., 18, 45 (1980).
- 11 - G.NATTA, L.PORRI, A.CARBONARO, G.STOPPA
Makromol. Chem., 77, 114 (1964).
- 12 - C.E.M. BAWN, R.SYMCOX
J.Polym. Sci.,34, 139(1959).
- 13 - D.H.DAWES, C.A.WINKEER
J.Polym.Sci.A 2, 3029(1964).
- 14 - M.A.DRUY, C.H.TSANG, N.BROWN, A.J.HEEGER, A.G. MAC-DIARMID,
J.Polym.Sci.,18, 429(1980).

- 15 - G.E.WNEK, J.C.W.CHIEN, F.E.KARASZ, M.A.DRUY, A.G.MAC-DIARMID,
A.J.HEEGER
J.Polym.Sci., Lett.Ed., 17, 779(1979).
- 16 - M.A.DRUY, PH.D. Thesis, University of Pennsylvania,
Philadelphia(1981).
- 17 - A.G.MAC-DIARMID - Communication privée.
- 18 - C.R.FINCHER.Jr, D.L.PEEBLES, A.J.HEEGER, M.A. DRUY,
Y.MATSUMURA, A.G. MAC-DIARMID, H.SHIRAKAWA, S.IKEDA
Solid. St. Comm., 27, 489(1978).
- 19 - C.R.FINCHER, Jr., M.OZAKI, M.TANAKA, D.PEEBLES, L. LAUHLAN
A.J.HEEGER
Phys.Review B, 20, 1589 (1979).
- 20 - A.G. MAC-DIARMID, A.J. HEEGER
Synth.Metals, 1, 101 (1979/80).
- 21 - Y.W.PARK, M.A. DRUY, C.K.CHIANG, A.G. MAC-DIARMID, A.J.
HEEGER, H.SHIRAKAWA, S.IKEDA
J.Polym. Sci., Lett. Ed., 17, 195(1979).
- 22 - H.SHIRAKAWA, S.IKEDA,
Synth. Metals, 1, 175(1979/80).
- 23 - G.VANCSO, O.EGYED, S.PEKKER, A.JANOSSY
Polymer, 23, 14 (1982).
- 24 - M.ROLLAND, M.J.N. ABADIE
Journal de Chimie Physique (soumis à publication)
- 25 - P.BERNIER, M.ROLLAND, C.LINAYA, M.ALDISSI
Polymer, 21, 7 (1980)
- 26 - I.B. GOLDBERG, H.R. CROWE, P.R.NEWMAN, A.J.HEEGER, A.G.
MAC-DIARMID
J.Chem.Phys., 70, (3), 1132 (1979).
- 27 - H.SHIRAKAWA, M.SATO, A.HAMANO, S.KAWAKAMI, K.SOGA, S.IKEDA
Macromolécules, 13, 457(1980).
- 28 - H.SHIRAKAWA, T.ITO, S.IKEDA
Makromol. Chem., 179, 1565, (1978)
- 29 - R.H.BAUGHMAN, S.L.HSU, G.P.PEZ, A.J.SIGNORELLI
J.Chem. Phys., 68, 5405 (1978).
- 30 - J.C.W.CHIEN, F.E.KARASZ, K.SHIMAMURA
Macromolecules, 15, 1012 (1982).

- 31 - G. LIESER, G. WEGNER, W. MULLER, V. ENKELMANN
Makromol. Chem., Rapid. Comm., 1, 621 (1980)
W. MEYER, Makromol. Chem., Rapid Comm., 1,
627 (1980)
- 32 - K. SHIMAMURA, F.E. KARASZ, J.A. HIRSH, J.C. W. CHIEN
Nature, (1981).
- 33 - C.R. FINCHER, Jr, C.E. CHEN, A.J. HEEGER, A.G. MAC DIARMID,
J.B. HASTINGS
Phys. Rev. Lett., 48, 100 (1982).
- 34 - H. SHIRAKAWA, T. ITO
Polymer, 8, 460 (1973).
- 35 - R.H. BAUGHMAN, S.L. HSU, L.R. ANDERSON, G.P. PEZ, A.J. SIGNORELLI
Molecular Metals, W.E. HATFIELD,
Ed. Plenum Press, New York (1979).
- 36 - F. DEVREUX, J. DORY, L. MIHALY, L. PEKKER, A. JANOSSY, M. KERTESZ
J. Polym. Sci., 19 743 (1981)
- 37 - A. MONTANER, M. GALTIER, C. BENOIT, M. ALDISSI
Phys. Stat. Sol., 66, 267 (1981).
- 38 - S. JEN, N.A. CLARK, P.S. PERSHAN, E.B. PRIESTLEY
J. Chem. Phys. 66 (10), 4635 (1977).
- 39 - H. SHIRAKAWA, T. ITO, S. IKEDA
Polym. J., 4, 460 (1973).
- 40 - S. LEFRANT, L.S. LICHTMANN, H. TEMKIN, D.B. FITCHEN, D.C. MILLER
G.E. WHITWELL II, J. M. BURLITCH
Solid. St. Comm. 29, 191 (1978).
- 41 - H. KUZMANY - Phys. St. Sol. (b), 97, 521 (1980).
- 42 - L.S. LICHTMANN, A. SARHANGHI, D.B. FITCHEN
Solid. St. Comm. 36, 869 (1980).
- 43 - T. YAMABE, K. TANAKA, H. TERAMA, E.K. FUKUI, A. IMAMURA,
H. SHIRAKAWA, S. IKEDA
Solid. St. Comm., 29, 329 (1979).
- 44 - D. BREDAS, J.M. ANDRE, J. DEL HALLE
J. of Molecular Structure, 87, 237 (1982).
- 45 - K. LUNDE, L. ZECHMEISTER
Acta. Chem. Scand., 8, 1421 (1954)

- 46 - J.C.H. HWA, P.L. DE BENNEVILLE, H.J. SIMS
J. Amer. Chem. Soc., 82, 2537 (1960).
- 47 - T. ITO, H. SHIRAKAWA, S. IKEDA
J. Polym. Sci., 13, 1943 (1975).
- 48 - P. BERNIER, C. LINAYA, M. ROLLAND, M. ALDISSI
J. Physique Lettres, 42, L295 (1981).
- 49 - A. MONTANER, M. GALTIER, C. BENOIT, M. ALDISSI
Solid. St. Comm. , 39 , 99 (1982).
- 50 - S.P.S. YEN, R. SOMOANO, S.K. KHANNA, A. REMBAUM
Solid. St. Comm. , 36, 339 (1980).
- 51 - M. ALDISSI, M. ROLLAND, F. SCHUE
Phys. St. Sol. (a), 69, 733 (1982).
- 52 - J.M. POCHAN, H.W. GIBSON, F.C. BAILEY
J. Polym. Sci., Lett. Ed. 18, 447 (1980).
- 53 - O. REDLICH, Z. Phys. Chem. B, 28, 371 (1935).
- 54 - A. ES-SBAI, communication privée.
- 55 - J.M. GAY - Thèse de 3è cycle, Montpellier (1983).

ANNEE 1983

CHARBONNEL Monique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC (MONTPELLIER II)

RESUME :

Nous avons étudié l'influence des conditions de polymérisation sur les caractéristiques physiques du polyacétylène. Le contrôle des différents paramètres de la réaction permet d'effectuer des polymérisations dans des conditions reproductibles et de prédéterminer les caractéristiques du matériau obtenu.

Nous avons réalisé par laminage une orientation du cis-polyacétylène et nous proposons une méthode d'obtention du trans-polyacétylène orienté.

La spectroscopie infrarouge en lumière polarisée, la diffraction des Rayons X et la microscopie électronique permettent la mise en évidence et l'évaluation de cette orientation.

L'interprétation complète des spectres d'absorption infrarouge du polyacétylène et du polyacétylène deutérié sous leurs formes cis et trans a pu être réalisée.

MOTS-CLES : - Polymérisation

- orientation

- Polyacétylène

- Spectroscopie Infrarouge

- Laminage