

# Synthèse et caractérisation d'un polymère conducteur : le polypyrrole

par Alexandre LIMA, Saïd SADKI, Khémara KHAM et Claude CHEVROT  
Laboratoire de Recherche sur les Polymères  
et les Matériaux Électroactifs  
Université de Cergy-Pontoise  
6, mail Gay-Lussac - 95031 Cergy-Pontoise Cedex

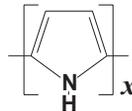
## RÉSUMÉ

*Une voie de synthèse d'un polymère conducteur est proposée. Il s'agit de la polymérisation du pyrrole dans un milieu aqueux. L'ensemble de la préparation du polypyrrole, en quatre étapes, est simple et ne fait pas appel à des réactifs dangereux. Il est aussi proposé une mesure de conductivité du polymère ainsi que la réalisation d'un spectre infrarouge. Cette synthèse de polymère peut faire l'objet d'une séance de travaux pratiques correspondant à un niveau du premier ou second cycle universitaire.*

## 1. INTRODUCTION

Les polymères conjugués sont caractérisés par une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison du matériau partiellement oxydé [1] autorise une délocalisation des électrons des orbitales  $\pi$  et confère au polymère un caractère comparable à celui des métaux d'un point de vue de la conduction électronique. C'est pourquoi l'on appelle aussi ces matériaux des polymères conducteurs électroniques.

Le polymère dont nous proposons ici la synthèse et la caractérisation fait partie de la famille des polymères conducteurs : il s'agit du polypyrrole (PPy).



Sa synthèse est réalisable dans l'eau et ne requiert pas l'utilisation de réactifs particulièrement dangereux. La partie de synthèse proprement dite est d'une courte durée (deux à trois heures maximum). Par contre, la récupération est plus longue, notamment en ce qui concerne le séchage du polymère qui peut s'étaler sur plusieurs journées.

La partie expérimentale se présente en quatre parties :

- la distillation du pyrrole (quarante-cinq minutes),
- la synthèse du Ppy (deux heures),

- la récupération du Ppy (le séchage s'étend sur vingt-quatre heures ou plus),
- la caractérisation du Ppy.

## 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 2.1. La distillation du pyrrole

Le monomère doit être préalablement distillé. Le pyrrole disponible dans le commerce n'est pur qu'à 99 %. Il est de couleur brune et doit être conservé au froid (environ 4°C) et à l'abri de la lumière. Après distillation, le pyrrole se présente comme un liquide incolore. Sous vide primaire, le passage du pyrrole a lieu à 43°C. On pourra remplacer la pompe par une trompe à eau, ce qui n'aura d'incidence que sur la durée de la distillation. La figure 1 représente le montage de distillation que nous avons utilisé.

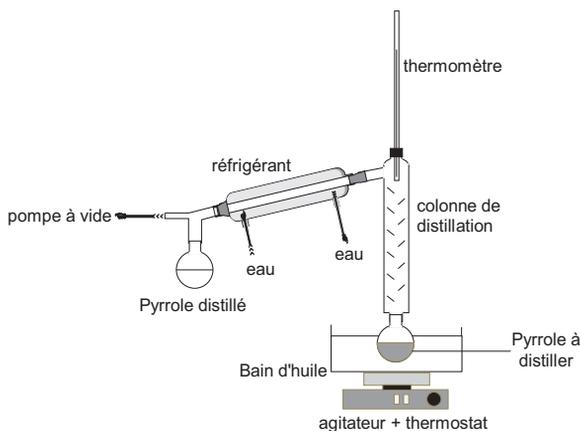


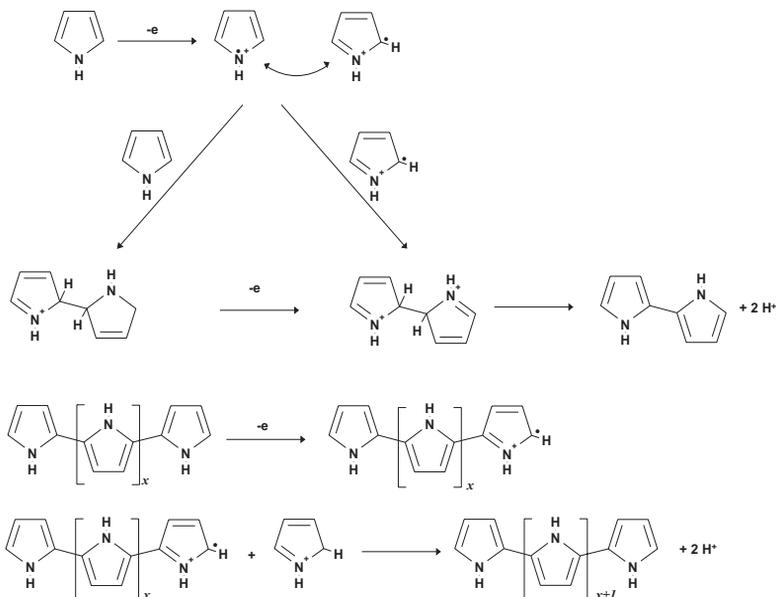
Figure 1

### 2.2. La synthèse du PPy

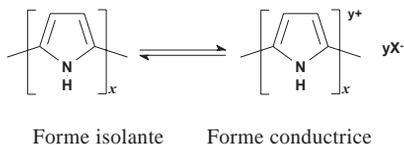
Le polymère s'obtient par action d'un agent oxydant sur le monomère. On utilise souvent un sel de métal de transition comme par exemple le chlorure de fer (III). La formation du dimère se décompose en trois étapes :

- l'oxydation du monomère en un radical cation (processus rédox),
- le couplage de deux radicaux cations, donnant naissance à un dimère chargé positivement,
- la perte de deux protons, donnant naissance à un dimère électriquement neutre.

Par la suite, l'oxydation du dimère, puis des oligomères permettra la croissance des chaînes de polymère [2]. Le schéma réactionnel suivant propose le mécanisme de polymérisation du pyrrole le plus communément admis.



Le polymère obtenu est partiellement chargé positivement d'après le schéma suivant :



où  $X^-$  représente l'anion dopant inséré dans le polypyrrole dopé pour conserver l'électroneutralité électrique du matériau et provenant de l'agent oxydant (dans le cas du chlorure de fer (III),  $X^- = \text{FeCl}_4^-$ ) et  $y$  est le taux de dopage du polypyrrole (généralement  $y = 0,25$  à  $0,33$  pour le polypyrrole).

Le mode opératoire pour réaliser la synthèse que nous décrivons ci-après nécessite le montage représenté sur la figure 2.

Dans un tricol de 150 mL, on introduit 37,5 mL d'eau distillée et 0,75 mL (0,011 mole) de pyrrole (prélevé grâce à une pipette de précision).

Au milieu réactionnel obtenu, on ajoute, sous agitation à 20°C et en quinze minutes 7,4 g (0,0275 mole) de chlorure ferrique ( $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ ) dissous dans 12,5 mL d'eau distillée.

Le tricol est maintenu deux heures à 20°C sous agitation.

On pourra apporter quelques variantes à ce mode opératoire. En effet, les caractéristiques du polymère que nous obtiendrons dépendent de la température de synthèse, de la stœchiométrie de la réaction ou encore de la nature de l'oxydant. Par exemple, la conductivité du PPy est d'autant meilleure que la température de la synthèse est faible. On pourra ainsi préférer réaliser la synthèse à 0°C (en ajoutant un bain de glace sous le tricol).

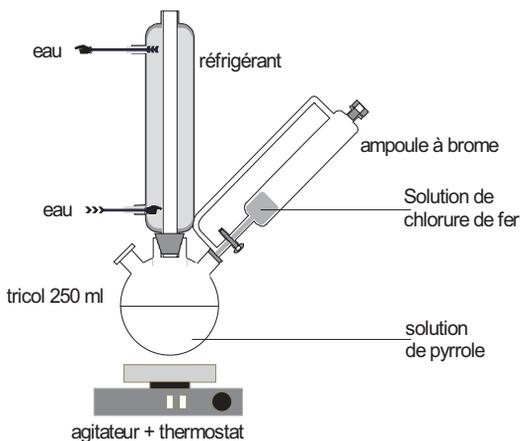


Figure 2

### 2.3. La récupération du PPy

Cette étape comprend le filtrage, une série de lavages et le séchage du PPy. Le polymère se présente sous forme d'une poudre noire précipitée au fond du tricol.

- Le filtrage aura lieu au filtre Büchner.
- Une série de trois lavages au filtre Büchner est préconisée pour purifier le PPy :
  - trois lavages avec 40 mL d'eau distillée,
  - trois lavages avec un mélange 50 % eau (20 mL) et 50 % éthanol (20 mL),
  - trois lavages avec 40 mL d'éthanol.

Cette série de lavages est importante car elle doit permettre d'une part l'évacuation du fer en excès grâce à l'eau, et d'autre part l'évacuation de l'eau restante grâce à l'éthanol. Un excès de fer provoquerait une surestimation dans la mesure de la conductivité et la présence d'eau dans le PPy induirait une surestimation du rendement de la synthèse.

- Un séchage sous vide : on utilise un dessiccateur dans lequel le PPy récupéré est placé en présence de silica gel et sous vide. Une illustration du dispositif est donnée par la fi-

gure 3. Afin d'évacuer un maximum d'eau du polymère, le PPy devra rester dans le dessiccateur au moins une nuit. Par ailleurs, le PPy, une fois sec, se présente sous forme d'une poudre noire fine et légère, ce qui veut dire que lors de la récupération du matériau, il faudra éviter un retour trop rapide à la pression atmosphérique afin que les particules de polymère ne se répandent dans le dessiccateur.

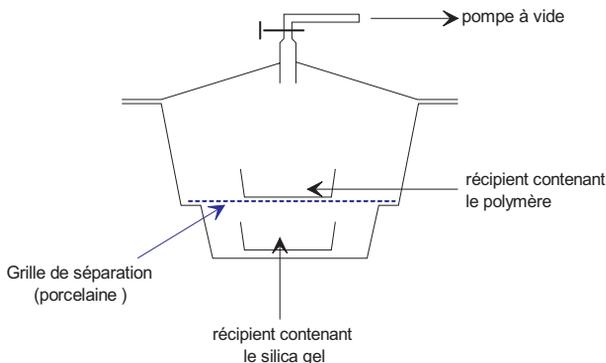


Figure 3

#### 2.4. Caractérisation du PPy

- Rendement : on pourra calculer le rendement en masse  $\eta$  de la réaction. On notera que si le polymère n'a pas été correctement lavé d'une part, et séché d'autre part, la masse de polymère sera estimée par excès et  $\eta$  pourra être supérieur à 1.

$$\eta = \frac{\text{masse de pyrrole}}{\text{masse de pyrrole}}$$

- Mesure de la conductivité : la technique préconisée pour la détermination de la conductivité fait appel à la méthode «4 pointes». Cette technique nécessite la confection d'une pastille de polymère qui sera la plus solide et la plus épaisse possible (pastille réalisée par compression sous vide). On dispose quatre contacts électriques sur cette pastille qui sont reliés à un circuit électrique selon le montage représenté par la figure 4. La figure 5 représente la tête en Téflon supportant les quatre pointes métalliques (acier). Nous noterons que les pointes sont régulièrement espacées les unes des autres. Les distances entre les pointes doivent être rigoureusement contrôlées, de même que leur alignement horizontal et vertical.

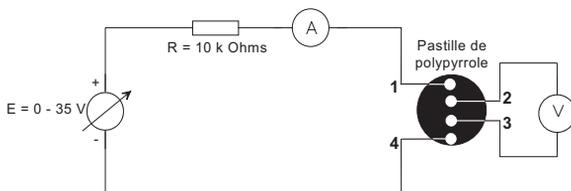


Figure 4

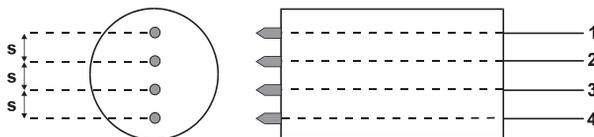


Figure 5

Ce montage, utilisant un générateur de courant continu, permet, en imposant le passage d'un courant  $I$  (ampères) entre les bornes 1 et 4, de lire la tension  $V$  (volts) qui s'établit entre les bornes 2 et 3. Grâce à une expression mathématique simple, on peut calculer la conductivité  $\sigma$  du PPy en Siemens par centimètre (S/cm).

$$\sigma = \frac{1}{C \cdot e \cdot V} \quad [3]$$

où  $e$  est l'épaisseur de la pastille (en cm),

$C$  est un paramètre dépendant de la géométrie de l'échantillon et de l'espacement  $s$  des points de mesure [3]. Le tableau ci-dessous prévoit la valeur de  $C$  pour un échantillon circulaire de diamètre  $d$ , en fonction de la valeur du rapport ( $d / s$ ).

$d / s$	$C$
3.0	2.2662
4.0	2.9289
5.0	3.3625
7.5	3.9273
10.0	4.1716
15.0	4.3646
20.0	4.4364
40.0	4.5076
$\infty$	4.5324

• Spectre infrarouge : le polymère étant opaque, on veillera à ne pas incorporer le polypyrrole en excès dans la pastille de KBr (1 à 1,5 mg de PPy pour 180 mg de KBr). Le spectre du polypyrrole présente quelques pics représentatifs : à 1200 et à 1555  $\text{cm}^{-1}$  sont situés deux pics correspondant aux vibrations du cycle. Dans la région 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$  se trouve une large bande intense qui vraisemblablement n'est que la partie terminale de la bande d'absorption électronique [2, 4]. Dans cette zone, nous devrions par ailleurs trouver les pics caractéristiques des liaisons C-H et N-H mais ils sont masqués par la bande d'absorption électronique.

### INVENTAIRE DES RÉACTIFS

Pyrrole 99 % (Acros),  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , masse moléculaire : 67,09 g/mol,  
CAS Number : 151-21-3. Toxique, sensible à la lumière.  
Prix : 200 FF / 100 g.

Chlorure ferrique (Acros),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , masse moléculaire : 270,30 g/mol,  
CAS Number : 12-503-87. Nocif, corrosif.  
Prix : 214 FF / 1 kg.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Divers auteurs, Propriétés électriques des polymères et applications (Groupe Français d'Études et d'Application des Polymères : Paris), **1993**.
- [2] B. G. STREET : «*Polypyrrole, from powders to plastics*» in *Handbook of conducting polymers* (Terje A. Skotheim Ed. : New York), **1986**, pp. 293-350.
- [3] F.M. SMITS : «*The Bell System Technical Journal*», **1958**, May, pp. 711-718.
- [4] Taina H. CHAO, Juan MARCH : «*J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*», **1988**, 26, pp. 743-746.