

Thèse

Présentée à

L'Université Bordeaux-1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **ABDULKARIM CHARBA**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Polymères**

=====

**Synthèse de Poly(3,4-ethylènedioxythiophène) en milieux
dispersants organiques**

Date de soutenance : 16 Décembre 2011

Devant la commission d'examen composée de

Prof. Frédéric Vidal, LPPI, Université de Cergy-Pontoise

Rapporteur

Dr. Stephanie Reynaud, IPREM, Université de Pau

Rapporteur

Dr. Eric Drockenmuller, UMP, Université de Lyon1

Examineur

Prof. Georges Hadziioannou, LCPO, Université de Bordeaux1

Examineur

Prof. Henri Cramail, LCPO, Université de Bordeaux1

Directeur de thèse

Dr. Eric Cloutet, LCPO, CNRS, Université de Bordeaux1

Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Henri Cramail, directeur du LCPO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie sincèrement les membres du jury, Monsieur Frédéric Vidal, Madame Stéphanie Reynaud, Monsieur Eric Drockenmuller et Monsieur Georges Hadziioannou pour avoir pris le temps de lire et de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Henri Cramail et Eric Cloutet pour m'avoir encadré durant ces années de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à l'égard de mon collègue Muhammad Mumtaz qui m'a aidé dans la première partie de la thèse.

Un remerciement général à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler et qui ont contribué à l'avancée de mes travaux de thèse. Nicolas Guidolin (GPC, DLS), Gilles Pecastaings (AFM), Nicolas Gatt (mesures de conductivité), Sabrina Lacomme et Melina Petrel (TEM).

Je tiens également à remercier toutes les personnes du LCPO: Catherine Roulinat, Corinne Conclaves, Bernadette Guillabert et Nicole Gabriel pour m'avoir aidé dans les tâches administratives.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont supporté, accompagné et soutenu, notamment mes amis et collègues : Muhammad, Hari, Chantal, Celia, Bertrand, Anne-Laure, Aurélie, Na et tous les autres qui ont su créer une ambiance de travail saine et agréable.

Evidemment, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien,

Merci à tous !!!

List des abreviations

AFM : Atomic Force Microscopy

CSA: camphorsulfonic acid

D : Dispersity

DBSA : Dodecylbenzene sulfonic acid

DLS : Dynamic light scattering

DMAEMA : 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate

DMSO : Dimethyl sulfoxide

EDOT : Etylenedioxythiophene

Fe(DBS)₃ : Ferric dodecylbenzene sulfonate

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

M_n : Average Molar Mass

NTC : Nanotube de carbone

PA : Polyacetylène

PANI : Polyaniline

PEDOT: Poly(etylenedioxythiophene)

PEO : Poly(ethylene oxide)

PI : Polyisoprene

ω-Flu-PI : ω-fluorene-polyisoprene

ω-Py-PI : ω-*N*-methylpyrrole-polyisoprene

ω-3-Th-PI : ω-3-thiophene-polyisoprene

ω-MeTh-PI : ω-methylthiophene-polyisoprene

PI-g-PIS : Polyisoprene sulfonate-grafted polyisoprene

PI-g-PS : Polystyrene sulfonate-grafted polyisoprene

PIL : Poly Ionic Liquid

PIS : Polyisoprène sulfonate

PPy : Polypyrrole

PS : Polystyrene

PSS : Poly(styrene sulfonate)

PT : polythiophene

PVA : Poly(vinyl alcohol)

PVA-Py : Pyrrole-modified Poly(vinyl alcohol)

PNVP : Poly(*N*-vinylpyrrolidone)

PNVP-*b*-PVA-Py: Pyrrole-modified Poly(vinyl alcohol)-*block*-Poly(*N*-vinylpyrrolidone)

SDS : Sodium dodecylsulfate

SEM : Scanning Electron Microscopy

TEM : Transmission Electron Microscopy

THF : Tetrahydrofurane

Table of contents

Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction bibliographique	
I. Introduction générale	5
II. Mécanisme de conduction des polymères conjugués	6
II.1. Structure des polymères conducteurs	7
II.2. Dopage des polymères conducteurs	9
II.3. Les porteurs de charges	11
III. Propriétés optiques et électriques des polymères conjugués	13
III.1. Propriétés optiques des polymères conjugués	13
III.2. Propriétés électriques des polymères conjugués	14
IV. Application des polymères conjugués	15
V. Synthèse des polymères conducteurs	16
V.1. Le polypyrrole	16
V.2. La polyaniline	18
V.3. Les polythiophènes	21
V.4. Le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	23
VI. Mise en œuvre des polymères conjugués	25
VI.1. Solubilité des polymères conjugués	25
VI.2. Composites de polymères conjugués avec d'autres matériaux	27
VI.3. Latex de polymères conjugués	31
VI.3.1. Les systèmes colloïdes	31
VI.3.2. polymérisation en milieux dispersant	35
a) Polymérisation en émulsion	35
b) Miniémulsion et microémulsion	35
c) émulsion inverse	36
d) Polymérisation en dispersion	36
VI.4. Méthode de synthèse de latex aqueux des polymères	

semi-conducteurs	37
a) Dispersions de polyaniline	37
b) Dispersion de polypyrrole	41
c) Dispersions de PEDOT	47
VI.5. Dispersion des polymères semi-conducteurs dans des solvants organiques	52
VII. Conclusion et objectifs	56
Références	57

Chapitre II : Preparation of PEDOT latex in organic solvents using Fe(DBS)₃ as an oxidant

I-Introduction	71
II. Synthesis of the reactive PI-based (ω -R-PI) co-stabilizers	72
III. Preparation of the Fe(DBS) ₃ oxidant	77
IV. Polymerization of EDOT using Fe(DBS) ₃ both as an oxidant and a stabilizer	78
IV.1. Effect of the solvent	78
IV.2. Effect of the concentration of Fe(DBS) ₃	80
IV.3. Kinetic study of the polymerization	82
V. Dispersion polymerization of EDOT in the presence polyisoprene-based reactive co-stabilizers	83
V-1. Effect of the molar mass and the concentration of functionalized PI on the morphology of PEDOT particles	84
V-2. Analysis of PEDOT particles by DLS	87
V-3. Effect of the reactive terminal unit of the functionalized polyisoprene on the morphology of PEDOT particles	88
VI. Conductivity	93
VII. Conclusion	93
References	94

Chapter III: Preparation of PEDOT latex in organic solvents using FeCl₃ as an oxidant

I-Introduction	95
II. Synthesis of polyisoprene based stabilizers	96
II-1. Synthesis of the reactive PI-based (ω-R-PI) stabilizers	96
II-2. Synthesis of sulfonate end capped polyisoprene electrostatic stabilizers	96
II-3. Synthesis of pyrrole end-capped polystyrene (ω-Py-PS)	99
III. Polymerization of EDOT using FeCl₃ as an oxidant in the presence of polyisoprene based reactive stabilizer	101
III-1. Preparation of PEDOT latex in different organic solvents. Effect of the solvent on PEDOT particle stability and morphology	101
III-2. Dispersion polymerization of EDOT in Toluene/2-propanol in the presence of ω-X-PI reactive stabilizer	105
III-2-1. Effect of the molar mass and the concentration of ω-Py-PI on particle morphology	105
III-2-2. Analysis of PEDOT particles by DLS	110
III-2-3. Effect of the end-moiety of the stabilizer on the particle morphology	111
III-2-4. Comparaision between PEDOT particles obtained using FeCl₃ and those obtained using Fe(DBS)₃ as an oxidants	113
III-3. Dispersion polymerization of EDOT in the presence of polyisoprene-based steric/electrostatic stabilizer	114
IV. Synthesis of PEDOT latex using polystyrene based reactive stabilizer	118
V. Conductivity	120
VI. Conclusion	121
References	122

Chapter IV: Preparation of PEDOT latex in cyclohexane using reactive and steric stabilizers

I-Introduction	123
I. Synthesis of polyisoprene based stabilizers	124
I-1. Synthesis of the reactive PI-based stabilizers	124
I-2. Synthesis of sulfonated polyisoprene that can be steric and electrostatic stabilizer	124
I-2-1. Synthesis of polyisoprene end-capped with one sulfonate Group	125
I-2-2. Synthesis of partially sulfonated polyisoprene	126
I-2-3. Synthesis of polyisoprene grafted to “polysulfonate” (<i>i.e.</i> PI-<i>g</i>-PIS and PI-<i>g</i>-PSS) as steric/electrostatic stabilizer	128
- Preparation of the active part (sulfonated polymer)	129
- Synthesis of the stabilizing part (ω -dimethylamino polyisoprene)	131
- Preparation of grafted copolymers	132
II. Preparation of PEDOT latex in cyclohexane using Fe(DBS)₃ as an oxidant in pure cyclohexane	134
II-1. Preparation of PEDOT latex using polyisoprene-based reactive co-stabilizer	135
II-2. Preparation of PEDOT latex using steric/electrostatic stabilizers	137
II-2-1. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene end-capped with one sulfonate group as steric/electrostatic stabilizers	137
II-2-2. Preparation of PEDOT latex in the presence of partially sulfonated polyisoprene (PIS) as steric stabilizers	138
II-2-3. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene grafted polystyrene sulfonate (PI-<i>g</i>-PSS) and polyisoprene grafted polyisoprene sulfonate (PI-<i>g</i>-PIS) as steric stabilizers	139
III. Preparation of PEDOT latex using FeCl₃ as an oxidant in a mixture	

cyclohexane/butanol	142
III-1. Study of EDOT polymerization in cyclohexane/butanol	143
III-1-1. Choice of the solvent mixture	143
III-1-2. Choice of the reaction temperature	143
III-2. Preparation of PEDOT latex using ω-functional polyisoprene-based reactive stabilizer in cyclohexane/butanol	143
III-3. Preparation of PEDOT latex using steric/electrostatic stabilizers	148
III-3-1. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene end-capped with one sulfonate group as steric/electrostatic stabilizer	148
III-3-2. Preparation of PEDOT latex in the presence of partially sulfonated polyisoprene (PIS) as steric stabilizers	151
III-3-3. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene grafted polystyrene sulfonate (PI-g-PSS) and polyisoprene grafted polyisoprene sulfonate (PI-g-PIS) as steric stabilizers	152
III-2-4. Comparaison between particles obtained with FeCl_3 and those obtained with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ in the presence of polyisoprene-based steric/electrostatic stabilizer	155
IV. Conductivity measurements	156
V. Conclusion	156
References	158
Chapter V: Experimental Section	
I. Materials	159
II. Preparation of iron(III)dodecylbenzenesulfonate $\text{Fe}(\text{DBS})_3$	
III. Synthesis of the polyisoprene based reactive stabilizer	159
III.1. Synthesis of ω- <i>N</i>-methylpyrrole polyisoprene (ω-Py-PI)	159
III.2. Synthesis of ω-fluorene-polyisoprene (ω-Flu-PI)	160

III.3. Synthesis of ω-methylthiophene-polyisoprene (ω-MeTh-PI)	160
III.4. Synthesis of ω-3-thiophene-polyisoprene (ω-3-Th-PI)	160
III.5. Synthesis of functionalized polyisoprene with different Terminal groups and same molar mass	160
IV. Synthesis of ω-lithium sulfonate-polyisoprene (PI-SO₃Li)	161
V. Synthesis of amine-terminated polyisoprene (PI-N(CH₃)₂)	161
VI. Synthesis of sulfonated polyisoprene	161
VII. Synthesis of sulfonated polystyrene	162
VIII. Preparation of PI-g-PSS	162
IX. Synthesis of the PEDOT dispersion	162
X. Characterization	162
Conclusion générale	163

Dans leur vaste majorité, les polymères “conventionnels” sont des matériaux isolants. Il faudra attendre les années 70s pour découvrir une nouvelle famille de polymères : les polymères semi-conducteurs. Ces polymères sont caractérisés par une structure conjuguée alternant simples et doubles liaisons. Grâce à cette structure les polymères semi-conducteurs possèdent les propriétés électriques et optiques des métaux, en plus de celles des polymères conventionnels. Le polyacétylène est le premier membre de la famille des polymères semi-conducteurs. Il a été découvert en 1977 par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel en 2000. Après le polyacétylène, plusieurs polymères semi-conducteurs ont attiré l’attention des chercheurs. C’est ainsi que les polyhétérocycles (polyaniline, polypyrrole, PEDOT, polythiophène, etc.) ont été étudiés à partir des années 80s. A l’état neutre, les polymères semi-conducteurs sont des matériaux isolants. Leur conductivité peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs grâce au dopage qui est réalisé par des réactions d’oxydo-réduction ou par traitement acido-basique. Ces matériaux sont encore aujourd'hui, l’objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu’au niveau de leurs applications potentielles. Désormais, on trouve des dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors à effet de champ réalisés à base de polymères conducteurs. Ces matériaux sont aussi utilisés dans le blindage électromagnétique. Des performances prometteuses ont aussi été enregistrées pour des cellules photovoltaïques organiques. L’intérêt de cette nouvelle génération de composants

repose sur l'utilisation de matériaux organiques permettant la mise en forme de dispositifs légers, flexibles, de grandes surfaces et potentiellement à bas prix de revient.

Malgré les propriétés électriques et optiques intéressantes des polymères semi-conducteurs, leur mise en œuvre et mise en forme restent très difficiles, car la plupart des polymères semi-conducteurs sont insolubles et infusibles. Une des techniques utilisées pour lever ces verrous et ainsi faciliter leur mise en œuvre est de les préparer sous forme de latex dans un solvant aqueux ou organique. La majorité des latex de polymères semi-conducteurs sont préparés dans l'eau. Malgré les avantages économiques et environnementaux d'utiliser l'eau comme milieu dispersant, l'utilisation de solvants organiques pour la synthèse des latex de polymères semi-conducteurs présente de nombreux avantages comme par exemple :

- 1- la meilleure solubilité du monomère qui permet d'accroître sa réactivité,
- 2- la variété du choix du milieu dispersant qui entraîne une variété des caractéristiques du polymère semi-conducteur obtenu,
- 3- la facile évaporation du solvant favorise la filmification,
- 4- la moindre oxydation des circuits électroniques liée à l'absence d'eau.

Dans ce travail de thèse nous avons choisi de travailler sur le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) en raison de sa stabilité à l'état dopé mais aussi parce qu'il entre comme matériau actif dans nombreuses applications en électronique organique, comme par exemple dans les cellules solaires. L'objectif de ce travail de thèse est de préparer des latex de PEDOT stabilisés dans différents solvants organiques et de contrôler la morphologie et la taille des particules de PEDOT. Suite aux travaux de M. Mumtaz (thèse Université Bordeaux 1, 2008) sur la synthèse de latex de PEDOT en milieux aqueux, je me suis intéressé aux synthèses de PEDOT en milieux organiques en utilisant des stabilisants réactifs et électrostatiques à base de polyisoprène fonctionnalisé.

Le premier chapitre de cette thèse à vocation bibliographique porte sur la description des structures, des propriétés optiques et électroniques et du mécanisme de conduction des polymères semi-conducteurs. Les stratégies utilisées pour faciliter la mise en œuvre des polymères semi-conducteurs sont discutées. Les synthèses de latex de polymères semi-conducteurs présentant différentes morphologies sont notamment illustrées.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse de PEDOT dans différents solvants organiques en utilisant $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ comme oxydant/stabilisant et un polyisoprène portant en bout de chaîne une unité fonctionnelle (pyrrole, thiophène, fluorène) comme co-stabilisant réactif. Dans ce chapitre, l'influence des différents paramètres (solvant, température, concentration en oxydant) sur la polymérisation de l'EDOT amorcée $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ sans co-stabilisant et sur la morphologie des particules de PEDOT obtenues est étudiée. L'influence de la masse molaire, de la concentration et de l'unité terminale du co-stabilisant réactif sur la morphologie et la conductivité des particules est aussi détaillée.

Le troisième chapitre présente une autre stratégie pour obtenir des latex de PEDOT. Dans ce chapitre, la polymérisation de l'EDOT est réalisée amorcée FeCl_3 dans un mélange toluène/2-propanol en présence de différents types de polyisoprène et de polystyrène fonctionnalisés en bout de chaîne et utilisés comme stabilisants réactifs ou stériques. L'influence du type et des caractéristiques (masse molaire, concentration, unité terminale réactive) du stabilisant sur la morphologie des particules de PEDOT est étudiée.

Dans le quatrième chapitre, le cyclohexane est choisi comme dispersant pour la polymérisation de l'EDOT amorcée par $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ ou FeCl_3 . Plusieurs types de polyisoprènes portant une unité terminale fonctionnelle pyrrole, thiophène, fluorène ou des groupes sulfonates sont testés comme stabilisants stériques. Ce chapitre présente une étude comparative entre les différents types d'oxydant et de stabilisants et leur influence sur la stabilité et la morphologie des particules de PEDOT.

Enfin, les détails expérimentaux sur les méthodes de préparation des stabilisants et des latex sont présentés dans le cinquième chapitre.

Chapitre I

Introduction bibliographique

I. Introduction générale

Le premier polymère conducteur découvert en 1956 est le polynitrure de soufre $(\text{SN})_x$ ¹. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (de l'ordre de 1000 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt d'étudier d'autres polymères qui peuvent présenter des propriétés électriques analogues. En 1967, un étudiant de troisième cycle de Shirakawa à l'institut de Technologie de Tokyo a tenté de synthétiser le polyacétylène. Un film argenté a été produit à la suite d'une erreur, Expliqué par l'utilisation en excès du catalyseur Ziegler-Natta, $(n\text{-Bu-O})\text{Ti-Et}_3\text{Al}$. L'analyse de ce film a révélé le même niveau de conductivité que les semi-conducteurs conventionnels. En 1977² Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode ou de brome ou avec AsF_5 , il était possible d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la conductivité des métaux comme le cuivre et l'argent. Ce travail a été récompensé par le prix Nobel en 2000. Après le polyacétylène, plusieurs polymères présentant des structures conjuguées ont été étudiés. A partir des années 1980s, les poly hétérocycles conjugués (polypyrrole, polyaniline, etc.) ont été étudiés. Les polyhétérocycles ont été trouvés moins conducteurs mais beaucoup plus stables à l'air que le polyacétylène. C'est ainsi que développé le polypyrrole (PPy)³, la polyaniline (PANI)⁴, le polythiophène (PT)⁵, le poly(para-phénylène) (PPP)⁶, polyfluorène⁷ ont été développés. Un des polymères les plus étudiés depuis ces 20 dernières années est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT),⁸⁻¹¹ dont la conductivité peut atteindre 300 S/cm. Ce polymère, commercialisé par Bayer, est caractérisé par sa couleur transparent bleu foncé à l'état neutre qui devient bleu ciel à l'état dopé. Les propriétés du PEDOT, et surtout sa stabilité et sa transparence, font l'objet d'applications potentielles dans le domaine de l'électrochromisme et des cellules solaires.¹²

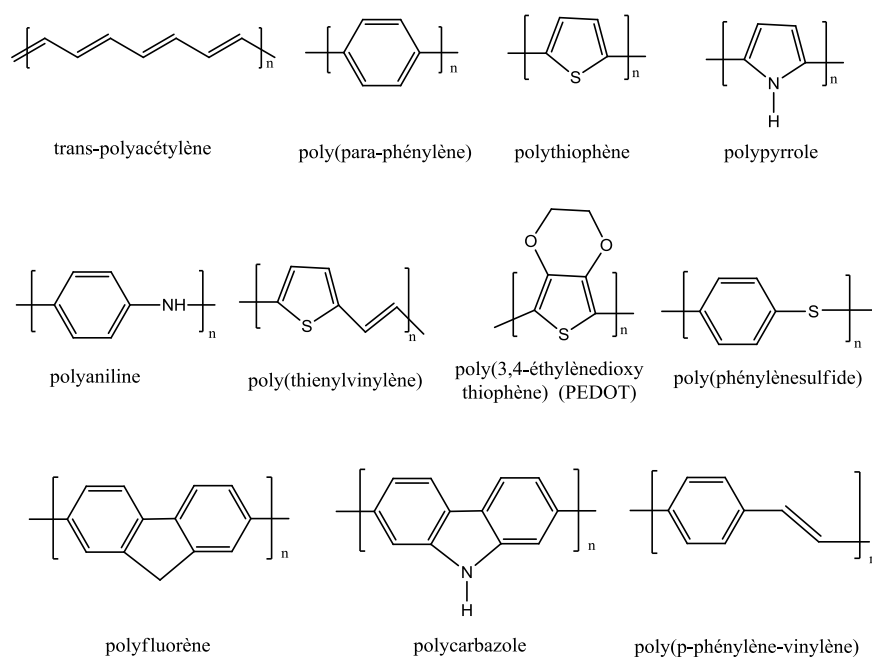


Figure 1-1. Famille des polymères semi-conducteurs.

La synthèse du polyacétylène consiste à passer une vapeur d'acétylène sur une solution de toluène contenant un catalyseur Ziegler-Natta en absence d'eau et d'oxygène¹³. Le polyacétylène ainsi produit est très sensible à l'air et peut perdre la moitié de sa conductivité en un seul jour¹⁴. Par contre, la plupart des polyhétérocycles sont plus faciles à synthétiser et plus stables à l'air. Le polypyrrole, le PEDOT et la polyaniline peuvent être synthétisés à l'air par voie électrochimique¹⁵⁻²⁰ pour obtenir des couches minces ou par voie chimique²¹⁻²⁴ en solution aqueuse ou organique en utilisant des oxydants chimiques (FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 , etc.).

II. Mécanisme de conduction des polymères semi-conducteurs

L'origine de la conduction dans les polymères semi-conducteurs provient de leur structure conjuguée. Les doubles liaisons possèdent des orbitales π capables par combinaison de former une structure orbitalaire qui peut délocaliser les électrons. Cette délocalisation est responsable de la propriété de transport de charges. Mais cela ne suffit pas. Pour qu'un polymère semi-conducteur puisse avoir des propriétés de conduction, il faut créer des

porteurs de charges libres. Cela est réalisé par un processus appelé dopage dont on va parler plus tard.

II.1. Structure de bande d'énergie des polymères conducteurs

Les orbitales moléculaires sont formées par combinaison des orbitales atomiques. La LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, et la HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute occupée. La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est l'énergie du gap. Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et l'énergie du gap dépendent de la longueur de conjugaison (nombre d'atomes de carbone conjugués).²⁵ Dans l'éthylène (Figure 1-2), on trouve deux niveaux d'énergie σ et deux niveaux d'énergie π et π^* . Le gap correspond à la différence $\pi-\pi^*$. Lorsqu'on passe de l'éthylène au butadiène, la combinaison entre les orbitales π et entre les orbitales π^* donne naissance à des nouvelles orbitales moléculaires avec des niveaux d'énergie différents. Il en résulte une augmentation du nombre de niveaux d'énergie et une diminution du gap. On parle de levée de dégénérescence. Le processus se répète lorsqu'on passe au hexatriène et à l'octatetraène. Dans le cas du polyacétylène, le nombre de niveaux d'énergie devient très grand ce qui conduit à une situation où les niveaux d'énergie sont indiscernables. On parle d'une structure de bandes. Les orbitales liantes π forment la bande de valence qui est remplie d'électrons. La HOMO est l'orbitale moléculaire la plus haute sur cette bande. Les orbitales anti-liantes π^* forment la bande de conduction qui est vide. La LUMO est l'orbitale moléculaire la plus basse sur cette bande. Entre ces deux bandes, il y a la bande interdite où il n'y a pas de niveaux d'énergie permis. La largeur de la bande interdite est le gap, caractérisé par la valeur E_g (énergie du gap). Cette énergie est la différence entre la bande de conduction et la bande de valence.

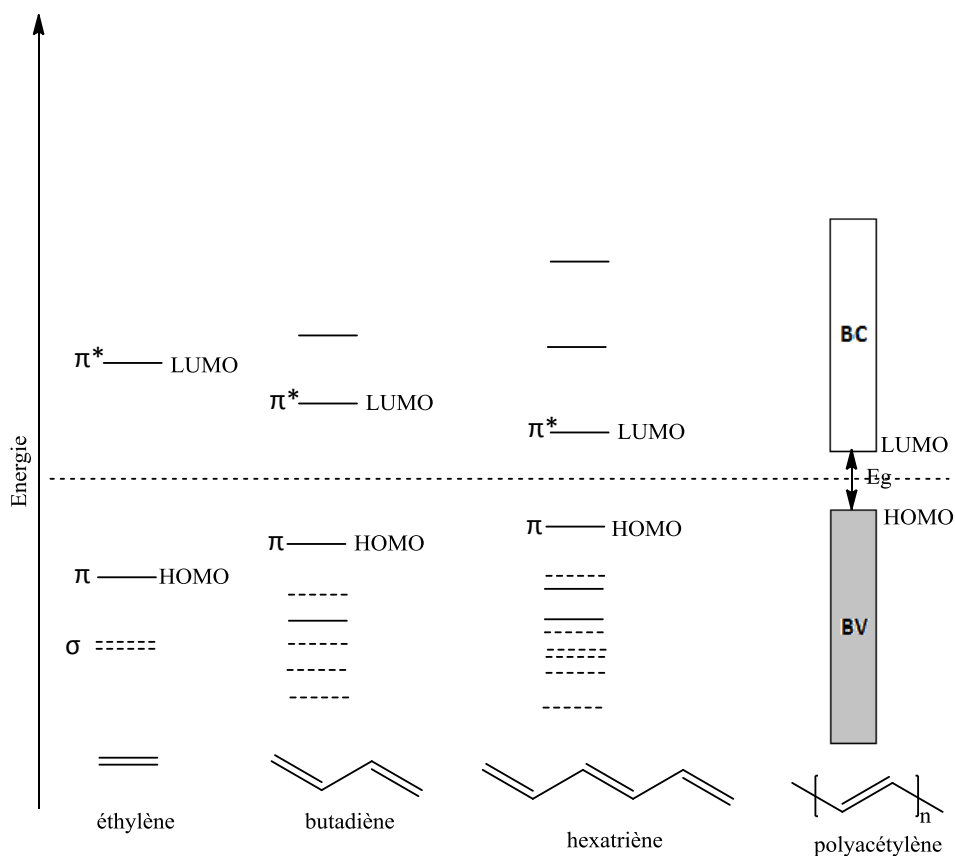


Figure 1-3. Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétylène.

La valeur de E_g détermine la conductivité du matériau. Dans un métal, les bandes de valence et de conduction se chevauchent. Les électrons de la bande de valence peuvent donc passer facilement dans la bande de conduction et ainsi, ils participent à la conduction du courant électrique. Dans un isolant, les bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap infranchissable (plus de 4 eV) par les électrons. Dans un semi-conducteur, les bandes sont également séparées par un gap, mais ce gap est franchissable par les électrons sous certaines conditions (température, photons...), permettant ainsi à ces électrons de participer à la conduction électrique.

Les polymères semi-conducteurs possèdent un gap entre 1 et 3 eV. Ce sont des semi-conducteurs. A l'état neutre leur conductivité est très faible. Pourtant, il est possible d'augmenter cette conductivité en introduisant des modifications sur la chaîne polymère par un processus de dopage.

II.2. Dopage des polymères conducteurs

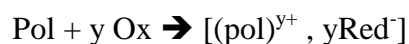
Pour transformer les polymères semi-conducteurs, qui sont isolants à l'état neutre, en conducteurs, il faut introduire des porteurs de charge mobiles à travers un processus appelé dopage. Le terme dopage a été adopté de la physique du solide, en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique et le pourcentage de dopage des polymères conducteurs sont largement différents de ceux des semi-conducteurs inorganiques.

Le silicium est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie électronique. Il est dopé par l'introduction d'une faible quantité d'atomes de gallium (dopage de type p) ou d'arsenic (dopage de type n). Le taux de dopage ne dépasse pas 0.01%. Par contre, le taux de dopage des polymères semi-conducteurs est largement supérieur à celui des semi-conducteurs inorganiques, il peut arriver jusqu'à 50%. En plus, la méthode de dopage des polymères semi-conducteurs est très différente de celle des semi-conducteurs inorganiques. Le dopage est réalisé par des réactions d'oxydoréduction ou par traitement acido-basique.

De la même manière que dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, le dopage redox peut être de type n ou p. Le dopage de type p, qui est le plus courant, est réalisé par oxydation (schéma 1-1-a). Par ce processus, des électrons sont retirés du polymère pour transformer la chaîne en polycation. La neutralité électrique est assurée par la présence des anions (contre-ions) dans la matrice polymère. Ce type de dopage est très facile et dans le cas de polymérisation oxydative (comme par exemple, le polypyrrole, la polyaniline, le PEDOT), le dopage de type p accompagne la réaction de polymérisation. Un polymère dopé est obtenu à la fin de la réaction.

Le dopage de type n est réalisé par réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion (schéma 1-1-b), avec des cations provenant du dopant pour assurer la neutralité électrique. Par exemple, le traitement du polyacétylène par des vapeurs de brome ou d'iode conduit au polyacétylène dopé de type n. En règle générale, le dopage de type p conduit à des polymères beaucoup plus stables que les polymères dopés de type n. Le polyacétylène dopé n perd à l'air la moitié de sa conductivité pendant une journée. Il peut se décomposer en présence de faible quantité d'eau ou d'autres sources de protons, tandis que le polypyrrole et la polyaniline dopés de type p sont beaucoup plus stables, même à l'air.

a) Dopage de type p



b) Dopage de type n



Schéma 1-1. Dopage des polymères conducteurs.

Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique. Ce type de dopage permet de contrôler le taux de dopage, ce qui est plus difficile par dopage chimique. L'électrode injecte la charge dans le polymère semi-conducteur, et les ions venant de l'électrolyte diffusent à travers la structure du polymère pour compenser la charge électrique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est contrôlé par la tension entre le polymère et la contre-électrode.^{26,27} Les polyhétérocycles peuvent être dopés de type n par voie électrochimique. Cela nécessite un potentiel d'électrode négatif très élevé. Ce type de dopage n'est pas totalement réversible comme le dopage de type p.²⁸

Le dopage acido-basique est réalisé par traitement du polymère avec une solution d'acide (Schéma 1-2). Par exemple, la polyaniline se transforme en milieu acide de l'état neutre (leucoéméraldine) (isolant) à l'état dopé (éméraldine) (conducteur). Cette transformation qui est totalement réversible, est accompagnée par un changement de couleur du bleu au vert.

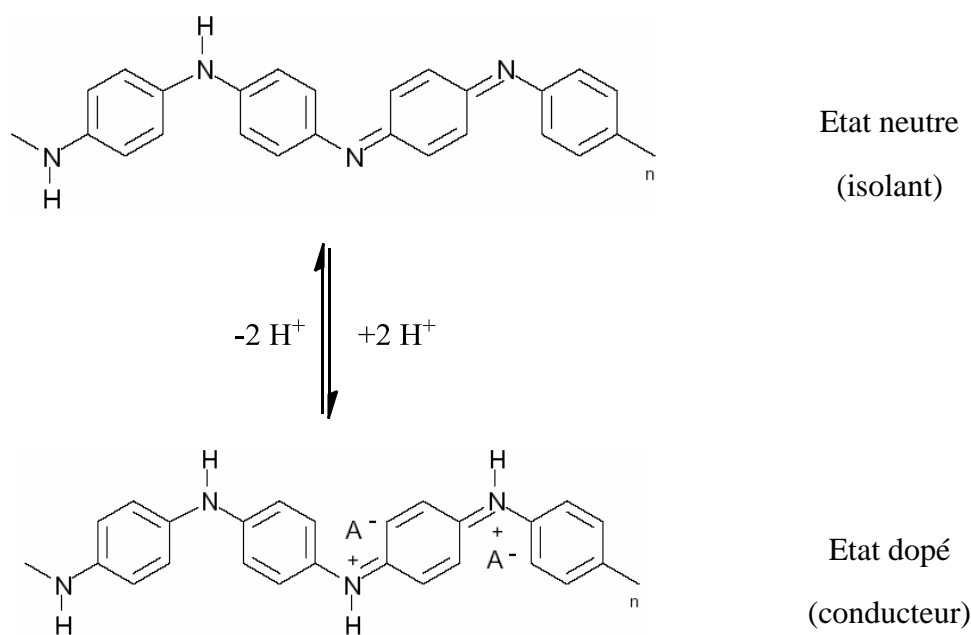


Schéma 1-2. Dopage protonique de la polyaniline

Dans les semi-conducteurs non organiques, du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié après le dopage. Par contre, lors du dopage des polymères semi-conducteurs, la chaîne polymère subit des déformations géométriques. Des contre-ions sont insérés au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système. Ces déformations conduisent à des modifications importantes des états appartenant aux bandes de valence et de conduction. Des niveaux d'énergie locaux sont créés dans la bande interdite.

II.3. Les porteurs de charges

Les porteurs de charges sont des défauts chargés associés aux déformations locales de la chaîne dues au dopage. Ils correspondent aux ions radicaux créés lors de l'injection d'une charge dans une chaîne de polymère semi-conducteur. Les physiciens les appellent polarons ou solitons.

La plupart des polymères semi-conducteurs possèdent deux structures moléculaires qui correspondent à deux états d'énergie (Figure 1-3). Par exemple, le trans-polyacétylène possède deux formes en équilibre thermodynamique qui correspondent à deux états d'énergie équivalents (dégénérés). Tandis que les polyhétérocycles conjugués possèdent deux états qui ne sont pas équivalents. Ces états sont l'état aromatique et l'état quinonique. Lorsqu'on passe de l'état aromatique à l'état quinonique, l'énergie de la HOMO augmente et celle de la LUMO diminue. Il en résulte une diminution du gap.

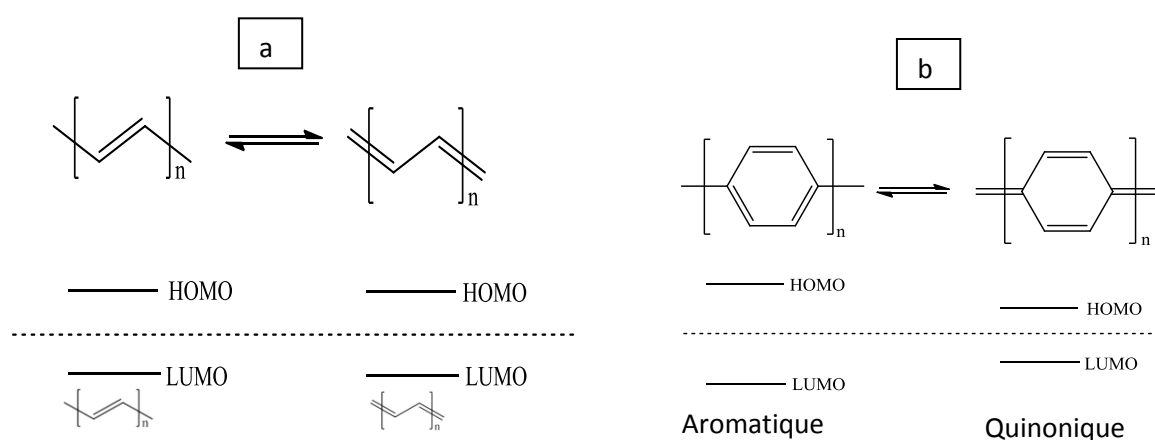


Figure 1-3. formes mesomériques du trans-polyacétylène (a) et de poly(p-phénylène) (b).

La nature des porteurs de charges dépend de l'état fondamental du polymère semi-conducteur. Le soliton^{26,29} est créé lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux dégénérés comme par exemple, dans le cas du trans-polyacétylène (figure 1-3-a). Il est accompagné par la création de deux domaines de la chaîne de configuration d'alternance différentes mais d'énergies égales (Figure 1-4). Le soliton peut se propager le long de la chaîne jusqu'à 15 atomes de carbone, assurant ainsi le transport de charge.³⁰

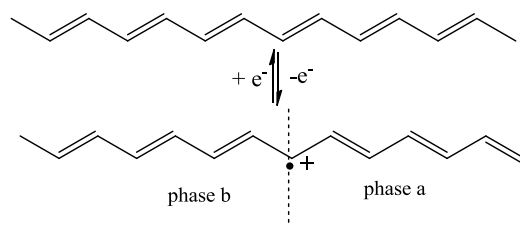


Figure 1-4. Création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configurations d'alternances différentes (phases a et b).²⁶

Le polaron et le bipolaron³¹ sont créés lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux non-dégénérés. C'est le cas des polyhétérocycles conjugués (Figure 1-3-b).

Le bipolaron est produit lorsqu'un deuxième électron est retiré d'un polaron déjà existant dans le polymère (Figure 1-5).

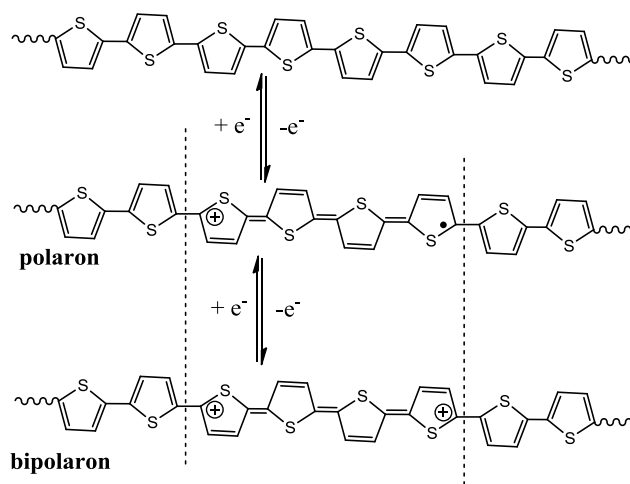


Figure 1-5. Création de polaron et de bipolaron lors du dopage du polythiophène.²⁶

III. Propriétés optiques et électriques des polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs sont différenciés des autres polymères par leurs propriétés électriques et optiques, qui permettent de les utiliser dans beaucoup d'applications. Ces propriétés changent en fonction de l'état d'oxydation, la méthode de synthèse, le solvant, la température, etc.

III.1. Propriétés optiques des polymères semi-conducteurs

Grâce à leur structure π conjuguée, les polymères semi-conducteurs possèdent des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV-visible et dans certains cas dans le proche infra-rouge (NIR). Cette bande d'absorption est influencée par l'état de dopage, le solvant et le taux de substitution.

A l'état non dopé le PEDOT a une bande d'absorption à 525nm. Cette bande correspond à une transition π - π^* . Le dopage conduit à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite. Par conséquent, de nouvelles transitions électroniques deviennent permises. La bande à 760-820 nm correspond aux transitions pour le polaron et le bipolaron (Figure 1-6).

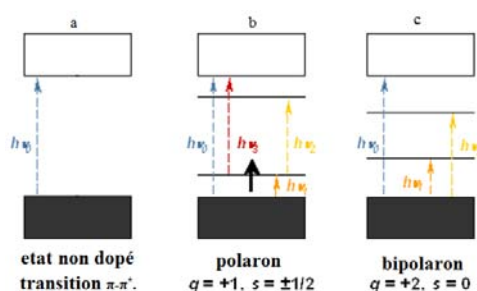


Figure 1-6. Transitions électroniques dans les polymères semi-conducteurs.
a) état non dopé, b) polaron, c) bipolaron.

Le spectre d'absorption d'un polymère semi-conducteur est aussi influencé par le type de substitution qui peut conduire à l'augmentation de la bande de valence (HOMO)

(substituant donneur) ou à la diminution de la bande de conduction (LUMO) (substituant accepteur) ce qui conduit au changement du maximum d'absorption du polymère.^{32,33}

La bande d'absorption est aussi affectée par le solvant (effet solvatochrome),³⁴ qui se traduit par un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption en solution par rapport à celle à l'état solide. Ce déplacement est dû à un changement conformationnel de la chaîne polymère par interaction avec le solvant. Ce déplacement est aussi observé lorsque la température est proche de la température de transition vitreuse (effet thermochromisme).³⁵

III.2. Propriétés électriques des polymères semi-conducteurs

Les propriétés électriques des polymères semi-conducteurs et surtout la conductivité, sont fonctions de l'état de dopage. D'autres facteurs peuvent aussi affecter la conductivité comme la substitution du monomère, la méthode de synthèse, la température.. etc.

La conductivité (σ) qui est l'inverse de sa résistivité propre (ρ), est mesurée en S/cm. Plusieurs méthodes sont utilisées pour mesurer la conductivité des polymères semi conducteurs. La technique des 4 pointes est la plus utilisée pour mesurer la conductivité des films et des disques compressés. Figure 1-7 montre les conductivités électriques des polymères semi-conducteurs les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus. L'état de dopage est le facteur le plus important qui détermine la conductivité. Pour un même polymère semi-conducteur, la conductivité peut augmenter de plus de 8 ordres de grandeur après le dopage. Une conductivité de l'ordre de 10^5 S/cm a été mesurée pour un film de polyacétyle³⁶ dopé. Tandis que le polyacétyle non dopé est isolant, comme le montre la Figure1-7. Contrairement aux métaux, la conductivité des polymères semi-conducteurs est anisotrope.³⁷ La conductivité à travers les chaînes est plus petite que la conductivité le long des chaînes, et chacune de ces conductivités est fonction de la température. La conductivité le long des chaînes dépend de la longueur des chaînes et de la conjugaison, tandis que la conductivité à travers les chaînes dépend du taux de cristallisation.³⁸ Une conductivité de l'ordre de 500 S/cm a été obtenue pour un film de polyaniline orienté.³⁹ Ce film a montré une grande anisotropie de conductivité ($\sigma_{\parallel} = 20 \sigma_{\perp}$).

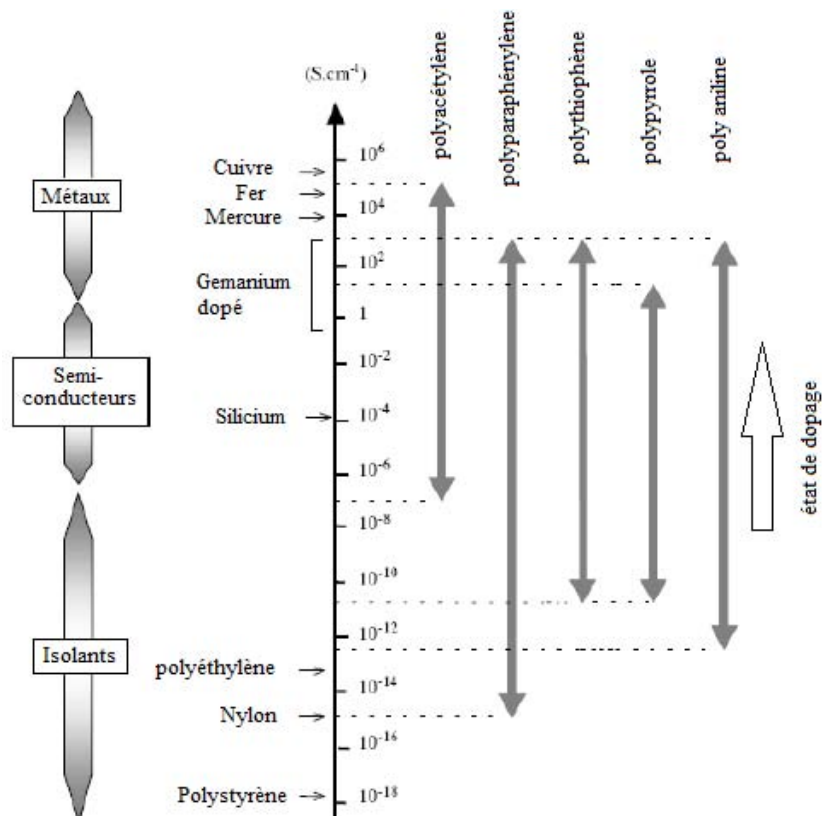


Figure 1-7. Conductivités des polymères semi-conducteurs.

IV. Application des polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs ont l'avantage de combiner les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs, et les propriétés mécaniques des polymères comme la plasticité. Grâce à ces propriétés, les polymères semi-conducteurs sont particulièrement intéressants dans plusieurs domaines d'applications commerciales :

- Dans l'optoélectronique, les polymères semi-conducteurs sont entrés comme matériaux actifs dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED)⁴⁰⁻⁴². Ces diodes peuvent être utilisées dans les dispositifs d'affichage. Elles émettent de la lumière après une excitation électrique.
- Dans le domaine de l'électronique on trouve des applications des polymères semi-conducteurs dans les transistors organiques.^{43,44}
- Dans le domaine des capteurs, Les polymères semi-conducteurs sont utilisés comme capteurs chimiques ou biologiques. Ils peuvent détecter des molécules

biologiques,⁴⁵⁻⁴⁸ des ions chimiques comme les ions de potassium⁴⁹ ou d'argent,⁵⁰ des molécules de méthanol⁵² ou d'autres liquides ou vapeurs.⁵³⁻⁵⁵ Ils sont aussi utilisés dans la détection de pH.⁵¹

- Dans la protection anticorrosion, on trouve les polymères semi-conducteurs dans les peintures.^{56,57}

- Dans le domaine des dispositifs électrochromes, certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation. Par exemple, la polyaniline bleue à l'état neutre devient verte à l'état dopé^{58,59}. D'autres polymères conducteurs à base de dérivé du pyrrole⁶⁰, et du thiophène^{61,62} sont utilisés en électrochromisme.

- Dans les cellules photovoltaïques, les polymères semi-conducteurs trouvent leur place comme remplaçant de l'électrode d'ITO et comme matériaux actifs pour les cellules solaires.⁶³⁻⁶⁶

V. Synthèse des polymères conducteurs

V.1. Le polypyrrole

Le polypyrrole est caractérisé par sa bonne conductivité, sa stabilité à l'air et par la facilité de préparation par polymérisation oxydative, grâce au faible potentiel d'oxydation du pyrrole. Le polypyrrole peut être préparé par polymérisation du pyrrole par voie chimique ou électrochimique. La synthèse chimique du polypyrrole consiste à polymériser le pyrrole en solution par un oxydant chimique.⁶⁷⁻⁶⁹ Pour cela, le pyrrole est dissous dans un solvant (plusieurs solvants sont possibles : eau, alcool, acétone). Par l'ajout d'un oxydant, le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui s'y trouvaient initialement à cette position. On obtient un polymère dopé chargé positivement. L'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions négatifs.

Plusieurs sortes d'oxydants peuvent être utilisés. Grâce au faible potentiel d'oxydation du pyrrole, les sels de Fe^{3+} ou Cu^{2+} ont montré une très bonne efficacité.⁷⁰⁻⁷⁶ L'utilisation de persulfate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) est aussi possible.^{77,78} Comme le potentiel d'oxydation de celui-ci est plus fort que le potentiel d'oxydation de Fe^{3+} et Cu^{2+} , la

polymérisation du pyrrole sera beaucoup plus rapide et une sur-oxydation du squelette de polypyrrole sera possible, ce qui réduit la conductivité.^{79,80}

Une autre méthode consiste à polymériser le pyrrole sur un substrat par dépôt en phase vapeur.^{81,82} Le pyrrole est évaporé amené en phase vapeur sur un substrat qui contient l'oxydant. Un film de polypyrrole dopé sera alors déposé sur le substrat.

Le mécanisme de polymérisation du pyrrole est présenté dans la figure 1-8. Il commence par l'oxydation du pyrrole pour former un radical cation stabilisé par résonance.^{83, 84} Le couplage entre deux radicaux-cations conduit à la formation d'un bipyrrole qui devient aromatique après déprotonation. Le processus se répète sur le dimère pour former des oligomères et des chaînes de polypyrrole. Le couplage entre les oligomères est plus probable, car leur oxydation est plus facile que celui du monomère et du dimère.

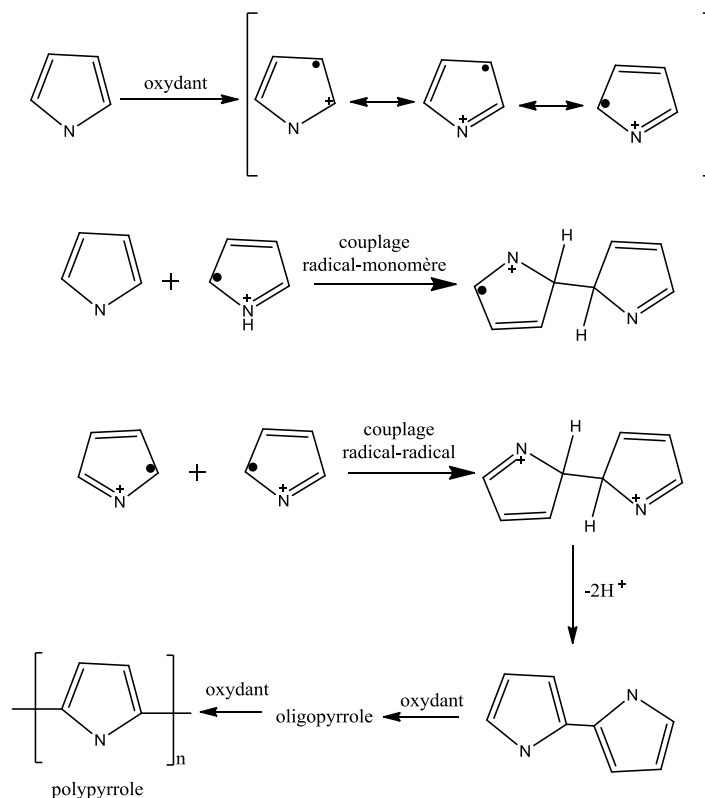
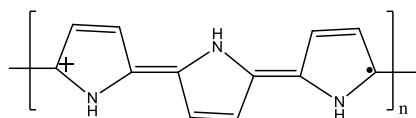


Figure 1-8. Mécanisme de polymérisation du pyrrole.⁸³⁻⁸⁴

Dans un milieu suffisamment oxydant, le polypyrrole sera obtenu à l'état dopé plutôt qu'à l'état neutre avec un taux de dopage de 33%. Les ions chlorures Cl^- assurent la neutralité électrique. La forme finale du polypyrrole obtenue peut être écrite comme suit :



Le polypyrrole peut être aussi préparé par voie électrochimique. Des couches minces de polypyrrole ont été déposées sur une électrode de platine,¹⁶ mais une faible conductivité de la couche a été obtenue. Ce travail a été suivi par Kanazawa et Diaz qui ont atteint une conductivité de 100 S/cm.^{3,21,85}

Dans le cas de la polymérisation électrochimique, le taux de dopage et par conséquent, la conductivité du polymère obtenu, sont déterminés par le potentiel de l'électrode de travail.

V.2. La polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères semi-conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques intéressantes. C'est un des rares polymères semi-conducteurs qui peut être dopé/dédopé par traitement acido-basique. La polyaniline totalement réduite (la leucoéméraldine) est constituée d'unités benzénoïdes pontées par des atomes d'azote. Elle peut exister sous plusieurs états oxydés. Ces états vont de la leucoéméraldine (totalement réduite) via la protoéméraldine, l'émeraldine, la nigraniline à la pernigraniline, qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoniques (Figure 1-9).

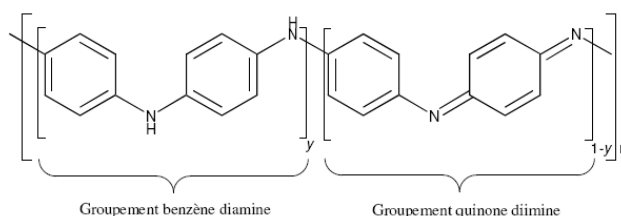


Figure 1-9 : Formulation générique des différentes formes de polyaniline : $y=1$ leucoéméraldine (PANI-LEB), $y=0.5$ Emeraldine (PANI-EB), $y=0$ pernigraniline (PANI-PNGB).

La polyaniline leucoéméraldine (PANI-LEB) et la polyaniline pernigraniline (PANI-PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent tous les deux vers la forme éméraldine base (PANI-EB), qui correspond à l'état semi-conducteur (Gap = 1.4 eV). Cet état est très stable chimiquement et thermiquement.⁸⁶

La synthèse de la polyaniline est réalisée par oxydation de l'aniline en milieu acide. Plusieurs types d'oxydants peuvent être utilisés comme le dichromate de potassium,⁸⁷ l'iodate de potassium,⁸⁸ l'eau oxygénée,⁸⁹ le perchlorate de cuivre,⁹⁰ et le persulfate d'ammonium^{91,92} qui est le plus utilisé. Lorsque ce dernier est utilisé comme oxydant, le rapport oxydant/aniline ne doit pas dépasser 1,25, sinon, une suroxydation de la polyaniline peut diminuer sa conductivité.⁹³

La PANI peut aussi être synthétisée par voie solide. Dans cette méthode, la polymérisation de l'aniline est réalisée sans solvant en broyant le sel d'aniline (ANI^+Cl^- , $(\text{ANI}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$) avec l'oxydant.⁹⁴

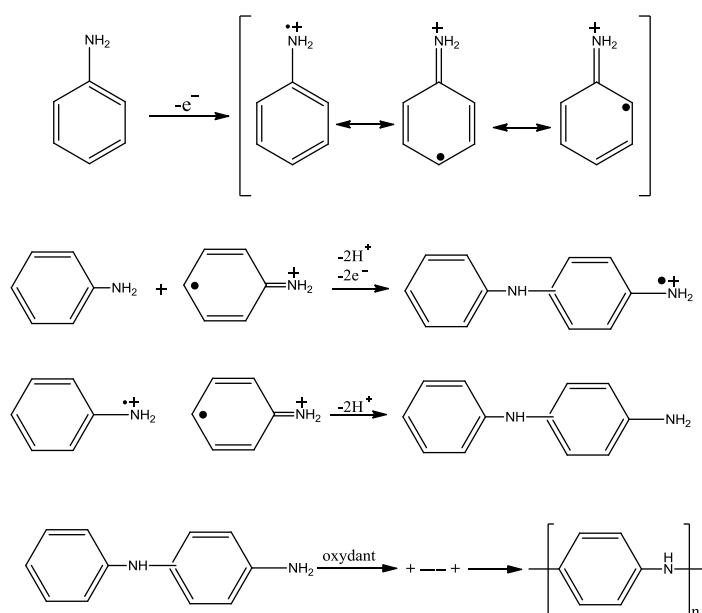


Figure 1-10 Mécanisme de polymérisation de l'aniline.

Le mécanisme de polymérisation de l'aniline est étudié par différents auteurs.⁹⁵⁻⁹⁸ La polymérisation commence par l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance. Un couplage radical-radical ou radical-monomère conduit ensuite à la formation d'un dimère après une déprotonation (Figure 1-10). Le processus se répète sur le dimère pour former des oligomères et des chaînes de polyaniline.

D'après la Figure 1-11, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). En réalité, durant la propagation celle-ci s'oxyde et se retrouve sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée). Le polymère totalement oxydé est ensuite réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure 1-11).

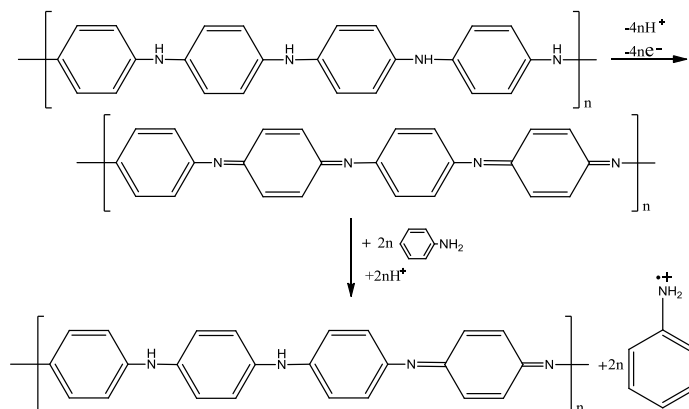


Figure 1-11. Dopage de la polyaniline.

La polymérisation électrochimique de l'aniline peut être réalisée en milieu acide (HCl ou H₂SO₄). Des films de polyaniline ont été déposés sur des électrodes métalliques. Ces films peuvent être facilement récupérés à cause de la faible adhésion sur l'électrode.^{18-20,99-100}

Comme pour le polypyrrole, l'état de dopage de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique peut être contrôlé par le potentiel d'électrode. La polyaniline peut être facilement transformée d'un état d'oxydation à un autre par la variation du potentiel de l'électrode. La conductivité du film varie entre 10⁻⁸-10² S/cm suivant la méthode et l'état d'oxydation.¹⁰¹⁻¹⁰²

V.3. Les polythiophènes

La famille des polythiophènes comporte plusieurs polymères synthétisés à partir de thiophène substitué par différents groupements donneurs ou attracteurs d'électrons. Certains polymères de cette famille sont utilisés dans les cellules solaires.

Les polythiophènes peuvent être obtenus par différentes méthodes de polymérisation : polymérisation électrochimique¹⁰³, polymérisation par couplage chimique (type polycondensation),¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ ou polymérisation par voie chimique en présence d'un oxydant.¹⁰⁷⁻

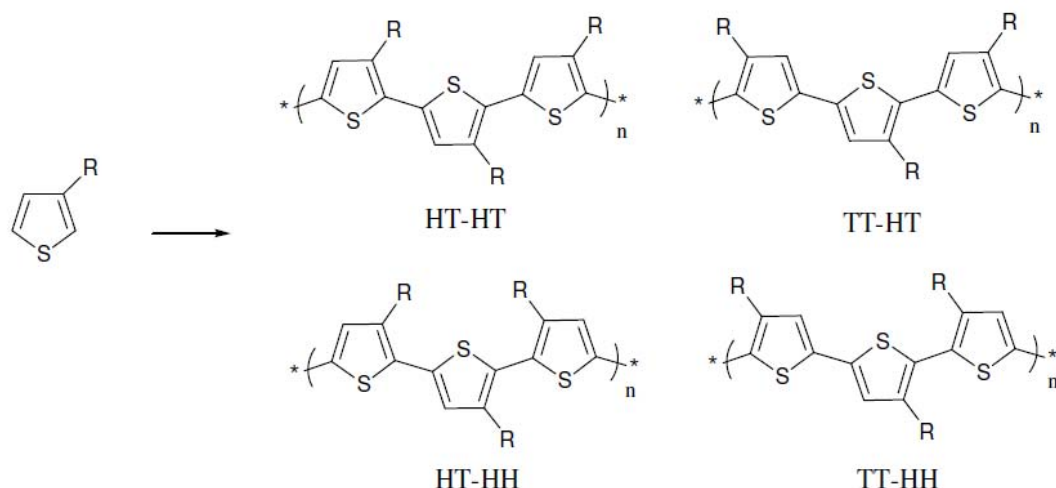


Figure 1-12. Différents couplages pour un motif monomère asymétrique, exemple du 3-alkylthiophène.

Lorsque le polymère comporte des motifs asymétriques, l'enchaînement de ces motifs peut se faire suivant différentes manières : couplage Tête-Queue-Tête-Tête (TQ-TT), couplage Queue-Queue-Tête-Queue (QQ-TQ), couplage Tête-Queue-Tête-Queue (TQ-TQ), couplage Queue-Queue-Tête-Tête (QQ-TT) (Figure 1-12). Le polymère obtenu peut alors être statistique (non régiorégulier) ou régiorégulier avec un taux de régiorégularité qui dépend de la méthode de synthèse. La conductivité maximale est atteinte lorsque le couplage est totalement de type (TQ-TQ), car la structure du polymère dans ce cas là est plane, ce qui conduit à une longueur de conjugaison importante. Une conductivité de l'ordre de 1000 S/cm a été atteinte pour un couplage 100% (TQ-TQ).¹⁰⁹

La polymérisation du polythiophène par voie chimique a été développée dès 1986 par Sugimoto.¹¹⁰ Cette méthode consiste à polymériser le thiophène en solution en présence d'un oxydant chimique comme FeCl_3 , MoCl_5 ou RuCl_3 . Le principe et le mécanisme de polymérisation est le même que le polypyrrole et la polyaniline mentionnés précédemment. Cette méthode est la plus simple et très utilisée pour la synthèse de poly(alkylthiophène)s. Le contrôle de la régiorégularité, peut être réalisé en jouant sur l'encombrement stérique des monomères¹¹¹ ou sur la température de réaction¹¹². Par exemple, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a pu être obtenu avec une régiorégularité de 91%.¹¹¹

Les premières publications de synthèse des polythiophènes par couplage chimique datent du début des années 80s.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (diiodé ou dibromé) dans le THF, en

présence d'un sel d'un métal de transition comme catalyseur (Figure 1-13). Cette méthode produit des polymères avec un très bon taux de régiorégularité.

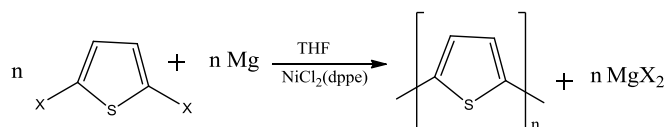


Figure 1-13. Synthèse du polythiophène par couplage chimique.

Plusieurs méthodes ont été développées pour la polymérisation du thiophène par couplage organométallique. Les trois principales sont la méthode Mc Cullough,¹⁰⁴ la méthode Rieke¹¹³ et la méthode de Yokozawa.¹¹⁷ Il y a aussi une autre méthode de Yokozawa¹¹⁷ qui consiste à polymériser le 3-hexylthiophène par le couplage de Suzuki (Figure 1-14)

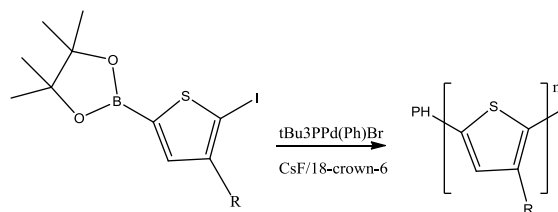


Figure 1-14. Synthèse du poly(3-hexylthiophène) par méthode de couplage de Suzuki.

V.4. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) connu sous l'abréviation PEDOT est un nouveau polymère qui a été découvert dans les laboratoires de Bayer AG en Allemagne, en collaboration avec le groupe AGFA, à la fin des années 1980s. Ce polymère est insoluble dans tous les solvants usuels. Il a un gap de 1.4-1.5 eV.³⁰

La synthèse du PEDOT est réalisée par polymérisation oxydative de l'EDOT.^{10,30,119,120} en présence d'un oxydant pour donner un solide bleu insoluble avec une conductivité de 5-10 S/cm. Malgré la faible solubilité de l'EDOT dans l'eau, la polymérisation oxydative de l'EDOT peut être réalisée en milieu aqueux en utilisant FeCl₃ comme oxydant.¹²¹ L'ajout de méthanol peut aider à mieux solubiliser l'EDOT.¹²²⁻¹²⁷ Lorsque le rapport FeCl₃/EDOT est de 2.33, une conductivité de 4 S/cm peut être obtenue à température ambiante, mais avec un faible rendement. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation du rendement, mais, la conductivité dans ce cas là diminue à cause de la suroxydation du PEDOT par FeCl₃. Le problème de l'insolubilité de l'EDOT dans l'eau

a été surmonté par l'ajout d'un tensioactif ionique (l'alkylnaphtalènesulfonate de sodium)¹²⁸ ou non ionique ($C_{16}E_{16}$, C_{16} : chaîne alkyle, E_{16} : oligo-oxyde d'éthylène).¹²⁹ La conductivité du PEDOT est de 100 S/cm¹²⁸ (2 fois supérieure à celle obtenue sans tensioactif). Cela montre qu'un meilleur dopage est réalisé en présence du tensioactif.

Le PEDOT peut aussi être synthétisé en milieu organique par polymérisation oxydative de l'EDOT. Plusieurs solvants organiques peuvent être utilisés pour la polymérisation.¹³⁰⁻¹³² Le n-butanol,¹³⁰ l'acétonitrile¹³¹, le benzonitrile¹³² et le toluène¹³³ ont aussi été utilisés comme solvants pour la synthèse de PEDOT. La polymérisation de l'EDOT est réalisée par $FeCl_3$ ¹³², $Fe(OTs)_3$ ¹³¹ ou par un acide de Lewis (BF_3 , $ZnCl_2$, $TiCl_4$).¹³³

Une conductivité de 300 S/cm est obtenue en milieux organiques.¹³¹ Le mécanisme de la polymérisation de l'EDOT a été proposé par Kirchmeyer et al.¹³⁴ (Figures 1-15 et 1-16). La réaction commence par l'oxydation de l'EDOT suivi d'un couplage entre deux radicaux pour former un dimère. La formation des oligomères est ensuite réalisée par couplage des radicaux-cations. Finalement, les chaînes sont dopées par oxydation après la formation des oligomères.

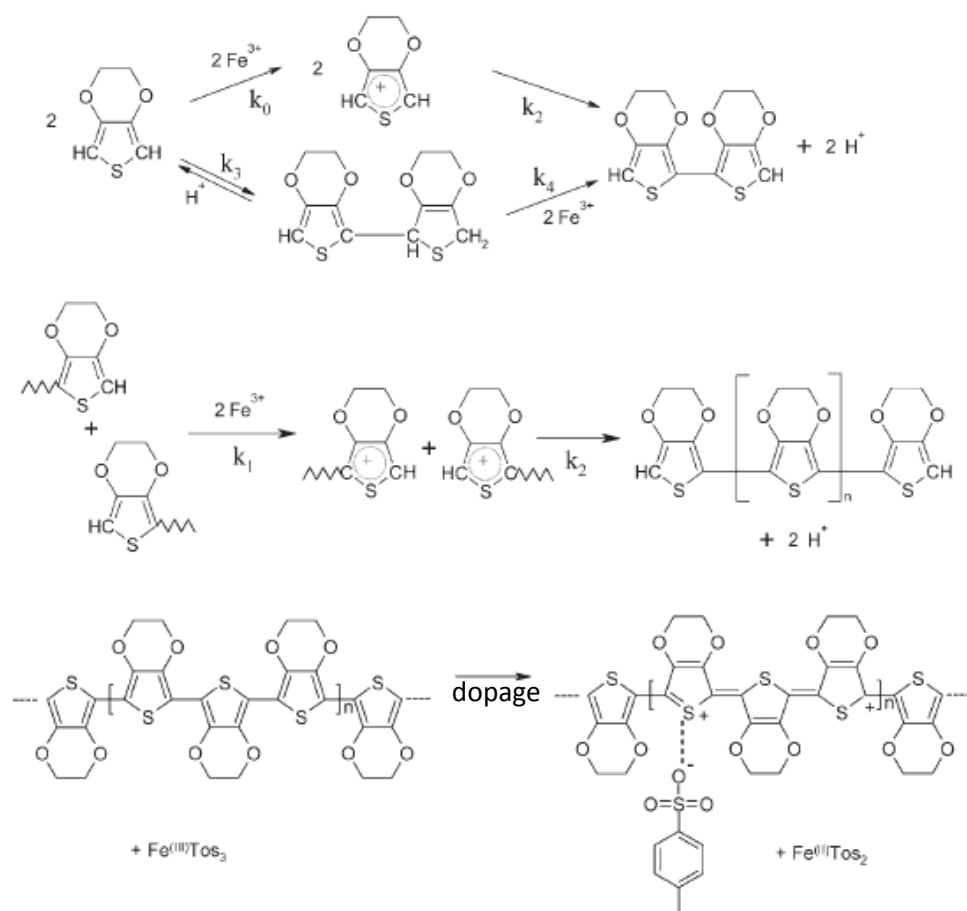


Figure 1-15. Mécanisme réactionnel de la polymérisation de l'EDOT

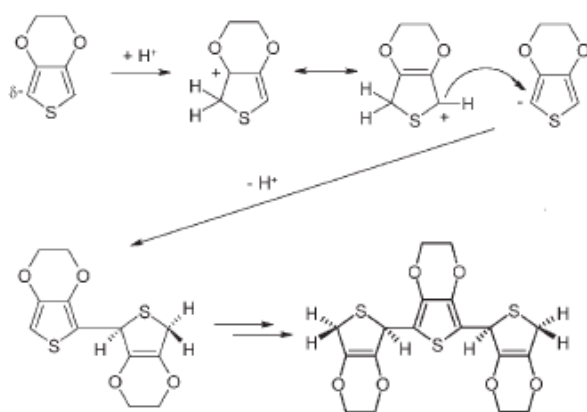


Figure 1-16. Réaction de production de dimère et trimère.

VI. Mise en œuvre des polymères semi-conducteurs

VI.1. Solubilité des polymères semi-conducteurs

La majorité des polymères semi-conducteurs sont infusibles et insolubles dans la plupart des solvants rendant leur mise en œuvre très difficile. Pourtant, certains polymères sont partiellement solubles dans des solvants organiques.

- La polyaniline

La polyaniline dopée est insoluble dans tous les solvants organiques ainsi que dans l'eau. Par contre, à l'état non dopé l'éméraldine-base est partiellement soluble dans le *N*-méthylpyrrolidinone (NMP). Cette solubilité permet de déposer des films semi-conducteurs d'une solution de PANI dans la NMP.

Cette méthode a deux limitations :

- la température d'évaporation du solvant (NMP) est très élevée
- les chaînes de polyaniline qui ont une grande masse molaire ne sont pas solubles.^{135,136}

L'incorporation d'un substituant ayant des chaînes longues et flexibles sur le squelette du polymère est une bonne alternative pour rendre un polymère semi-conducteur soluble¹³⁷. Des groupements, le plus souvent alkyle, peuvent être greffés sur le cycle¹³⁸ ou sur les atomes d'azote de la polyaniline¹³⁹ (Figure 1-17). Cette substitution est réalisée soit en polymérisant le monomère modifié (aniline substituée), soit en modifiant la PANI déjà polymérisée. Malheureusement, l'incorporation de ces chaînes latérales entraîne une

distorsion de la chaîne plane, ce qui diminue la conductivité de la PANI du fait de la diminution de la longueur de conjugaison.

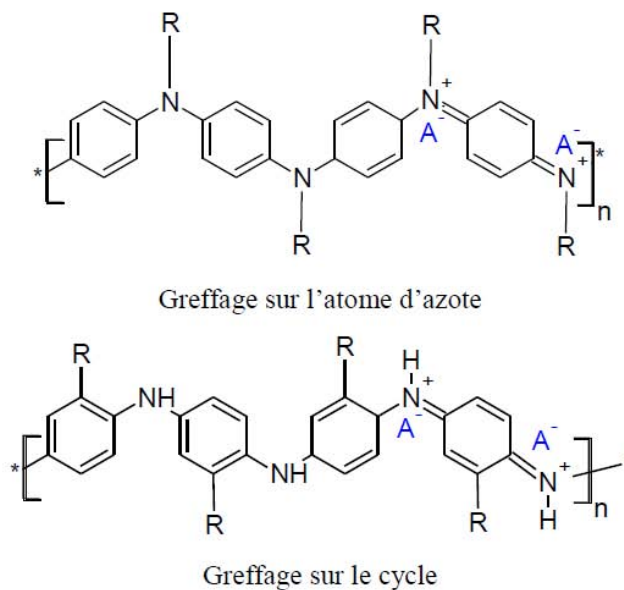


Figure 1-17. Greffage de la PANI avec des chaînes alkyles longues

Une autre méthode pour améliorer la solubilité de la PANI dans l'eau, consiste à faire une substitution sur la chaîne du polymère par des groupements sulfonates (self-doped PANI) (Figure 1-18).¹⁴⁰ La substitution est réalisée par traitement du PANI avec une solution d'acide sulfurique fumant, suivi de l'hydrolyse par une base pour obtenir la forme métallique de la polyaniline sulfonée, qui est soluble dans l'eau. Un film de PANI sulfonée est déposé sur un substrat avec une conductivité de 0.1 S/cm. Après la dépôt, il est impossible de redissoudre le film dans l'eau (solubilité irréversible).

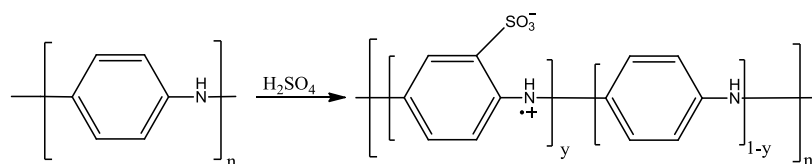


Figure 1-18. PANI modifiée par des groupements sulfonates

Le polythiophène

Le polythiophène peut être substitué sur la position 3 par des chaînes alkyle pour conférer une solubilité dans les solvants organiques (chloroforme, DMF). La substitution est le plus souvent introduite sur le monomère. Le monomère substitué est polymérisé pour donner un

polymère soluble. Par exemple, le poly(3-octylthiophène) et le poly(3-hexylthiophène) sont polymérisés par la réaction de couplage de Grignard dans le THF (Figure1-19).¹⁴¹⁻¹⁴³

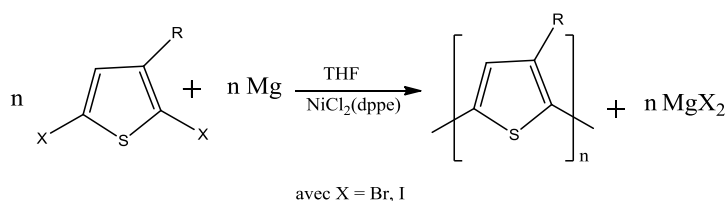


Figure 1-19. Synthèse de polythiophène substitué.

VI.2. Composites de polymères semi-conducteurs avec d'autres matériaux

Dans l'objectif de faciliter la mise en œuvre des polymères semi-conducteurs et ainsi combiner les propriétés électriques des polymères semi-conducteurs avec les propriétés mécaniques des polymères isolants ou d'autres matériaux inorganiques, des composites de polymères conducteurs avec d'autres matériaux ont été préparés.

VI.2.1. Composite de polypyrrole

Les premières essais de composites polymères semi-conducteurs avec des polymères isolants ont été décrits pour la première fois dans les années 80.^{144,145} Un composite de polypyrrole et de poly(chlorure de vinyle) (PPy-PVC) a été préparé par voie électrochimique. Une membrane de PVC gonflée par le pyrrole et l'électrolyte a été placée entre deux électrodes. La polymérisation du pyrrole a été réalisée à l'intérieur du film de PVC par l'application d'un potentiel convenable entre les deux électrodes.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la préparation des composites. La méthode électrochimique¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ mentionnée ci-dessus pour le PPy-PVC est utilisée pour polymériser un polymère semi-conducteur à l'intérieur d'un film de polymère isolant collé sur l'électrode de travail.¹⁴⁶ Le polymère isolant doit remplir trois conditions pour que la polymérisation reste à l'intérieur du film¹⁴⁶ :

- Le film doit contenir le monomère et l'électrolyte.
- Le polymère isolant doit avoir une certaine miscibilité avec le polymère semi-conducteur.
- Le polymère isolant doit rester stable lors de l'application du potentiel et ne doit pas être attaqué par l'électrolyte. La dimension du composite est limitée par la surface de

l'électrode. C'est pourquoi, une grande quantité de composite ne peut pas être produite par cette méthode.

La méthode chimique consiste à préparer le polymère semi-conducteur par un oxydant chimique en présence d'une matrice isolante. Cela permet d'obtenir une grande quantité de composite. Un composite polypyrrole/poly(alcool vinylique) PPy/PVA a été préparé par cette méthode.¹⁵⁰

Des composites de PPy-nanosilice ont été préparés en polymérisant le pyrrole en présence de nanoparticules de silice.¹⁵¹⁻¹⁵² Cette polymérisation conduit à une structure cœur-écorce où les particules de silice sont couvertes par une couche de PPy. Chen *et al.*¹⁵¹ ont développé la technique de polymérisation en émulsion pour préparer un composite nanosilice-PPy. Avant la polymérisation, la surface des nanosilice a été fonctionnalisée par du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyl. Une couche de polypyrrole est ensuite polymérisée sur la surface des nano-silice. Les images TEM et les analyses DLS (Figure 1-20) montrent que lorsque la réaction est alimentée par des vapeurs de pyrrole au lieu d'introduire le pyrrole liquide, on obtient des particules plus petites avec une distribution de taille plus étroite.

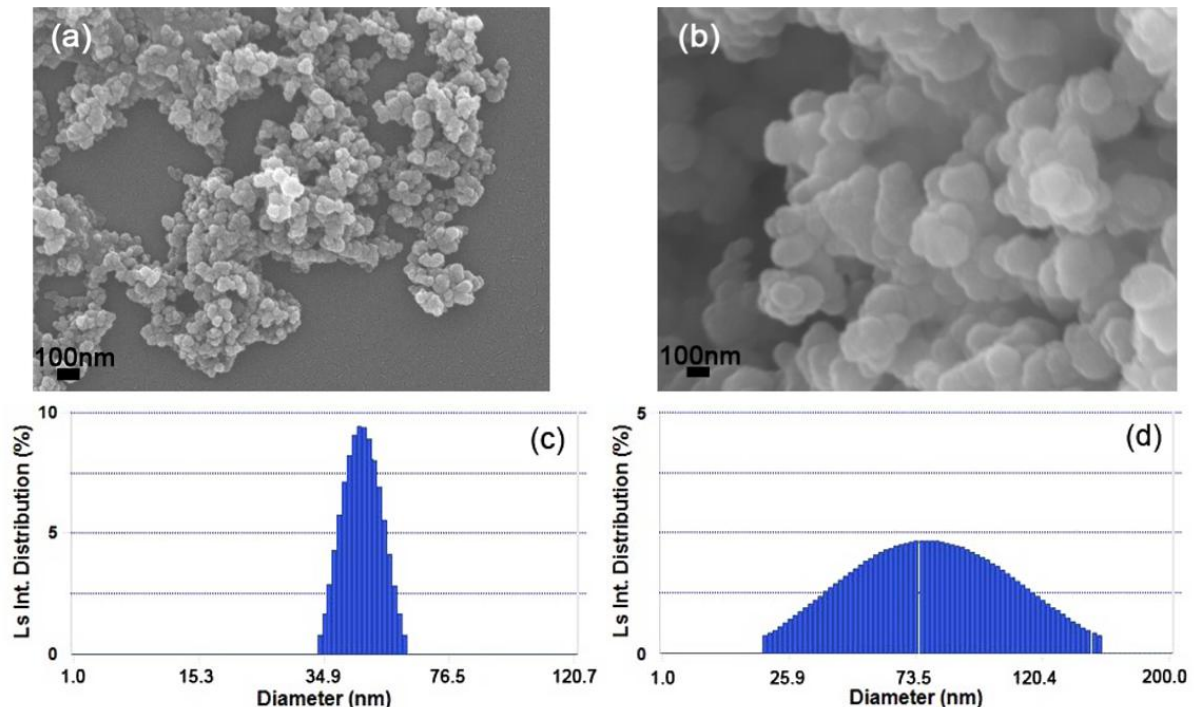


Figure 1-20. Images TEM et analyse DLS des composites nanosilice/PPy.¹⁵¹
 a,c) alimentation de la réaction par des vapeurs de polypyrrole, b,d) méthode traditionnelle.

VI.2.2. Composite de polyaniline

Plusieurs techniques sont utilisées pour préparer des composites de PANI. L'aniline peut être ajoutée à une solution contenant le polymère isolant et l'oxydant. La polymérisation du monomère en présence du polymère isolant conduit à la formation du composite. Singh *et al.*¹⁵³ ont préparé un composite de PANI avec du poly(méthacrylate de méthyle) et du poly(acrylate de baryum) (PANI-PMMA-PBaA). L'aniline a été polymérisée par l'APS dans une solution organique de méthanol contenant du PMMA et du PBaA. Le polymère obtenu a une conductivité de 3.10^{-3} S/cm. Les images SEM d'un film du polymère montre une morphologie compacte, mais avec des vacuoles (Figure 1-21). Le taux des vacuoles dépend de la proportion du PMMA et du PBaA.

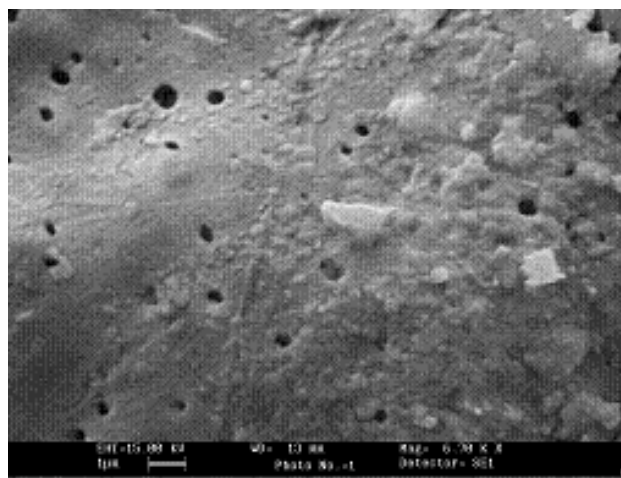


Figure 1-21. Morphologie d'un film de PANI-PMMA-PBaA.¹⁵³

La même méthode est utilisé pour préparer un composite de polyaniline et de poly(fluorure de vinylidène) (PANI-PVDF),¹⁵⁴ polyaniline-polystyrène (PANI-PS).¹⁵⁵

Dans certains cas, l'oxydant peut être introduit dans la matrice isolante. Ensuite, la matrice est exposée aux vapeurs du monomère. La polymérisation est alors, réalisée à l'intérieur de la matrice isolante sans solvant. Zoppi *et al.* ont préparé un composite de polypyrrole et de poly(éthylène-propylène-diène) (PPy-EPDM) par cette méthode.¹⁵⁶ CuCl_2 a été introduit par calandrage dans la matrice de EPDM. Ensuite, le film a été exposé aux vapeurs de pyrrole qui se polymérise en présence de CuCl_2 à l'intérieur de l'EPDM. Un composite homogène ne peut pas être obtenu par cette méthode car la surface du film est mieux exposée aux vapeurs d'aniline que les couches profondes du film.

Des composites de polyaniline avec des élastomères ont été préparés par mélange mécanique.^{157,158} Yong, et Saad¹⁵⁷ ont préparé différents composites à base de

poly(butadiène-*co*-acrylonitrile)-polyaniline dodécylbenzènesulfonate (NBR-PANI.DBSA). Un mélangeur à deux cylindres a été utilisé pour mélanger la polyaniline avec le NBR non vulcanisé. La vulcanisation a ensuite été réalisée par un peroxyde.

Une autre méthode a été développée pour préparer des composites de polymères semi-conducteurs avec des polymères isolants thermoplastiques par moulage d'un mélange des deux polymères. Soroudi *et al.*¹⁵⁹ ont préparé des fibres de composite de polyaniline avec du polypropylène (PANI-PP) par thermo-filage à partir d'un mélange de PANI/PP. Les images SEM des fibres (Figure 1-22) montrent des phases de PANI dispersées dans une phase continue de PP. Par conséquent, cette méthode ne conduit pas à une structure homogène de composite. Une conductivité entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm a été mesurée pour ces fibres.

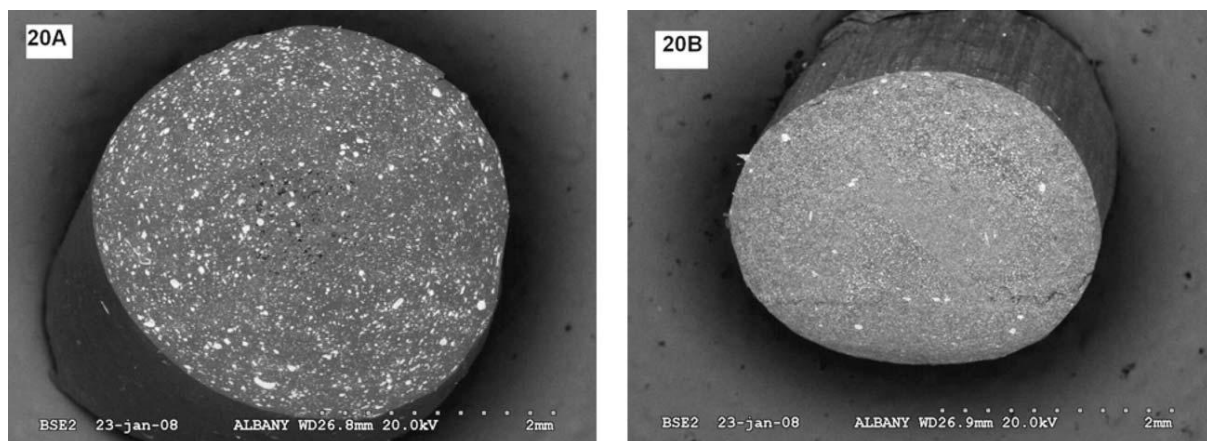


Figure 1-22. Morphologie des fibres de PANI/PP, 20% PANI, A) 200°C, B) 220° C.¹⁵⁹

VI.2.3 Composite de polymères semi-conducteurs partiellement ou totalement solubles

Lorsque le polymère semi-conducteur est soluble totalement ou partiellement dans un solvant donné, la préparation du composite devient plus facile. C'est le cas de la polyaniline et du polypyrrole dopés avec le dodécylbenzènesulfonate (PANI.DBSA), (PPy-DBSA), qui sont solubles dans le toluène et le chloroforme. C'est aussi le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et du poly(3-octyl-thiophène) (P3OT) qui sont solubles dans le dichlorométhane et dans le DMF. Il suffit de dissoudre le polymère semi-conducteur et le polymère isolant dans le solvant, homogénéiser et évaporer le solvant pour obtenir un composite homogène. Plusieurs types de composites ont été préparés : PANI-poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (PANI-ABS),¹⁶⁰ PANI-poly(méthacrylate de méthyle)

(PANI-PMMA),¹⁶¹ PANI-polyuréthane (PANI-PU),¹⁶² PANI-poly(styrène-butadiène-styrène) (PANI-SBS),¹⁵⁸ PPy-poly(styrène-b-butylène-éthylène-b-styrène) (PPy-SBES),¹⁶³ P3OT-PS,¹⁶⁴ P3HT-PS.¹⁶⁵

D'autres composites de polymères conducteurs avec des matériaux inorganiques ont été préparés pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères semi-conducteurs et pour moduler leurs morphologies : PANI-oxydes métalliques (PANI-TiO₂¹⁶⁶, PANI-ZnO,^{167,168} PANI GeO₂,¹⁶⁹), PANI-argile¹⁵⁵, et PANI-nanosilice.^{170,171} PEDOT-nanosilice¹⁷², P3HT-TiO₂.¹⁷³

VI.3. Latex de polymères semi-conducteurs

Une des techniques utilisée pour surmonter le problème de l'insolubilité des polymères semi-conducteurs et faciliter leur mise en œuvre, consiste à les préparer sous forme de particules colloïdales. Dans un colloïde, le polymère semi-conducteur est maintenu en dispersion par un stabilisant qui l'entoure et lui permet de rester stable dans le solvant (figure 1-23). Le stabilisant peut être un polymère ou un tensioactif à chaîne courte soluble dans le solvant du colloïde. Il doit d'une part, s'adsorber sur le polymère semi-conducteur et d'autre part, rester soluble dans le solvant pour assurer la stabilisation.

VI.3.1. Les systèmes colloïdaux¹⁷⁴⁻¹⁷⁶

Un système colloïdal est une phase (la plupart du temps une phase solide) dispersée dans une phase continue (phase liquide). La dimension de la phase dispersée varie entre quelques nm et quelques μm (figure 1-24).

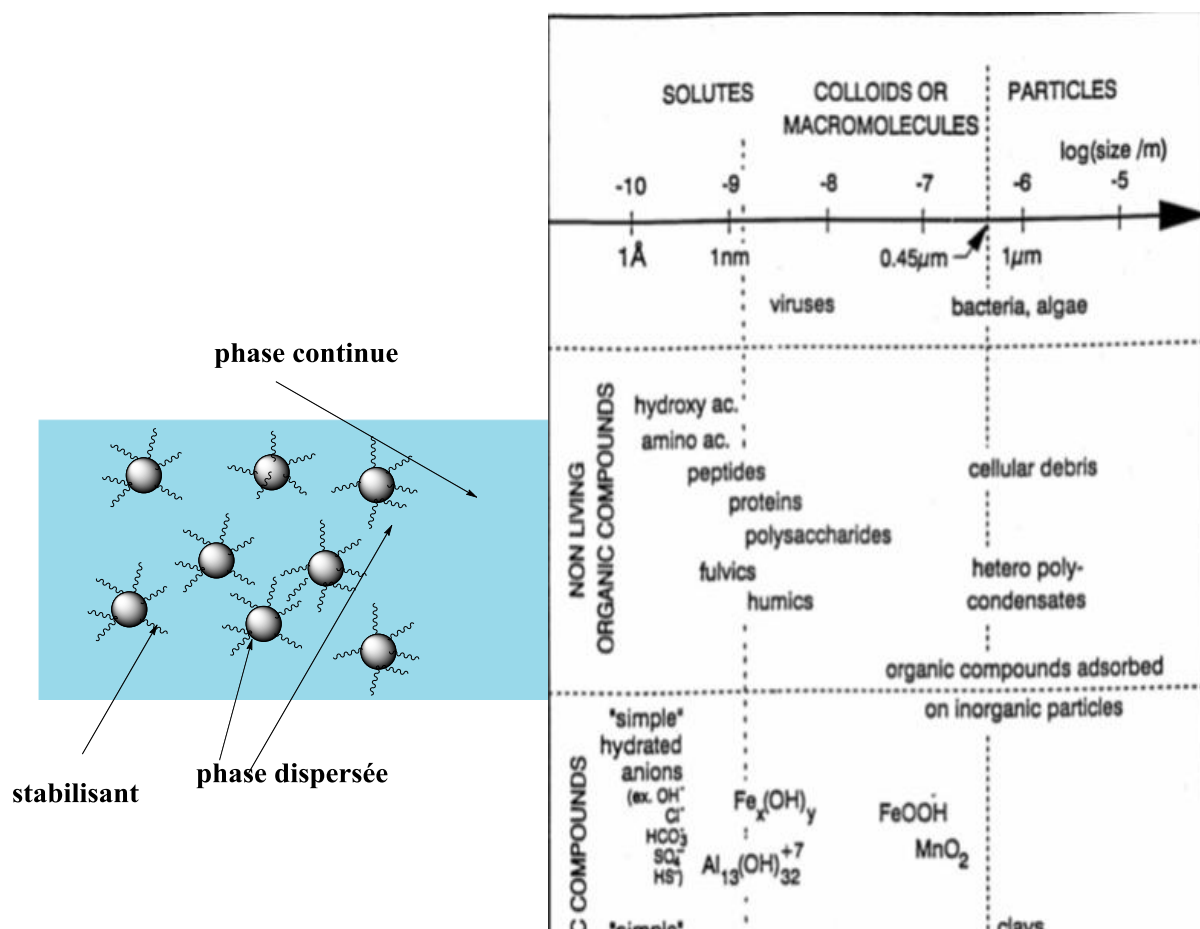


Figure 1-24 : Nature et gamme de taille des particules colloïdales dans l'environnement (d'après Buffle *et al.*, 1992).

Le système colloïdal est stable si la phase dispersée reste bien distribuée dans la phase continue. Sinon, il se forme un agrégat à l'intérieur du colloïde. C'est-à-dire que les particules dispersées se rassemblent pour former des particules plus grandes. On parle de floculation si l'agrégat peut être redispersé dans la phase continue par agitation mécanique ou par ultrason (agrégation réversible). Si l'agrégation est irréversible on parle de coagulation. La précipitation est la transformation de la phase dispersée en solide qui se sépare totalement de la phase continue.

La stabilité du système colloïdal dépend de l'énergie potentielle ou l'énergie libre d'interaction entre les particules. Cette énergie est la somme de deux parties : l'énergie attractive et l'énergie répulsive.¹⁷⁴ L'énergie attractive correspond aux interactions de Van

der waals qui tendent à rassembler les particules. Hamaker et de Boer ont calculé le potentiel d'attraction entre deux particules en fonction de la taille des particules (a).¹⁷⁵

$$V_A = - \left[\frac{A}{6} \left(\frac{2}{a} - \frac{1}{r} \right)^2 - \frac{A}{12} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right)^2 \right]$$

Dans le cas d'un colloïde stabilisé par un tensioactif dans un milieu aqueux, la stabilisation des particules est assurée par la présence des charges sur leurs surfaces. Ces charges viennent du tensioactif qui entoure les particules. La neutralité électrique est assurée par des contre-ions qui se présentent dans la solution à proximité des particules. Il en résulte une double couche formée par les charges sur la surface des particules et les contre-ions dans la solution. Les interactions entre les doubles couches de deux particules sont défavorables et conduiront à une augmentation de l'énergie répulsive V_R . Le potentiel d'énergie totale V_T qui est la somme de V_R et de V_A constitue la base de la théorie de DLVO (Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek)^{177,178} pour la stabilité des colloïdes. Ce potentiel possède un maximum primaire (V_{max}) et deux minima (Figure 1-25). Le minimum secondaire, s'il existe, est peu profond. L'énergie qui correspond à ce minimum est de l'ordre de $k_B T$. Ce minimum correspond à l'état d'agrégation réversible (floculation). Le minimum primaire est très profond. Il correspond à l'agrégation irréversible (coagulation). V_{max} représente la barrière d'énergie pour l'agrégation irréversible. La stabilité des particules est vérifiée si $V_{max} \gg k_B T$. Sinon, les particules peuvent franchir la barrière de V_{max} pour tomber dans un état de coagulation.

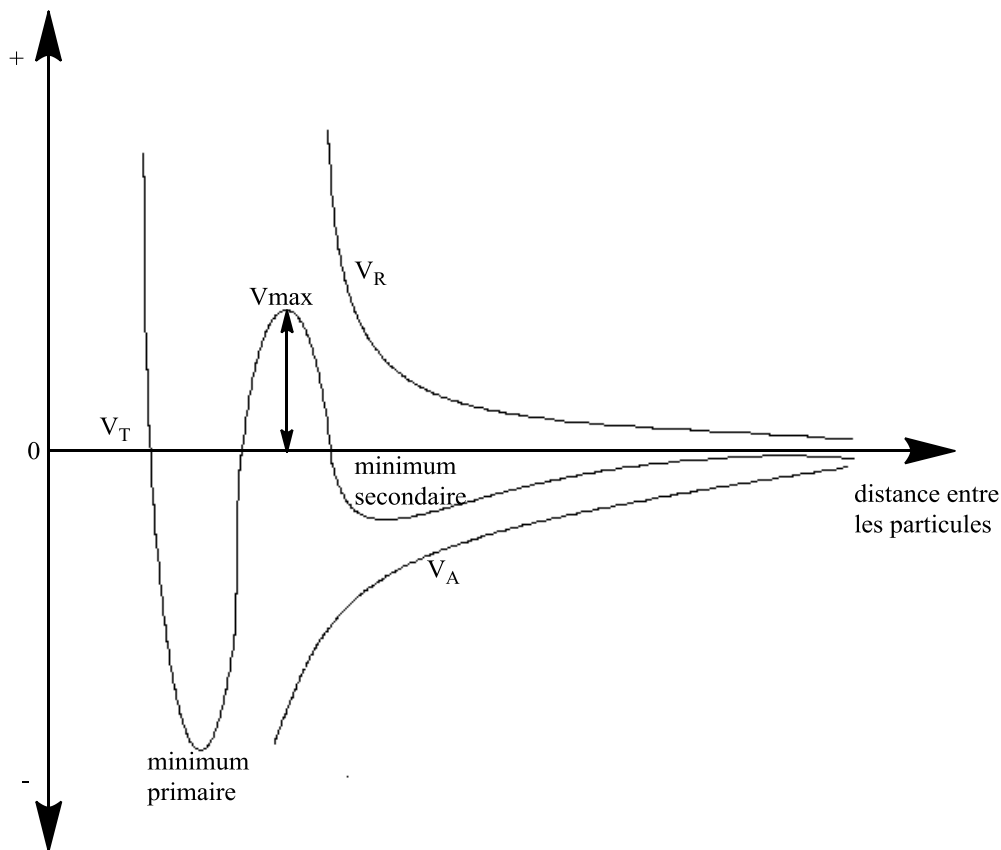


Figure 1-25. Potentiel d'énergie d'interaction entre deux particules dans un colloïde.

La stabilité d'un colloïde est fonction de la concentration. Lorsque la concentration augmente au-delà de 10%, la barrière d'énergie V_{max} diminue à cause de l'interaction forte entre les particules ce qui conduit à la coagulation.

La stabilisation d'un système colloïdal peut également être réalisée par un stabilisant stérique,¹⁷⁹⁻¹⁸¹ qui est un polymère soluble dans le solvant du colloïde. Ce polymère s'adsorbe sur les particules permettant leur stabilisation par les forces de solvation du solvant. Le mécanisme de stabilisation par un stabilisant stérique peut être expliqué comme suit : lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, il y a une augmentation locale de la concentration des segments du polymère stabilisant, ce qui conduit à l'augmentation de la pression osmotique dans la région de l'augmentation de la concentration. Par conséquent, le solvant va entrer dans cette région entraînant une force répulsive entre les deux particules.

Pour que le stabilisant stérique soit efficace, il doit remplir plusieurs conditions :

- Une bonne liaison entre le stabilisant et les particules doit être assurée. Cette liaison peut être de nature physique (adsorption) ou chimique (stabilisant réactifs)

- La surface de la particule doit être totalement recouverte par le stabilisant pour empêcher l'approche des autres particules. La couverture des particules par le stabilisant est fonction de la masse molaire et de la concentration du stabilisant. Il y a une concentration critique et une masse molaire critique du stabilisant au dessous desquelles le stabilisant est inefficace.

- Les forces de solvation du stabilisant par le solvant doivent être assez fortes pour compenser les attractions des particules issues des interactions de Van der Waals. Pour cela il faut un bon solvant pour le stabilisant.

VI.3.2. Polymérisation en milieux dispersants

Plusieurs techniques sont utilisées pour préparer des latex : les polymérisations en émulsion, mini-émulsion, microémulsion, suspension et en dispersion. Les propriétés morphologiques du latex dépendent des conditions de préparation du latex (concentration du monomère et de l'amorceur, concentration et masse molaire du stabilisant, nature du solvant, vitesse de l'agitation, etc).

a) Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion consiste à polymériser un monomère insoluble dans un solvant (le solvant le plus utilisé pour l'émulsion est l'eau) en présence d'un tensioactif. Le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion a été proposé par Ewart et Harkin dans les années 1940s.^{182,183} Par la suite, ce mécanisme a été complété.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ La polymérisation est réalisée dans des micelles stabilisées par le tensioactif. Une émulsion de particules stabilisées par le tensioactif est obtenue à la fin de la réaction. La taille des particules obtenues par émulsion peut varier de 0,05 à 5 μm .

b) Miniémulsion et microémulsion

Pour la miniémulsion¹⁸⁸⁻¹⁹¹ et la microémulsion¹⁹¹⁻¹⁹⁴ on utilise une plus grande quantité du stabilisant avec un co-stabilisant. Dans ce cas là, la polymérisation est réalisée à l'intérieur des gouttelettes de monomère stabilisées par le tensioactif. En miniémulsion, le latex obtenu est plus fin que l'émulsion classique : la taille des particules varie entre 50 et 500 nm. La microémulsion est caractérisée par un latex transparent et très stable. La transparence du latex vient de la très petite taille des particules qui ne dépasse pas 100 nm.

c) émulsion inverse

Il existe un autre type de polymérisation en émulsion qui est l'émulsion inverse¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ appelée eau-dans-huile (water in oil). Dans cette émulsion une solution aqueuse de monomère est émulsifiée dans un solvant organique. Dans de tels systèmes, il n'existe pas de gouttelettes, seules les micelles sont présentes. Néanmoins, les latex préparés par polymérisation en émulsion classique sont plus stables que ceux préparés par polymérisation en émulsion inverse.

d) Polymérisation en dispersion^{191,196,198}

A l'état initial avant la polymérisation, le système est homogène. Le monomère, l'amorceur et le stabilisant sont tous solubles dans le solvant. Lorsque la polymérisation commence, les chaînes polymères grandissent pour atteindre une taille où elles deviennent insolubles. A partir de là, les chaînes précipitent et s'associent pour former des particules stabilisées par le stabilisant qui se présente dans la solution. La polymérisation continue en milieu hétérogène sur la surface des particules qui sont gonflées par le monomère, ce qui permet la croissance des particules. La croissance des particules peut aussi venir de l'agglomération des petites particules pour former des particules plus grandes.

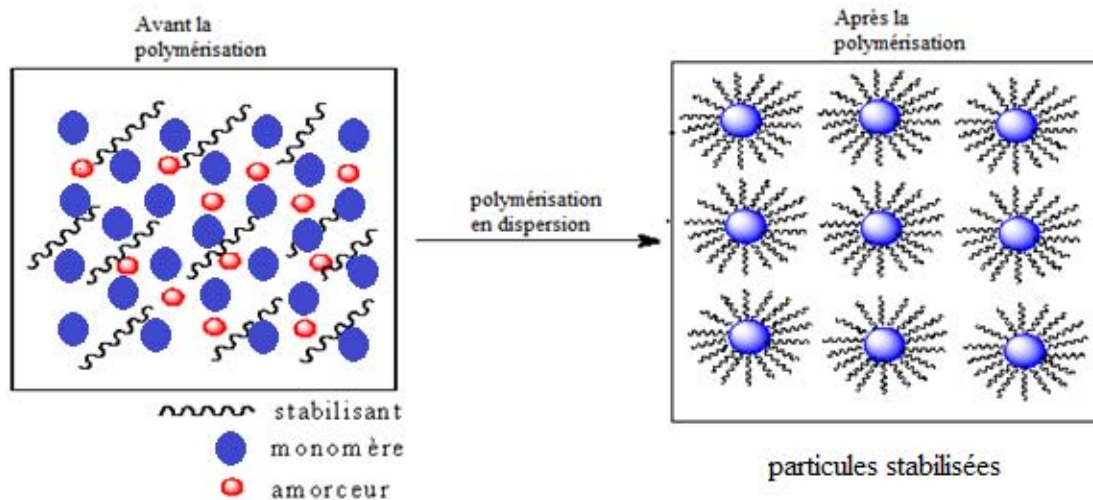


Figure 1-26. Polymérisation en dispersion

La morphologie et la taille des particules dépendent de plusieurs paramètres : concentrations du monomère et de l'amorceur, température, concentration et la masse molaire du stabilisant et nature du solvant. En général, les particules obtenues par la polymérisation en dispersion sont sphériques avec un diamètre entre 0.1 et 10 μm .

VI.4. Méthode de synthèse de latex aqueux des polymères semi-conducteurs

Depuis les années 1980s, la polymérisation en émulsion et en dispersion ont été utilisées pour préparer des latex de polymères semi-conducteurs dispersibles dans les milieux aqueux.

a) Dispersion de polyaniline

A l'état non dopé, la polyaniline est partiellement soluble dans certains solvants organiques (*N*-vinylpyrrolidone, chloroforme, DMF, DMSO,..). Sa solubilité est nulle à l'état dopé. La polymérisation de l'aniline en présence d'un stabilisant permet ainsi de préparer des particules de polyaniline dispersibles dans l'eau.

Dans la littérature, de nombreux articles décrivent la synthèse de latex de polyaniline en utilisant différentes techniques de polymérisation en émulsion et en dispersion.

Plusieurs types de stabilisants ont été utilisés : dodécylsulfate de sodium (SDS),¹⁹⁹⁻²⁰¹ l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA),²⁰²⁻²⁰⁴ poly(alcool vinylique) (PVA),²⁰⁵⁻²¹³ poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP)^{214,215}, poly(oxyde d'éthylène) (PEO),²¹⁶⁻²¹⁹ poly(styrènesulfonate) (PSS),^{220,221} Poly(méthylvinylether),^{222,223} poly(acide acrylique) (PAA),^{224,225} méthylcellulose.^{226,227}

Différentes morphologies de PANI ont été obtenues : particules sphériques, grains de riz, nanotubes et fibres. Cette morphologie est affectée par plusieurs paramètres comme le stabilisant, l'oxydant, la température et le solvant. Des particules sphériques de polyaniline stabilisées par le poly (*N*-vinylpyrrolidone-*co*-4-aminostyrène)²²⁸ ont été obtenues lorsque le persulfate d'ammonium a été utilisé comme stabilisant. La forme des particules change lorsqu'on change l'oxydant. Par exemple, avec KIO_3 , des particules sous forme de grain de riz sont obtenues.

La cinétique de la polymérisation est un paramètre très important qui détermine la stabilité et la forme des particules. Hwang *et al.*²³⁰ ont expliqué que des particules sphériques peuvent être obtenues si la vitesse d'adsorption du stabilisant est supérieure à la vitesse de la

polymérisation. Cela a été démontré par Stejskal *et al.*²²⁹ qui ont obtenu des particules sphériques de PANI stabilisées par l'hydroxypropylcellulose à 0°C. Ces particules s'agglomèrent pour former des fibres, lorsque la polymérisation est accélérée sous l'effet de la température ou par l'addition de p-phenylènediamine, qui active la réaction (Figure 1-27).



Figure 1-27. Particules de polyaniline stabilisée par l'hydroxypropylcellulose,²²⁹ a) à 0°C, b) à 0°C en présence de phenylènediamine $2.3 \cdot 10^{-4}$ M, c) à 40°C.

Zhang et Wan ont démontré qu'il est possible d'obtenir des vésicules et des nanotubes de PANI en polymérisant l'aniline en présence de l'acide salicylique (SA).²³¹ Des nanotubes ou des vésicules sont obtenues en fonction de la concentration en acide salicylique (Figure 1-28).

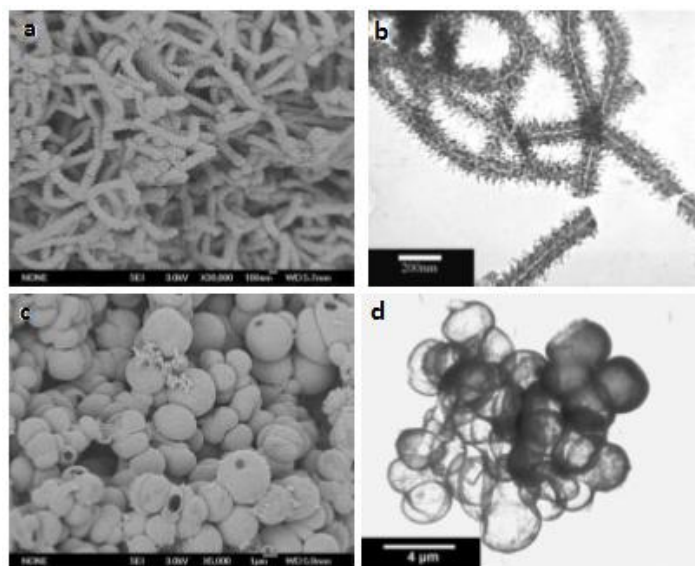


Figure 1-28. Effet de la proportion de l'acide salicylique/aniline [SA]/[Ani] sur la morphologie de la polyaniline.²³¹ a,b) [SA]/[Ani] = 0.1 (nanotubes) c,d) [SA]/[Ani] = 1 (vésicules).

Cette méthode ne conduit pas à une dispersion stable de PANI à cause de l'absence d'un stabilisant. En utilisant cette méthode, Petrov *et al.*²³² ont préparé une dispersion de composites de nanotubes de polyaniline en présence d'un copolymère à blocs (poly(oxyde

d'éthylène)-*b*-poly(acide acrylique)). Ils ont commencé par polymériser l'aniline en présence de l'acide salicylique et de dodécylsulfate de sodium pour obtenir une dispersion de nanotubes de PANI. Les nanotubes sont ensuite dispersés dans une solution aqueuse et mélangés avec une autre solution de THF contenant le copolymère à blocs de poly(oxyde d'éthylène)-*b*-acide acrylique). Par cette méthode, les auteurs obtiennent une dispersion de nanotubes de PANI greffés sur le copolymère à blocs.

Mumtaz *et al.*^{233,234} ont utilisé plusieurs types de stabilisants réactifs à base de poly(oxyde d'éthylène), de poly(alcool vinylique) et de poly(*N*-vinylpyrrolidone) fonctionnalisés par des unités aniline, pyrrole ou fluorène pour stabiliser des particules de PANI dans l'eau. Plusieurs morphologies de particules de PANI ont pu être obtenues en changeant le stabilisant, la concentration et la masse molaire du stabilisant, le solvant et l'unité fonctionnelle. Des particules sous forme de grains de riz ont été obtenues en présence du poly(oxyde d'éthylène) fonctionnalisé par deux unités aniline (α,ω -Ani-PEO), alors que des fibres de PANI ont été obtenues lorsque les unités terminales sont des fluorènes (α,ω -Fluo-PEO)(Figure 1-29).

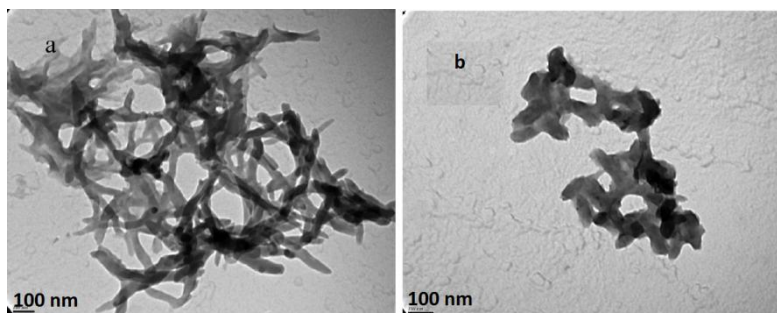


Figure 1-29. PANI préparé en présence de PEO ($M_n=10000$ g/mole) 35% fonctionnalisé par deux unités fonctionnels.^{233,234}

a) Fonctionnalisé par α,ω -Fluo-PEO

b) Fonctionnalisé par α,ω -Ani-PEO

Différentes morphologies de particules ont été aussi obtenues avec le PVA modifié par des unités fonctionnelles d'aniline et de pyrrole (PVA-*mod*-An et PVA-*mod*-Py) en présence d'un dopant. Des particules sphériques sont obtenues lorsque l'aniline est polymérisée en présence de PVA-*mod*-Py dans l'eau pure. En revanche, des particules sphériques et des nano fibres ont été obtenues dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique et en présence de PVA-*mod*-An (Figure1-30).

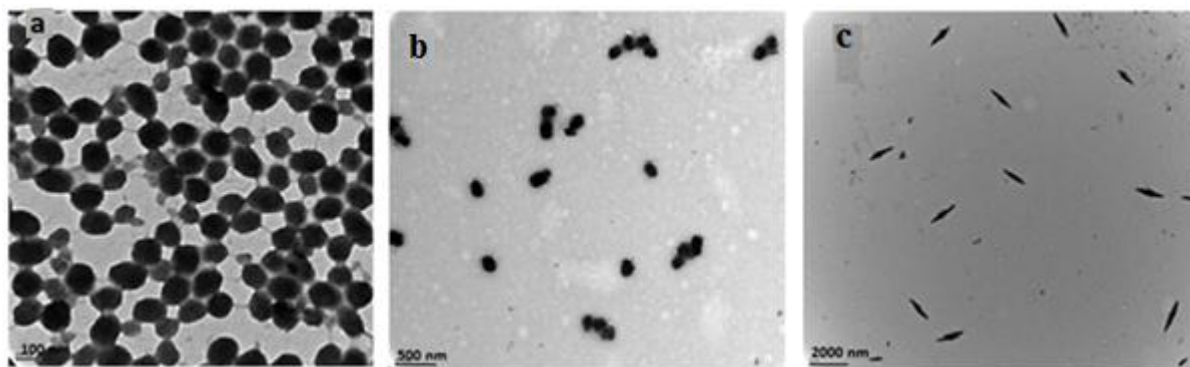


Figure 1-30. Polyaniline stabilisée par PVA greffé par des unités d'aniline et de pyrrole. (a) PVA-*mod*-Py, Mn=88000g/mol, 5% molaire greffé, (b) PVA-*mod*-An, Mn=18000 g/mol, 10% molaire greffé, dopé par l'acide camphor sulfonique (CSA), (c) PVA-*mod*-An, Mn=88000 g/mol, 10% molaire greffé, dopé par CSA.^{233,234}

Dans la même étude, un copolymère à blocs de poly(*N*-vinylepyrrolidone) et de poly (alcool vinylique) modifié par des unités pyrrole (PNVP-*co*-PVA-*mod*-Py) a été utilisé pour stabiliser la PANI. Dans ce cas, la morphologie de la PANI montre des particules sphériques lorsque la polymérisation est réalisée dans l'eau pure à pH neutre et des particules sous forme de corail lorsque la polymérisation est dans l'eau à pH acide (Figure 1-31). La conductivité des particules est affectée par le type et la concentration du stabilisant, le type de dopant ainsi que par le solvant. Une conductivité de 0,5 S/cm a été obtenue lorsque la polymérisation a été réalisée dans un mélange eau/DMSO en présence PNVP-*co*-PVA-*mod*-Py.

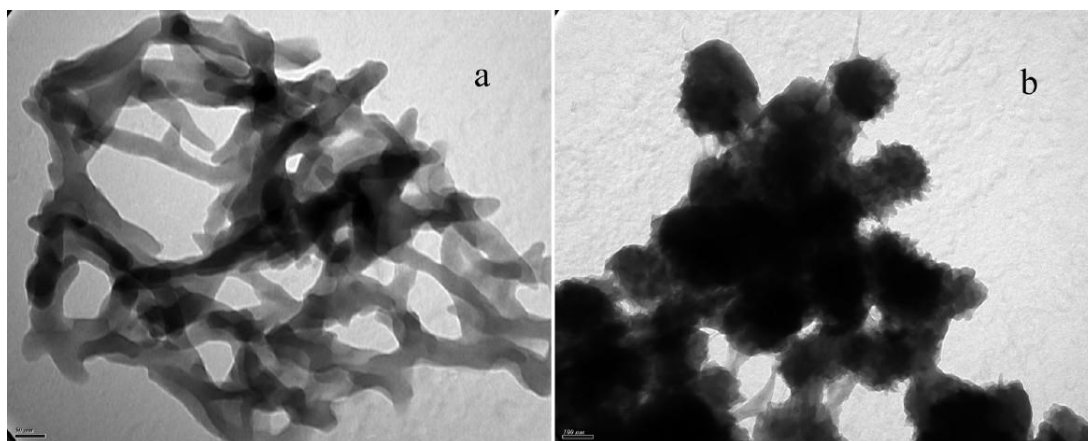


Figure 1-31. Images TEM de PANI préparés en présence de 35 wt% PNVP-*co*-PVA-f-Py (a) en présence de HCl (b) dans l'eau pure.^{233,234}

Une autre méthode pour obtenir des latex de PANI consiste à polymériser l'aniline en présence d'un latex d'un autre polymère. Par cette méthode, le latex sera recouvert par une

couche de PANI pour former une structure cœur-écorce.²³⁵⁻²³⁸ Bilinova *et al.*²³⁹ ont polymérisé l'aniline en présence d'un latex de polystyrène stabilisé par du polystyrènesulfonate de sodium. Un latex stable de PS couvert par une couche de polyaniline a été obtenu (Figure 1-32) avec une conductivité de 10^{-2} S/cm. La même méthode a été utilisée par Korvin *et al.*²³⁵ pour préparer un latex de composite (PS/PSS/PANI). Cette méthode ne peut pas produire un latex stable avec une fraction de PANI supérieure à 0,28 car les particules commencent à s'agglomérer et le latex devient instable.

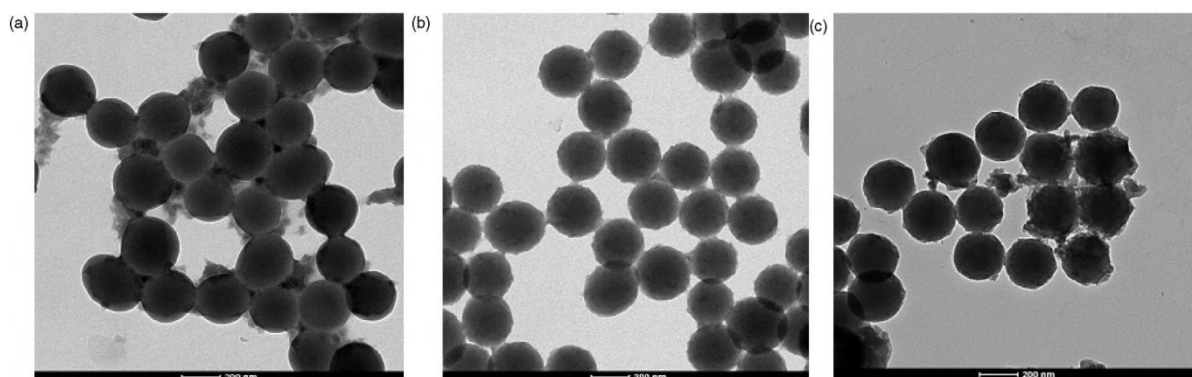


Figure 1-32. Image TEM de a) latex de PSS, b) latex de composite PSS/PANI : 90/10 w/w, c) latex de composite PSS/PANI : 80/20 w/w.²³⁹

Xiong *et al.* ont préparé une dispersion de composite de PANI avec des nanotubes de carbone stabilisés par du polystyrène sulfonate.²⁴⁰ Les nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés avec du para-phénylène diamine, puis dispersés dans une solution contenant le PSS et l'aniline. Par l'addition de persulfate d'ammonium, l'aniline se polymérise sur les nanotubes de carbone et le PSS joue le rôle du stabilisant. La conductivité du latex n'a pas été mentionnée. Cette dispersion a été utilisée pour des applications en électrochromisme.

b) Dispersion de polypyrrole

Parmi les polymères semi-conducteurs, le polypyrrole se caractérise par une synthèse facile liée au faible potentiel d'oxydation du pyrrole. Cette caractéristique peut être un obstacle pour sa polymérisation en dispersion car un faible potentiel d'oxydation entraîne généralement une polymérisation rapide et des difficultés de stabilisation colloïdale (La vitesse d'adsorption du stabilisant doit être supérieure à la vitesse de la polymérisation).²³⁰ Malgré cette difficulté, la possibilité de générer des liaisons hydrogène entre la fonction N-H du pyrrole et certains stabilisants, peut conduire à une bonne efficacité du stabilisant.

Plusieurs types de stabilisants sont utilisés pour préparer des latex de polypyrrole. Ces stabilisants peuvent être des tensioactifs à courte chaîne {DBSA,^{241,242} SDS,²⁴³ bromo cetyltriméthylammonium (CTAB),²⁴⁴ bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT),^{245,246}} ou des polymères { poly(alcool vinylique),^{220,247-251} polystyrènesulfonate,²⁵² poly(vinylpyrrolidone),^{220,253} poly(vinylpyridine),²⁵⁴⁻²⁵⁶ poly(vinyl methyl ether),²⁵⁷ ethyl(hydroxyethyl) cellulose,²⁵⁸ poly(oxyde d'éthylène),^{207,259-261} Des stabilisants réactifs à base de copolymères contenant des groupes fonctionnels pouvant réagir avec le pyrrole pendant la polymérisation²⁶² ont également été décrits. Les stabilisants inorganiques de silice^{263,264} et d'oxyde de titane (TiO₂)²⁶⁵ sont aussi utilisés pour les latex de polypyrrole.

- Dispersions de pyrrole stabilisé par des tensioactifs à court chaînes

Kwon *et al.*²⁴¹ ont comparé des tensioactifs ioniques (Acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA)) et non ioniques (Iso-octylphenyl éther (Triton X-100)) pour la stabilisation de particules de polypyrrole. La conductivité du latex est de 0.05 S/cm avec Triton X-100 et de 4.16 S/cm avec DBSA. Lorsqu'un mélange de DBSA et de Triton X-100 est utilisé, la conductivité augmente à 56,53 S/cm. Il est intéressant de souligner que cette augmentation de conductivité est expliquée comme suit : lors de l'addition du Triton X-100 comme co-stabilisant, une partie du DBSA qui est utilisée pour produire les micelles est libérée pour jouer le rôle de dopant entraînant une augmentation de la conductivité. La morphologie des particules (Figure 1-33) montre qu'avec le DBSA seul ou le Triton X-100 seul, des particules sphériques agglomérées avec un diamètre de 50-60 nm sont obtenues, tandis que, des particules isolées bien calibrées sont formées avec un mélange des deux tensioactifs.

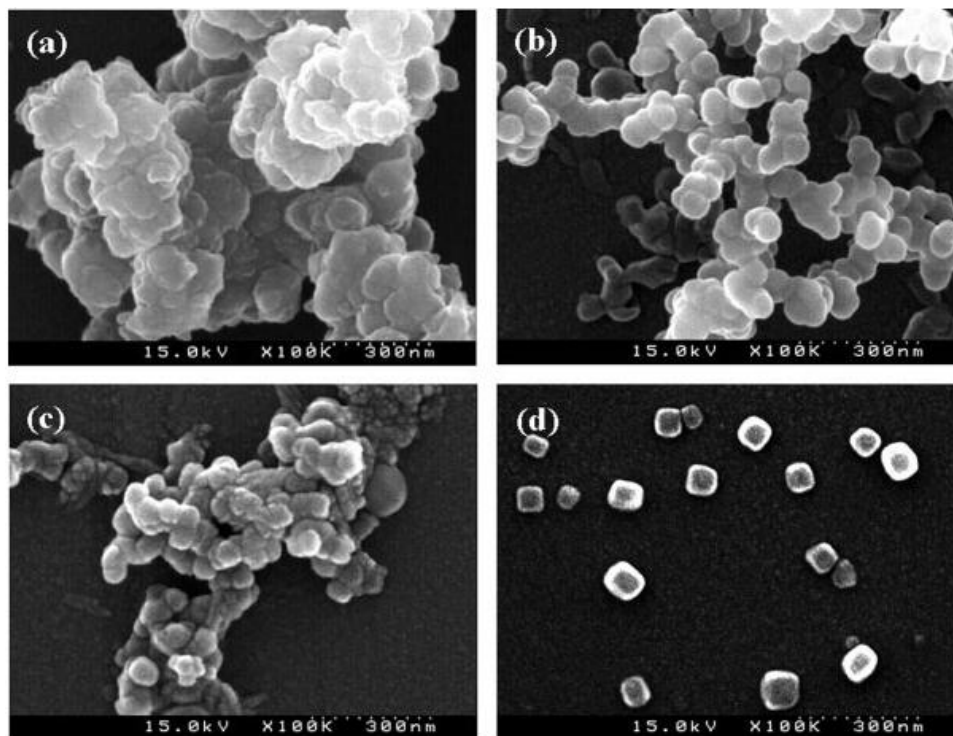


Figure 1-33. Morphologie des particules de polypyrrole préparées en présence de tensioactifs.²³⁴ a) sans stabilisant, b) en présence de 0.3M DBSA, c) en présence de 0.3M Triton X-100, d) en présence de 0.3M DBSA et 0.15 Triton X-100.

- Dispersions de pyrrole en présence de stabilisants stériques

Les stabilisants stériques à base d'homopolymères et copolymères sont généralement plus efficaces que les tensioactifs à chaînes courtes. Les premiers essais pour préparer un latex de PPy remontent aux années 1980s, lorsque Bjorklund et Liedberg²⁶⁶ ont polymérisé le pyrrole en présence de carboxyméthyl cellulose. Les auteurs ont obtenu des particules de polypyrrole avec une taille comprise entre 100-200 nm.

Le poly(alcool vinylique) est un des stabilisants stériques les plus efficaces. Kwon *et al.*²⁶⁷ ont préparé des latex de PPy avec des tailles de particules variants de 20 à 100 nm (Figure 1-34). Le contrôle de la taille des particules a été réalisé en jouant sur la concentration en stabilisant.

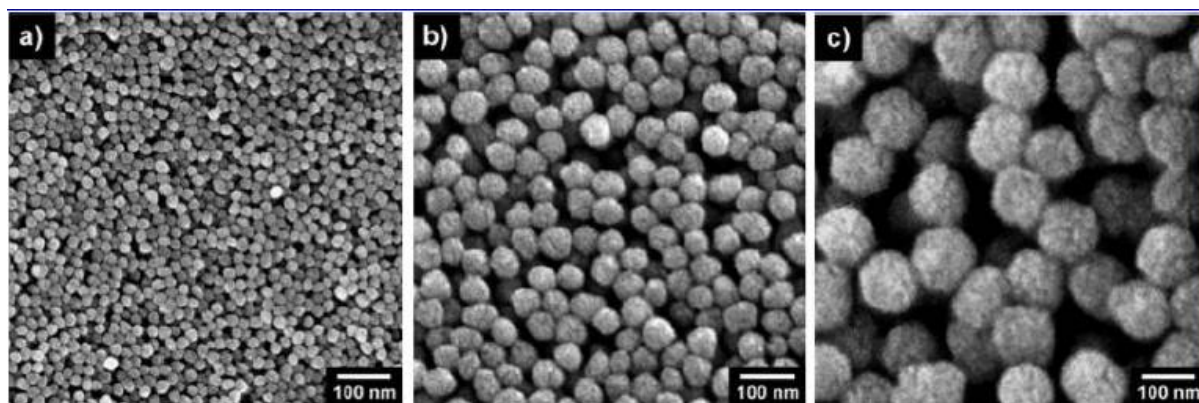


Figure 1-34. Particules de polypyrrole stabilisé avec PVA.²⁶⁷

Armes *et al.*²²⁰ ont montré qu'en plus de la concentration du PVA, il est possible de contrôler la taille des particules en variant la masse molaire du stabilisant. Comme attendu, un stabilisant de masse molaire plus grande conduit à des particules plus petites. Cette méthode est plus efficace que la précédente pour diminuer la taille des particules car l'augmentation de la concentration du stabilisant conduit à une diminution de la conductivité du latex.

Wuang *et al.*²⁶⁸ ont polymérisé le pyrrole en présence de différents stabilisants stériques {PEO, PEG, PVA et HA (acide hyaluronique)}. Le PVA et le HA ont montré une meilleure efficacité pour stabiliser les particules de polypyrrole. La Figure 1-35 montre qu'en présence de PEO et de PEG, les particules obtenues sont agglomérées et leur forme n'est pas homogène, tandis que des particules sphériques bien calibrées sont obtenues en présence de PVA ou de HA. La faible efficacité du PEO et du PEG est probablement due à la faible adsorption de ces polymères sur les particules de polypyrrole pendant la polymérisation.

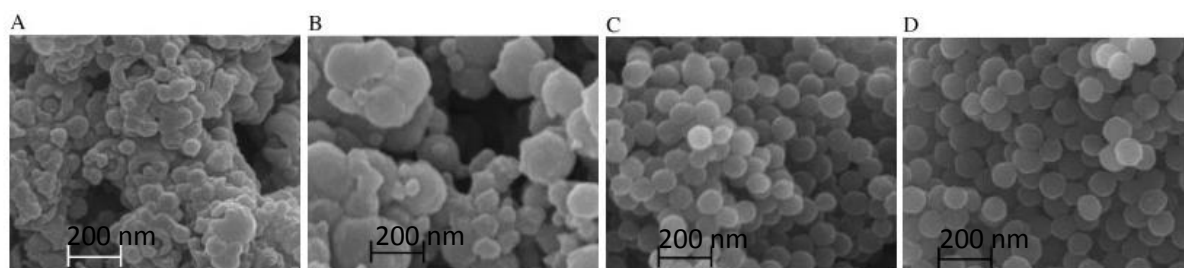


Figure 1-35. Polypyrrole stabilisé par différents stabilisants stériques.²⁶⁸
 a) PEG b) PEO c) PVA, d) HA

- Dispersions de pyrrole stabilisé par des stabilisants réactifs

En plus des stabilisants stériques, la littérature décrit l'utilisation de stabilisants réactifs pour stabiliser des particules de polypyrrole. Simmons *et al.*²⁶² ont utilisé un stabilisant réactif à base d'un copolymère statistique qui contient deux parties : une partie 'stabilisant' pour stabiliser les particules, et une partie réactive qui permet au stabilisant de réagir avec le pyrrole pendant la polymérisation permettant d'assurer la liaison entre le stabilisant et les particules. Cinq types de polymères ont été choisis comme partie stabilisante {poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyl) (PDMAEMA), poly(sulfopropylbetaine) (PSBT), poly(2-vinylpyridine) (P-2VP), poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP), poly(méthacrylate d'oligo (oxyde d'éthylène))}. La partie réactive est un polymère vinylique ou méthacrylique qui contient des groupes pendants de thiophène {poly(2-vinylbithiophène) (P2VBT), poly(méthacrylate de bithiophène) (PBTMA), poly(3-vinylthiophène) (P3VT), poly(2-vinylthiophène) (P2VT)}. En présence d'un oxydant comme FeCl₃, les molécules de thiophène s'oxydent et réagissent avec le pyrrole conduisant au greffage du stabilisant sur les particules de polypyrrole. Des particules sphériques sont obtenues avec tous les stabilisants sauf ceux qui contiennent le P2VT en présence desquels, des précipitations de polypyrrole ont été observées. La polymérisation du pyrrole en présence de l'homopolymère (PDMAEMA) a aussi conduit à des précipitations de polypyrrole ce qui démontre l'importance de la partie réactive dans le stabilisant.

- Dispersions de pyrrole stabilisé sans stabilisant

Liao *et al.*²⁶⁹ ont préparé une dispersion de polypyrrole sans stabilisant. Cette dispersion a été obtenue en oxydant le pyrrole en présence d'un acide et du 2,4-diaminodiphénylamine comme amorceur. Le 2,4-diaminodiphénylamine réagit avec l'acide pour produire des cations qui s'associent pour former des micelles. Le pyrrole se polymérise à l'intérieur de ces nanomicelles pour former des particules de polypyrrole. Des particules sphériques avec une taille entre 100 et 300 nm et une conductivité jusqu'à 1180 S/cm ont été obtenues par cette méthode (Figure 1-36). Le contrôle de la taille des particules est réalisé par l'acide

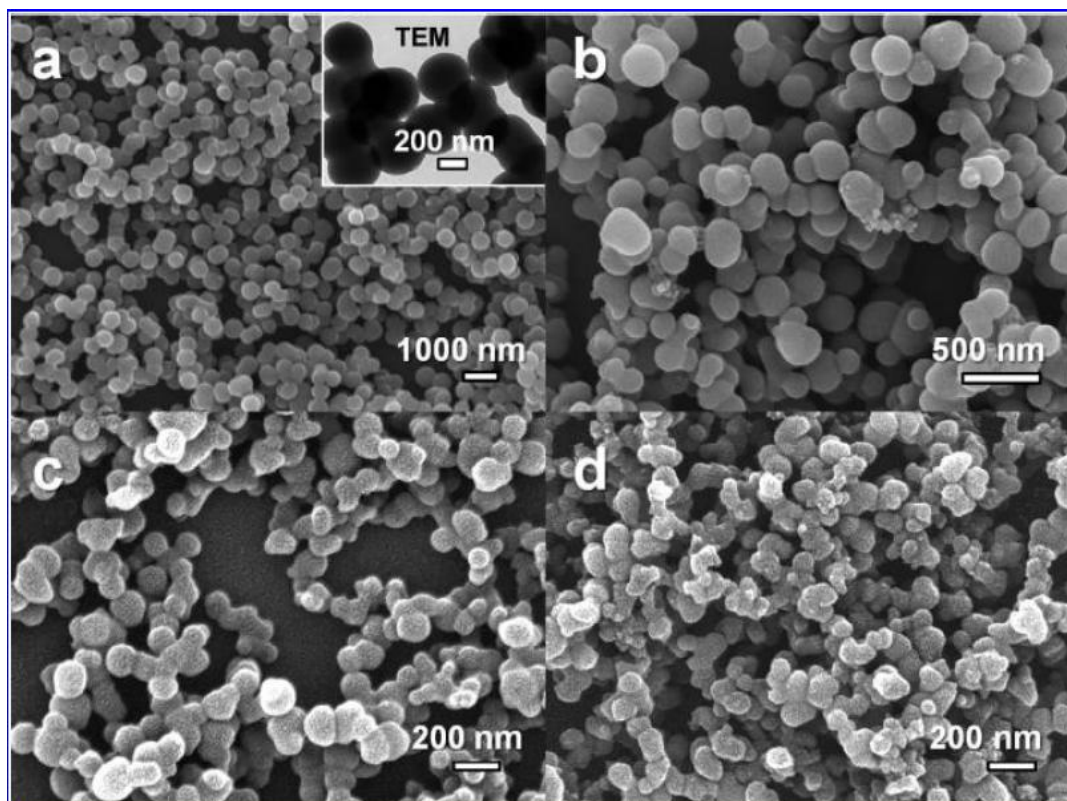


Figure 1-36. PPy préparé en présence de 10 mole% 2,4-Diaminodiphenylamine et de différents acides.²⁶⁹
 a) CSA, b) HClO₄ c) HNO₃ d) HCl.

- Dispersions de composites de pyrrole

Des latex de composites de polypyrrole ont également été préparés en polymérisant le pyrrole en présence d'un sel métallique,²⁷⁰ de particules magnétiques,²⁷¹ des nanotubes de carbone²⁷² ou d'un autre polymère conducteur.²⁷³

Zhang *et al.*²⁷⁰ ont polymérisé le pyrrole avec le nitrate d'argent en présence d'un latex de poly(styrène-*co*-méthacrylate de méthyle). Des particules sphériques de P(S-*co*-MMA), greffées par des particules de composites de PPy-Ag, ont été obtenues. La Figure 1-37 montre que des nanoparticules de PPy-Ag avec un diamètre de 15-50 nm sont déposées sur la surface des particules de P(S-*co*-MMA). Cette méthode ne permet pas d'obtenir une couche homogène de PPy autour des particules de P(S-*co*-MMA) comme dans le cas du composite PANI/PSS.^{235,239}

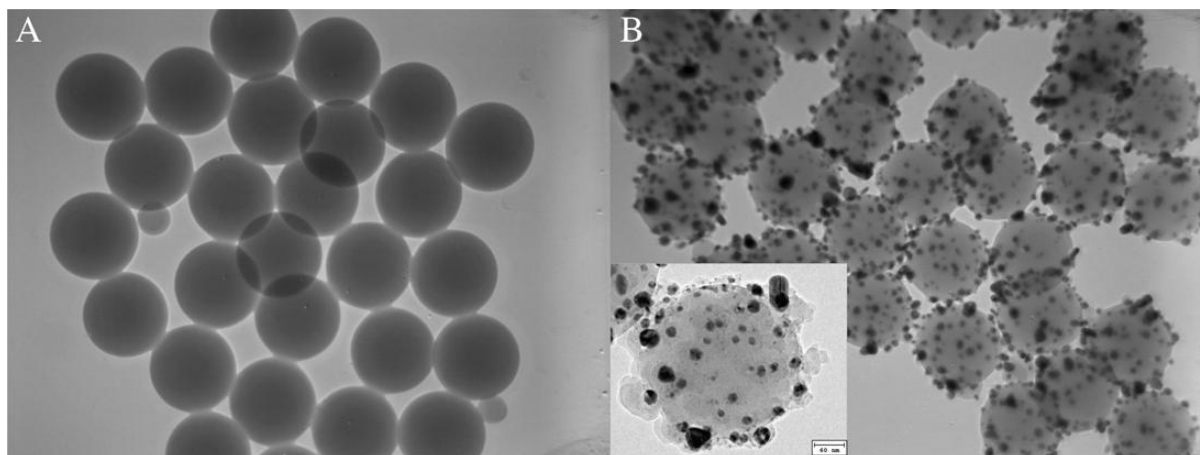


Figure 1-37 latex de composite de PPy-Ag-P(S-co-MMa).²⁷⁰
A) avant polymérisation B) après polymérisation du pyrrole par AgNO₃.

Meng *et al.*²⁷¹ ont préparé un latex de composite de polypyrrole avec des particules magnétiques de Fe₃O₄. Le pyrrole est polymérisé en présence de Fe₃O₄ et de dodécylbenzènesulfonate de sodium comme stabilisant. Les auteurs obtiennent des particules de Fe₃O₄ de 200 nm de diamètre recouvertes par une couche de polypyrrole de 25 nm d'épaisseur. Ce composite a été testé sur de l'eau polluée par différents types de phtalates. Grâce aux interactions π - π entre le pyrrole et les phtalates, le composite arrive dans moins de 15 min à extraire les phtalates de l'eau avec une très bonne efficacité.

c) Synthèse de Latex de PEDOT

Le premier exemple de dispersion de PEDOT remonte à l'année 1993, lorsque Jonas *et al.*²⁷⁴ ont développé un latex de PEDOT stabilisé par le polystyrènesulfonate de sodium. Ce latex est commercialisé par Bayer AG sous le nom Baytron. Depuis, le PEDOT a attiré beaucoup d'attention en raison de sa transparence et de sa stabilité thermique. Le PSS et ses copolymères sont les stabilisants les plus utilisés pour stabiliser les latex de PEDOT.²⁷⁴⁻²⁸⁵ Le PSS qui est très hygroscopique absorbe facilement l'humidité, ce qui constitue un inconvénient pour certaines applications dans le photovoltaïque. D'autres stabilisants ont été utilisés tels le polyimide sulfonate,²⁸⁶ ou les stabilisants réactifs à base de PEO, PVA, PVP fonctionnalisés par des unités réactives,²⁸⁷⁻²⁹² ou encore des tensioactifs à chaînes courtes comme le DBSA,^{277,293,294} et le C₁₆E₁₆ (C : méthylène, E : Oxyde d'éthylène).²⁹⁵

Oh *et al.* ont polymérisé l'EDOT en présence d'APS comme oxydant et de DBSA pour obtenir une dispersion de PEDOT dans l'eau. Les particules obtenues n'ont pas une forme homogène et forment des agglomérats. Zhong *et al.*²⁹³ ont montré qu'il est possible

d'obtenir des particules sphériques de PEDOT stabilisé par le DBSA, si la réaction est agitée par ultra-son. La Figure 1-38 montre que l'agitation de la réaction par ultra-son conduit à des particules de 50-100 nm de diamètre, tandis que des formes irrégulières sont obtenues par agitation traditionnelle.

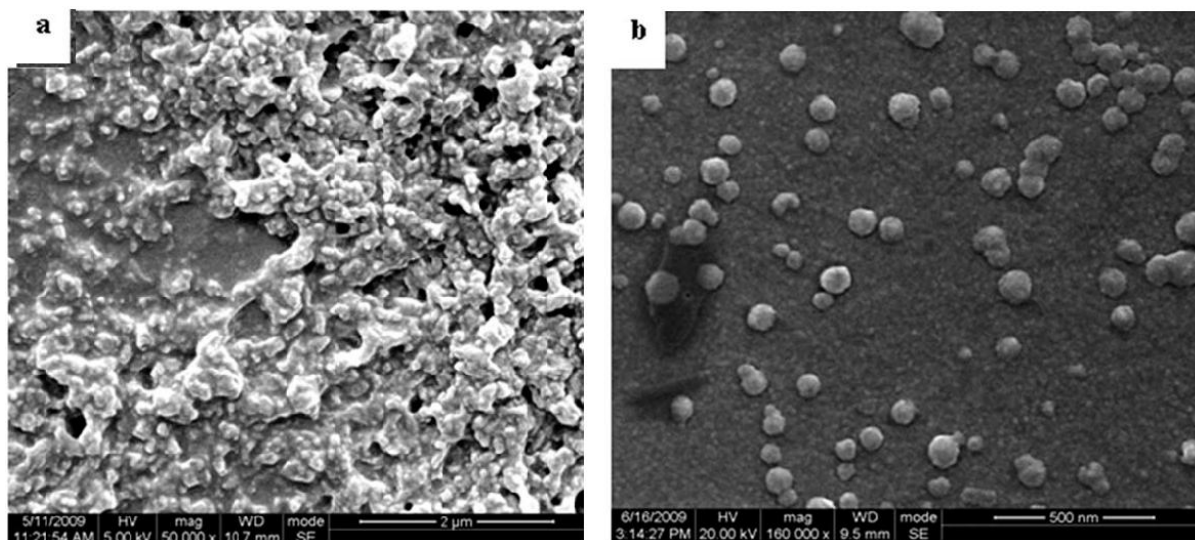
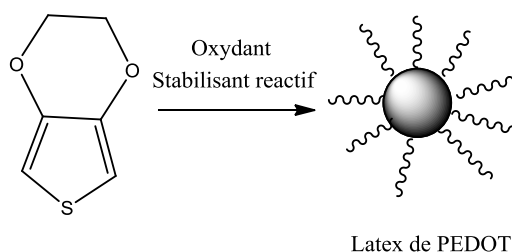


Figure 1-38. Image TEM de PEDOT préparé en présence de DBSA.²⁹³
 a) Agitation traditionnelle, b) Agitation par ultra-son.

Somboonsub *et al.*²⁸⁶ ont préparé des particules de PEDOT stabilisées soit par un polymère sulfoné à base de poly(acide amique) sulfoné (PEDOT-SPAA), soit par le PSS (PEDOT-PSS). Des particules de PEDOT-SPAA de 65 nm de diamètre ont été obtenues. La conductivité des particules stabilisées par le SPAA est 10 fois plus grande que celle des particules stabilisées par le PSS.

Mumtaz *et al.*²⁸⁷⁻²⁹² ont préparé plusieurs types de stabilisants réactifs pour le PEDOT. Le Poly(oxyde d'éthylène)²⁸⁷ a été fonctionnalisé par une unité terminale d'EDOT. En présence d'EDOT et d'un oxydant, cette unité réagit avec l'EDOT ou avec des oligoEDOT pour former des liaisons chimiques entre le PEO et les particules de PEDOT assurant ainsi, la stabilisation du PEDOT.



Shema 1-1. Préparation de latex de PEDOT en présence de stabilisant réactif.²⁸⁷

Des particules de PEDOT ont été obtenues lorsque la masse molaire du stabilisant dépasse une certaine valeur critique. Suivant la masse molaire du stabilisant, différentes morphologies (Des particules sphériques et des vésicules (sphères creuses)) ont été obtenues (Figure 1-39).

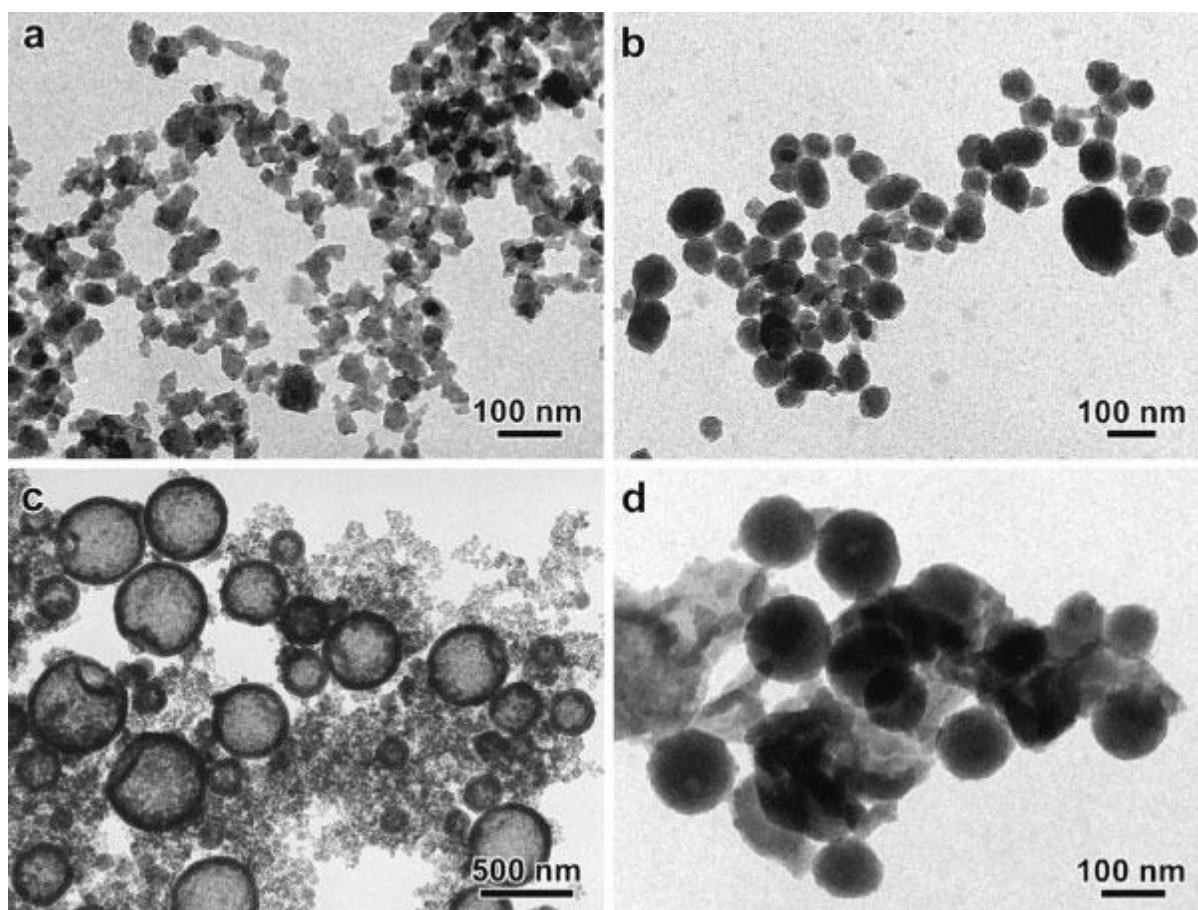


Figure 1-39 Particules de PEDOT stabilisées par α -EDOT-PEO de différentes masses molaires.²⁸⁷ (a) 5200, (b) 9700, (c) 25000, (d) 51000 g / mole.

Par ailleurs le PEO a été fonctionnalisé par une ou deux unités pyrrole, fluorène ou thiophène.²⁸⁸ La polymérisation de l'EDOT en présence de ces stabilisants a conduit à la formation des particules sphériques de PEDOT. La taille des particules diminue avec l'augmentation de la concentration et la masse molaire du stabilisant. Une conductivité de 1.10×10^{-2} S/cm est obtenue. Cette conductivité diminue avec l'augmentation de la concentration du stabilisant, à cause de l'augmentation de la fraction du polymère isolant (PEO) dans les particules. La conductivité augmente aussi lorsque la réaction est réalisée en présence d'acide p-toluènesulfonique, qui joue le rôle de dopant.

Le PVA partiellement substitué par estérification par des unités pendantes de pyrrole a également été utilisé comme stabilisant réactif.²⁸⁹ Différents stabilisants (PVA-*mod*-Py) avec différentes masses molaires et différents pourcentages d'unités de pyrrole greffées au stabilisant ont été préparées. Comme dans le cas du PEO fonctionnalisé, différentes morphologies (particules sphériques, particules sous forme de donuts) sont obtenues avec le PVA-*mod*-Py, en variant la concentration, la masse molaire du PVA-*mod*-Py et le pourcentage de greffage du PVA par des unités de pyrrole. Les images AFM (Figure 1-40) montrent que les particules de PEDOT sont formées par l'agglomération de particules plus petites appelées particules primaires.

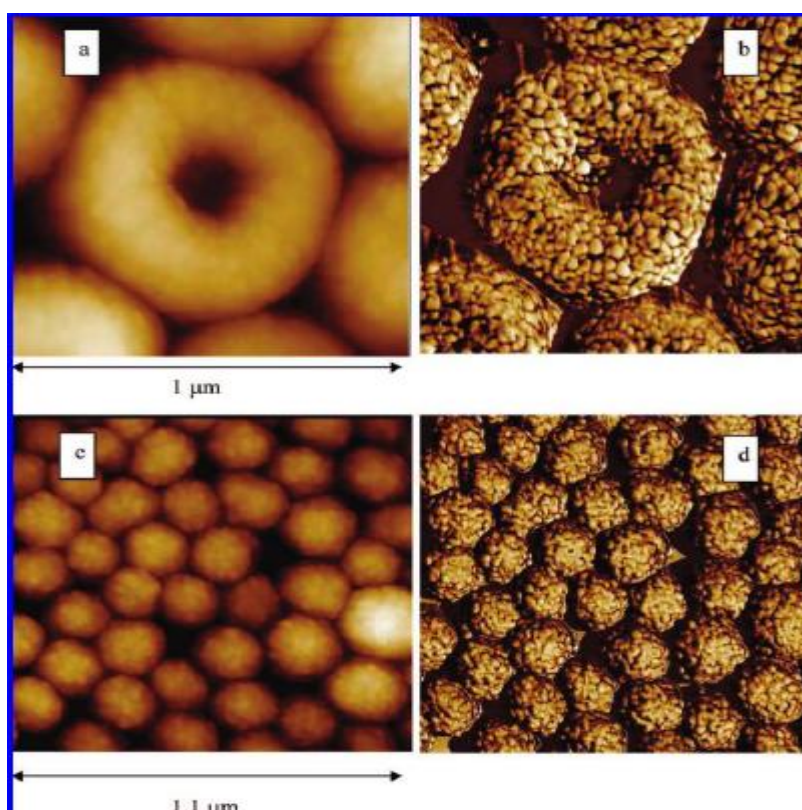


Figure 1-40 Préparation de PEDOT stabilisé par PVA-*mod*-Py qui a une masse molaire de 18000 g/mole et un pourcentage molaire de 5% de greffage par des unités de pyrrole. a,b) concentration du stabilisant : 20 w% c,d) concentration du stabilisant : 35 w%.²⁸⁹

La synthèse de PEDOT stabilisé par le poly(vinylpyrrolidone), par voie électrochimique a été rapportée par Cho *et al.*²⁹⁶ Un film de composite PEDOT-Ag stabilisées par le PVP a été déposé sur une électrode d'ITO. La conductivité du film est de 200-230 S/cm.

Des structures de type cœur-écorce ont été obtenues lorsque l'EDOT a été polymérisé en présence de particules de polystyrène²⁹⁷ ou de nanofibres de cellulose.²⁷⁸ Khan

et Armes²⁹⁷ ont polymérisé l'EDOT sur des particules de polystyrène stabilisées par le PVP. Les auteurs observent que lorsque la fraction de PEDOT déposé sur les particules de polystyrène augmente, la surface des particules lisse au départ devient de plus en plus rugueuse. Cette méthode est limitée à une certaine épaisseur de PEDOT, car une couche non homogène est déposée sur les particules à partir d'une certaine fraction d'EDOT (Figure 1-41).

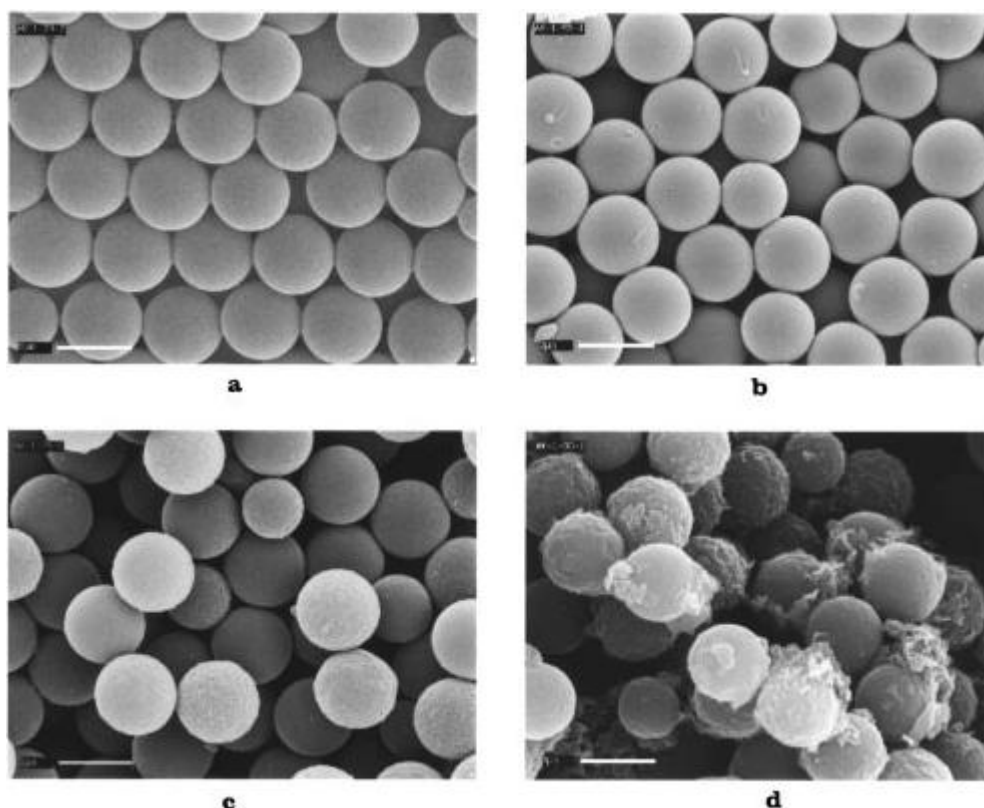


Figure 1-41. Images SEM de PVP-PS/PEDOT avec différentes fractions massiques de PEDOT.²⁹⁷ a) 0 w% b) 6 w% c) 10,6 w% d) 17.3 w%.

Comme pour la polyaniline et le polypyrrole, la synthèse de latex de composites de PEDOT a été rapportée. Des composites de PEDOT avec des nanotubes de carbone,²⁷⁵ des nanosilice,^{296,297} des argiles,²⁷⁷ des métaux^{234,287,298}, et des oxydes métalliques²⁹⁹ ont été décrits.

Mumtaz *et al.* ont préparé des composites de PEDOT-Au, PEDOT-Ag et PEDOT-Cu.²³⁴ Ainsi l'EDOT a été polymérisé en présence de PNVP-co-PVA-g-Py et de H₂AuCl₄. Durant la polymérisation de l'EDOT, Au⁺³ se réduit en métal Au conduisant à un composite PEDOT-Au. Les images TEM (Figure 1-42) montrent des particules d'or sur la surface des particules de PEDOT.

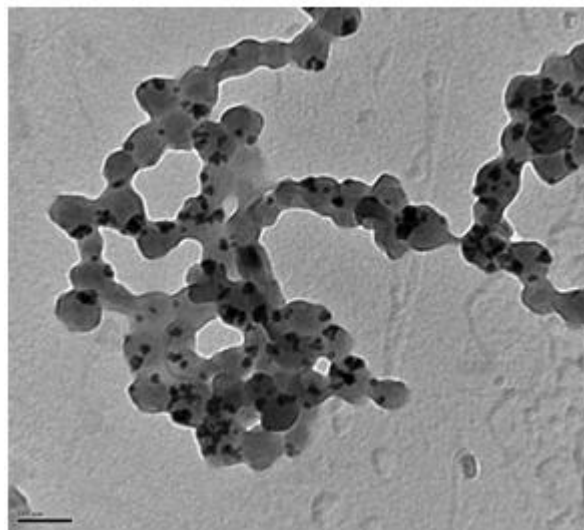


Figure 1-42. Image TEM d'un composite PEDOT-Au stabilisé par PNVP-co-PVA-g-Py, 35 wt.%.²³⁴

VI.5. Dispersion des polymères semi-conducteurs dans des solvants organiques

Malgré les avantages évidents d'utiliser l'eau comme solvant, l'utilisation des solvants organiques comme milieux dispersants pour la synthèse des latex de polymères semi-conducteurs présente également de nombreux avantages:

- une meilleure solubilité du monomère dans les solvants organiques que dans l'eau (l'EDOT, par exemple, n'est pas totalement soluble dans l'eau) ce qui permet d'améliorer les conditions de la polymérisation.
- les solvants organiques sont en général plus faciles à éliminer que l'eau, ce qui conduit à une meilleure formation de film sec.
- l'oxydation des circuits électroniques est évitée en absence d'eau.
- l'utilisation de différents solvants organiques pour la synthèse des polymères semi-conducteurs permet d'obtenir différentes morphologies et différentes propriétés des polymères semi-conducteurs.

Plusieurs techniques sont utilisées pour obtenir des latex organiques de polymères conducteurs : émulsion, émulsion inverse, dispersion, utilisation de poly(liquide ionique), etc.

- Latex organiques de polymères conducteurs préparés par émulsion inverse

La technique de polymérisation en émulsion inverse a été utilisée pour obtenir des latex de polymères semi-conducteurs stables dans les solvants organiques.³⁰⁰⁻³⁰⁴ Dans cette technique, les tensioactifs à courte chaîne comme le DBSA et le SDS sont utilisés pour stabiliser la phase dispersée (phase aqueuse) dans la phase continue (phase organique). La polymérisation est réalisée dans la phase aqueuse, et comme le stabilisant est soluble dans la phase organique, des particules dispersibles dans un solvant organique sont obtenues. Han *et al.*³⁰⁰ ont préparé un latex de polyaniline par émulsion inverse dans l'hexane. L'aniline et le DBSA sont solubilisés dans l'hexane. Une solution aqueuse contenant l'oxydant (APS) est ensuite ajoutée pour obtenir un latex de polyaniline dispersible dans l'hexane. La morphologie du latex montre que la PANI-DBSA est composée de particules de diamètre de 40-60 nm qui s'agglomèrent pour former des particules plus grandes de 1µm (Figure 1-43).

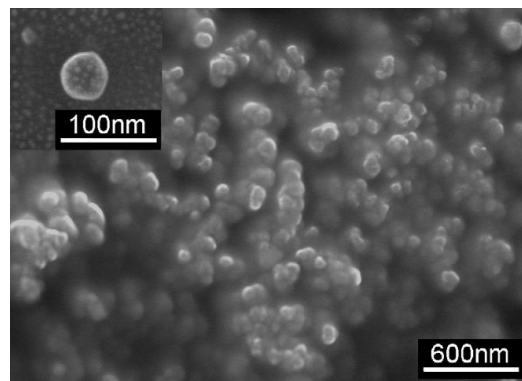


Figure 1-43. Image MEB de PANI préparé par émulsion inverse.³⁰⁰

Un composite de polypyrrole avec des NTCs a été préparé par polymérisation du pyrrole en microémulsion inverse en présence de nanotubes de carbone.³⁰⁵ Le polypyrrole forme ainsi une couche qui couvre les nanotubes de carbone. Le composite obtenu est dispersible dans l'acétate d'éthyle.

Les latex obtenus par émulsion inverse sont généralement moins stables que ceux préparés par émulsion et par dispersion et les particules tendent à s'agglomérer.

- Latex organiques de polymères conducteurs préparés par émulsion huile-dans-huile

Müller *et al.*³⁰⁶ ont préparé des dispersions organiques de PEDOT et de polyacétylène dans le cyclohexane, par la technique de polymérisation en émulsion huile-dans-huile (oil-in-oil) pour réaliser la polymérisation en absence l'eau. Cette technique

consiste à stabiliser une émulsion de deux solvants organiques non miscibles (cyclohexane/acétonitrile), puis à polymériser l'EDOT dans la phase dispersée (l'acétonitrile) où le monomère et l'oxydant sont solubles. Le stabilisant est un copolymère à blocs (PI-*b*-PMMA) qui possède un bloc de polyisoprène soluble dans le cyclohexane et un autre bloc de poly(méthacrylate de méthyle) soluble dans l'acétonitrile. Après la polymérisation, le traitement des particules avec du THF, qui est un bon solvant pour le polyisoprène et le poly(méthacrylate de méthyle) permet d'enlever le stabilisant pour obtenir des particules de PEDOT ou de polyacétylène pures. La taille des particules de PEDOT est inférieure à 30 nm et celle des particules de polyacétylène est de 43 ± 10 nm (Figure 1-44).

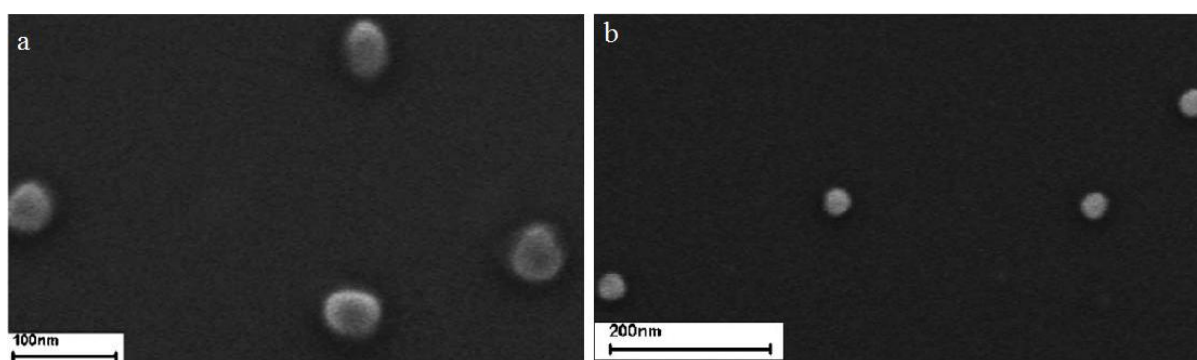


Figure 1-44. a) Particules de polyacétylène stabilisées par PI-*b*-PMMA b) Particules de PEDOT stabilisées par PI-*b*-PMMA.³⁰⁶

- Latex organiques de polymères conducteurs préparés par dispersion

La polymérisation en dispersion dans des milieux organiques a été utilisée pour préparer des latex organiques de PANI^{307,308} et de PPy³⁰⁹⁻³¹²

Kuramoto *et al.*³⁰⁷ ont préparé un latex de PANI stabilisé par le (DBSA) dans le chloroforme. Les auteurs n'ont pas donné de détails sur la morphologie du latex.

Selvan *et al.*³⁰⁹⁻³¹¹ ont préparé une dispersion de polypyrrole dans le toluène en polymérisant le pyrrole par l'acide tetrachloroaurique en présence de poly(2-vinylpyridine) ou de polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine). Pendant la réaction, le pyrrole s'oxyde et se polymérise, l'acide tetrachloroaurique se réduit pour produire des particules d'or, qui forment un composite avec le polypyrrole. L'image TEM du composite (Figure 1-45) montre des particules d'or de 7 nm de diamètre à l'intérieur de particules plus grande de polypyrrole de 25-30 nm.

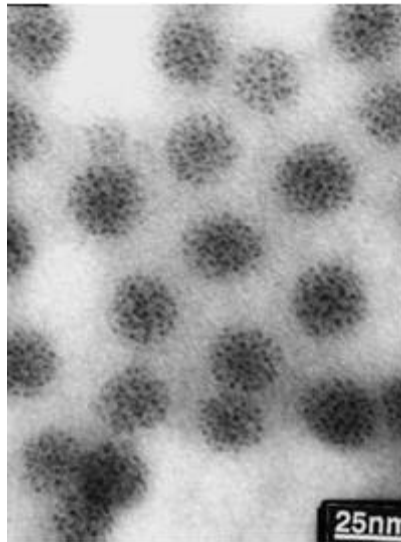


Figure 1-45. Composite de polypyrrole/Au préparé en présence de poly(2-vinylpyridine) dans le toluène.³⁰⁹

- Latex organiques de polymères conducteurs stabilisés par des poly(liquides ioniques)

Une autre approche pour la synthèse de polymères semi-conducteurs dispersibles dans les solvants organiques, consiste à utiliser des stabilisants de type poly(liquide ionique) (PIL).³¹³⁻³¹⁷ La polymérisation est réalisée dans l'eau. La dispersion aqueuse du polymère semi-conducteur est ensuite traitée avec un sel pour échanger les contre-anions et rendre le PIL hydrophobe. Il en résulte un polymère semi-conducteur dispersible dans les solvants organiques.

Kim *et al.*³¹³ ont polymérisé l'EDOT dans l'eau avec l'APS comme oxydant, en présence de poly(bromo-1-vinyl-3-ethylimidazolium) (poly(ViEtIm⁺Br⁻)) comme stabilisant. Après la polymérisation, la dispersion de PEDOT/poly(ViEtIm⁺Br⁻) est traitée avec un sel de bis(trifluorométhane) sulfonimide lithium (LiTFSI), rendant le polymère hydrophobe. Ce polymère devient dispersible dans plusieurs solvants organiques comme l'acétonitrile, le carbonate de propylène, le nitrométhane, la γ -butyrolactone, le DMF et le diméthylacétamide. Un film de PEDOT a été déposé sur un substrat de verre à partir de la dispersion organique. Les images MEB du film montrent que la couche de PEDOT préparée en présence de PIL a une surface lisse, alors qu'une surface rugueuse est obtenue sans stabilisant (Figure 1-46).

solvants organiques. Cela permet d'éviter l'effet oxydant de l'eau sur les circuits électroniques lors de l'application. En plus, les solvants organiques sont plus faciles à s'éliminer que l'eau, ce qui conduit à la formation de films de meilleures qualités. Finalement, le choix d'un stabilisant hydrophobe comme le polyisoprène qu'on va utiliser dans ce travail, permet de protéger le PEDOT de l'air et de l'humidité.

Références

- (1) M. Goehring, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1956, 10, 437.
- (2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C K Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 578.
- (3) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. commun.* 1979, 14, 635.
- (4) J. Langer, *J. Sol. Stat. Commun.* 1978, 26, 839.
- (5) G. Tourillon, F. Garnier, *Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 1982, 135, 173.
- (6) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1506.
- (7) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(12B), L1941.
- (8) Bayer A G. *Eur. Patent* 339340, 1988.
- (9) F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Metal.* 1991, 831, 41.
- (10) G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* 1992, 4, 116.
- (11) C. Winter, C. Reece, J. Hormes, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem. Phys.* 1995, 194, 207.
- (12) Y.H. Kim, M. L. Machala, C., May L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* 2011, ASAP, 1.
- (13) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* 1971, 2, 231.
- (14) J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, Physics and material Science*, Academic Press, London, Chapter 9, 1984.
- (15) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Metal.* 1980, 3, 329
- (16) A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi. *C. R. Acad. Sci. Ser.* 1968, C267, 433.
- (17) A. Diaz, *Chemica Scripta* 1981, 17, 145.
- (18) A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. of Electroanal Chem. Interfac. Electrochem.* 1980, 111, 111.
- (19) G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 4247
- (20) T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 1984, 161, 399.
- (21) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. Geiss, W. Gill, J. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 19, 854.
- (22) A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, S. *J. Chem. Phy.* 1985, 83, 5923.

- (23) A. Mohammadi, M. A. Hasan, B. Liedberg, I. Lundstroem, W. R. Salaneck, *Synth. Metal.* 1986, 14, 189.
- (24) J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Metal.* 1986, 13, 193.
- (25) R. Hoffmann, C. Janiak, C. Kollmar, *Macromol.* 1991, 24, 3725.
- (26) A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, 27 (2002) pp135-190.
- (27) A. J. Heeger, *Synth. Metal.* 2001, 125, 4.
- (28) H. Jürgen, *Electronically Conducting Polymers Topics in Current Chemistry* 1990, 152, 1-47.
- (29) M. Mastragostino. Application of electroactive polymers (B. Scrosati), *Electrochromic devices*, Ed. Chapman et Hall, 223, 1993.
- (30) Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlshkog, O. Inganäs, *Polymer*, 1994, 35, 1347.
- (31) J. L. Bredas, G. B. Street. *Acc. Chem. Res.* 1985, 10, 309.
- (32) R. M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules*, 1990, 23 (5), 1268.
- (33) R. D. McCullough, *Adv. Mater.* 1998, 10 (2), 93.
- (34) J. Roncali, P. Marque, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1987, 25 (5) 1071.
- (35) O. Inganäs, X. R. Salaneck, J. E. Österholm, J. Laakso. *Synth. Met.* 1988, 22 (4) 395.
- (36) H. Naarmann, N. theophilou. *Synth. Meth.* 1987(22), 1.
- (37) W. Meixiang. *Chinese Journal of polymer science*, 1995(13) No. 1.
- (38) E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, S. K. Manohar. *Synth. Met.* 1989, 29, E395.
- (39) M. X. Wan, M. Li, J. C. Li. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 12, 999.
- (40) Burroughess, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns P. L.; Holmes, A. B.; *Nature*, 1990, 347, 539.
- (41) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck W. R.; *Nature*, 1999, 397, 121.
- (42) Ho, P.K. H.; Kim, J.-S.; Burroughes, J. H.; Becker, H.; Li, S. F. Y.; Brown, T. M.; Cacialli, F.; Friend, R.H.; *Nature*, 2000, 404, 481.
- (43) Bao, Z. *Adv. Mater.*, 2000, 12, 227.
- (44) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; *Chem. Rev.*, 2007, 107, (4), 1296.
- (45) A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malnauskas. *Electrochem. Acta*, 2006, 51, 6025.

- (46) P. –C. Nien, T. –S. Tung, K. –C. Ho. *Electroanalysis*, 2006, 18, 1408.
- (47) A. A. Entezami, B. Massoumi. *Current trend in polymer science*, 2004, 9, 81.
- (48) H. Peng, C. Soeller, M. B. Canell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, T. Travas-Sejdic. *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21 (9), 1727.
- (49) P. Pawlowiski, A. Michalska, K. Maksymiuk. *Electroanalysis*, 2006, 18, 1339.
- (50) Z. Ousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.* 2006, 593, 219.
- (51) P. Malkaj, E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 101, 1853.
- (52) S. –H. Liang, C. –C. Liu, C. –H. Tsai. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, H138.
- (53) L. L. Miller, J. S. Bankers, A. J. Schmidt, D. C. Boyd. *J. Phy. Org. Chem.* 2000, 13, 808.
- (54) B. J. Hwang, J. A. Yang, C. W. Lin. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 1231.
- (55) A. Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte, U. W. Scherer. *Sensors*, 2006, 6, 262.
- (56) S. Biallozor, A. Kupniewska. *Synth. Met.* 155(3) 443.
- (57) G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin. *Prog. In org. coat.* 2005, 54(1) 63.
- (58) D. –S. Lin, C. –T. Chou, Y. –W. Chen, K. –T. Kuo, S. –M. Yang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 4023.
- (59) E. Kim, Y. Kim, *Molecul. Cryst. Liq. Cryst.* 2006, 447, 491.
- (60) R. M. Walczak, J. R. Reynolds. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1121.
- (61) L. Sacan, A. Cirpan, P. Camurlu, L. Toppare. *Synthetic Metals*, 2006, 156, 190.
- (62) O. Mert, E. Sahin, E. Ertas, T. Ozturk, E. A. Aydin, L. Toppare. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 591, 53.
- (63) J. Gao, G. Yu, A. J. Heeger. *Adv. Mater.* 1998, 10, 692.
- (64) M. Granstrom, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Anderson, R. H. Friend. *Nature*, 1998, 395, 257.
- (65) K. S. Kim, S. J. Park, *Mat. Sci. eng. B*, 2011, 176, 204.
- (66) Fanny Richard, *Thèse de l'université de Bordeaux I, Novembre 2008.*
- (67) A. Angeli, C. Gazz. *Chim Ital.* 1916, 46, 279.
- (68) T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio. *Synth. Met.* 1989, 30, 271.
- (69) S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini. *Synth. Met.* 1988, 24, 217.
- (70) R. E. Mayers. *J. Electr. Mater.* 1986, 2, 61.
- (71) S. P. Armes. *Synth. Met.* 1987, 20, 365.

- (72) F. H. Gristofini, D. Kuffer, L. T. Yu. *C. R. Acad. Sci. Paris. Ser.* 1973, C277, 1323.
- (73) S. Machida, S. Mayata, A. Techagumpuch. *Synth. Met.* 1989, 31, 311.
- (74) J. Zhang, Y. She, B. Lu, Y. Zhou, K. Fu. *Chinese J. Polym. Sci.* 1993, 11, 337.
- (75) T. H. Chao, J. March. *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* 1988, 26, 743.
- (76) V. Bocchi, G. P. Gardini. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 148.
- (77) K. C. Khulbe, R. S. Mann, C. P. Khulbe. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1982, 20, 1089.
- (78) M. M. Ayad. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 53, 1331.
- (79) R. B. Bjorklund. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1987, 83, 1507.
- (80) S. Maeda, S. P. Armes. *J. Mater. Chem.* 1997, 4, 935.
- (81) T. Ojio, S. Miyata, *Polymer J.* 1986, 18, 95.
- (82) M. Asano, M. Inoue, Y. Takai, T. Mizutani, M. Ieda. *Jap. J. Appl. Phys.* 1989, 28, 713.
- (83) A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance. *J. Electroanal. Chem.* 1981, 121, 355.
- (84) E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz. *J. Electroana. Chem.* 1983, 149, 101.
- (85) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. Geiss, W. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini. *Synth. Met.* 1979, 1, 329.
- (86) J. P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. A. Syed, E. M. Genies, C. Tsintavis. *Mol. Cryst.* 1985, 121, 195.
- (87) A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein. *Synth. Met.* 1988, 24, 193.
- (88) E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, 277.
- (89) Moon, K. Osakada, T. Maruyama, T. Yamamoto. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 1723.
- (90) M. Inoue, F. Brown, I. C. Mounz, F. O. Mounz. *Polymer bulletin*, 1991, 26, 403.
- (91) K. G. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan. *Polymer*, 1993, 34, 3921.
- (92) A. Syed, M. K. Dinesan. *Synth. Met.* 1990, 36, 209.
- (93) S. P. Armes, J. F. Miller. *Synth. Met.* 1988, 22, 385.
- (94) T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang, R. Jamal. *Mater. Chem. Phys.* 2005, 90, 367.
- (95) G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso. *J. Electroanal. Chem.* 1988. 239, 387.
- (96) Y. Wei. *J. Phys. Chem.*, 1990. 94. 7716.
- (97) M. Takakubo. *Synth. Met.* 1989. 33, 19.
- (98) M. Breitenbachand, , K.-H. Heckner. *J. Electroanal. Chem.* 1973, 43, 267.

- (99) E. M. Genis, C. Tsintavis. *J. Electroanal. Chem.* 1985, 195,109.
- (100) D. E.Stilwell, S. Park. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 2491.
- (101) A. Watanabe, K. Mori, A. Iwabuchi, Y. Iwasaki, y. Nakamura. *Macromolecules*, 1989, 22,3521.
- (102) N. Oyama, T. Osaka. *Synth. Met.*1987, 18, 375.
- (103) J. Roncali. *Chem. Rev.* 1992, 92, 711-738.
- (104) R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, , D. L. Anderson. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 904.
- (105) T.-A. Chen, R. D., Rieke. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10087.
- (106) S. Guillerez, G. Bidan. *Synth. Met.* 1998, 93, 123.
- (107) V. M.; Niemi, P. Knuutila, J.-E. Osterholm, J. Korvola. *Polymer* 1992, 33, 1559.
- (108) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto. *Bull. Chem. soc. Jpn.* 1978, 51, 2091.
- (109) R. D. McCullough, S.P. Williams, S. Tristam-Nagle, M. Jayaraman, P.C. Ewbank, L.Miller, *Synth. Met.* 1995, 69, 279.
- (110) R. Sugimoto, , S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express.* 1986, 1, 635.
- (111) M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Järvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, J.-E. Österholm. *Macromolecules* 1994, 27, 6503.
- (112) S. Amou, O. Haba, K. Shirato, T. Hayakawa, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1943.
- (113) T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke . *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 233.
- (114) T.Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto, *J. Polym. Sci., Letters.* 1980, 18, 9.
- (115) J.W.Lin, L.P.Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1980, 18, 2869.
- (116) T.Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, 56, 1497.
- (117) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Chemistry Letters* 2008, 37, 1022
- (118) T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 801.
- (119) F. Jonas, J. T. Marrison. *Synth. Met.* 1997, 39, 1345.
- (120) F. Jonas, W. Krafft, B. Muys. *Macromol. Symp.* 1995, 100, 169.
- (121) R. Corradi, S. P. Armes. *Synth. Met.* 1997, 84, 191.
- (122) M. Mumtaz, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail. *Langmuir*, 2008, 24. 11911.
- (123) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labruge, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromolecules* 2008, 41, 8964.

- (124) M. Mumtaz, A. Cuendias, J. L. Putaux, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1446.
- (125) M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail; *Langmuir*, 2009, 25, 13569.
- (126) E. Cloutet, M. Mumtaz, H. Cramail. *Materials Science and Engineering C* 2009, 29, 377.
- (127) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, 2010, 48, 3841.
- (128) Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.* 1998, 98, 65.
- (129) A. M. J. Henderson, J. M. Saunders, J. Mrkic, P. Kent, J. Gore, B. R. Saunders. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 3037.
- (130) M.S. Cho, S.Y. Kim, J. D. Nam, Y. Lee. *Synth. Met.* 2008, 158, 865.
- (131) D.M. de Leeuw, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaers, D.B.M. Klaassen. *Synth. Met.* 1994, 66, 263.
- (132) I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas. *Chem. Phys.* 1995, 194, 211.
- (133) W. Baika, W. Luana, R. H. Zhaoa, S. Kooa, K.-S. Kim. *Synth. Met.* 2009, 159, 1244.
- (134) S. Kirchmeyer, K. reuter. *J. Mat. Chem.* 2005, 15, 2077.
- (135) L. M. Goldenberg, M. C. Petty, A. P. Monkman. *J. electrochem. Soc.* 1994, 141, 1573.
- (136) A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith. *Synth. Met.* 1988, 26, 383.
- (137) INRS, Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions aqueuses, (édition 2007)
- (138) A.L. Kukla, Y.M. Shirshov et S.A. Piletsky. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, 37, 135.
- (139) G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar et M.G. Krishna. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 106, 626.
- (140) J. Yue, A. j. Epstein. *J. Am. Soc.* 1990, 112, 2800.
- (141) R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodi. *Synth. Met.* 1986, 15, 169.
- (142) G. W. Heffner, D. S. Pearson. *Synth Met.* 1991, 140, 341.
- (143) M. –A. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 873.
- (144) M. –A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1015.
- (145) M. –A. De Paoli, R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1985, 23, 1687.
- (146) M. –A. DePaoli, W. A. gazotti. *Macromol. Symp*, 2002, 189, 83.
- (147) J. Rancali, F. Garnier. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 783.

- (148) M. –A. DePaoli, D. J. Maia. *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 1799.
- (149) Y. H. Park, C. R. Park. *Synth. Met.* 2001, 118, 187.
- (150) M. E. Nicho, H. Hu. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2000, 63, 423.
- (151) W. Chen, X. Liu, Y. Liu, Y. Bang, H. –I. Kim. *Macromolecular Research*, 2011, 19, 21.
- (152) F. Miomandre, F. Chandezon, B. Lama, J. Besnardière, M. Routier, A. Brosseau, P. Audebert. *J. Nanopart Res.* 2011, 13, 879.
- (153) Anupam Singh, Jaiswar Gautam L., Rajesh Dhakarey. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2010, 2(3), 647.
- (154) L. F. Malmongea, S. do Carmo Langianoa, J. M. M. Cordeiroa, L. H. C. Mattosob, J. A. Malmongea. *Materials Research.* 2010, 13, 465.
- (155) J.D. Sudha, S. Sivakala, Kamlesh Patel, P. Radhakrishnan Nair. *Composites: Part A*, 2010, 41, 1647.
- (156) R. A. Zoppi, M. I. Felisberti, M. –A. DePaoli. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1997, 32, 1001.
- (157) K. C. Yong, Che Su Mt Saad. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 112, 3199.
- (158) B. G. Soares, M. E. Leyva. *Macromol. Mater. Eng.* 2007, 292, 354.
- (159) A. Soroudi, M. Skrifvars, H. Liu. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119, 558.
- (160) F. H. Cristovan, S. G. Lemos, E. C. Pereira. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 116, 825.
- (161) Abdul Shakoor and Tasneem Zahra Rizvi. *J. Raman Spectrosc.* 2010, 41, 237.
- (162) K.S. Ho, K.H. Hsieh, S.K. Huang, T.H. Hsieh. *Synth. Met.* 1999, 107, 65.
- (163) D. Muller, M. Garcia, G. V. Salmoria, A. T. N. Pires, R. Paniago, G. M. O. Barra. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120, 351.
- (164) J. Hwang, L. S. Goldner, A. Karim, C. Gettinger. *Applied Optics*, 2001, 40, 3737.
- (165) Y. Lee, J. K. Kim, C. –H. Chiu, Y. –K Lan, C. –I Huang. *Polymer* 2009, 50, 4944.
- (166) W. Feng, E. Sun, A. Fujii, H. Wu, K. Niihara, K. Yoshino. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, 73, 2627.
- (167) Y. He. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 249, 1.
- (168) Y. He. *Power Technol.* 2004, 147, 59.
- (169) Y. He. *Mater. Chem. Phys.* 2005, 92, 134.
- (170) Y. He. *Mater. Lett.* 2007, 61, 2071.
- (171) A. Riede, M. Helmstedt, V. Riede, J. Stejskal. *Colloid. Polym. Sci.* 1997, 275, 814.
- (172) M. G. Han, S. H. Foulger. *Chem. Commun.*, 2004, 19, 2154.

- (173) M. C. Lechmann, D. Koll, D. Kessler, P. Theato, W. Tremel, J. S. Gutmann. *Energies*, 2010, 3, 301.
- (174) T. Corsgrove. *Colloid Science Principles, methods and application*. Wiley publication, 2010.
- (175) H. C. Hamaker. *Physica*, 1937, 4, 1058.
- (176) D. Fennell Evans and Hakan Wennerstrom. *The Colloidal Domain*. Wiley-VCH, 1999.
- (177) b. v. Derjaguin, L. Landau. *Acta Physicochim. (URSS)*, 1941, 14, 633.
- (178) E. J. Verwey, J. T. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, 1948, Elsevier.
- (179) D. J. Shaw. *Introduction to colloid and surface chemistry*. Butterworth-Heinmann Oxford, 4th Edn, Ch1, 1992.
- (180) R. M. Fitch. *Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*, Academic Press, London, Ch7, 1997.
- (181) R. J. Hunter. *Foundation of colloid Sciences: Volume I*, Oxford University Press, Ch8, 1987.
- (182) W. V. Smith, R. H. Ewart. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 592.
- (183) W. D. Harkins. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1428.
- (184) D. C. Blackley. *Emulsion polymerization*. Applied Science Publisher. London, 1975.
- (185) J. L. Gordon. *Emulsion polymerization*. Wiley Interscience, 1977.
- (186) B. S. Casey, I. A. Maxwell, B. R. Marrison, R. G. Gilbert. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1990, 31, 1.
- (187) R. G. Gilbert. *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1995.
- (188) J. Ugelstad, F. K. Hansen, S. Lang. *Makromol. Chem.* 1974, 175, 507.
- (189) P. L. Lang, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Asser. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 43, 1059.
- (190) J. Delgado, M. S. El-Asser. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1990, 31, 63.
- (191) G. Riess, C. Labbe. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 401.
- (192) I. Priirma. *Polymeric Surfactants*. In: *Surfactant Science Series 42*, Marcel I Dekker, New York 1992, P. 1.
- (193) F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci, Polym. Chem.* 1985, 23, 193.
- (194) M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 441.

- (195) G. W. Poehlein. Emulsion polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 6, p. 1-51. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges. Eds Wiley-Interscience, New York, 1986.
- (196) F. Candau. . Micromulsion polymerization. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol 9, p. 718-724. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges. Eds Wiley-Interscience, New York, 1987.
- (197) G. Odian. *Principles of polymerization*. Wiley Interscience, 2004.
- (198) K. E. J. Baret. *Dispersion Polymerization in organic media*. Wiley, London, 1975.
- (199) G. Wang, P. Liu. *Hecheng Shuzhi Ji Suliao* 2011, 28, 23.
- (200) A. Khan, A. S. Aldwayyan, M. Alhoshan, M. Alsalhi. *Polym. Int.* 2010, 59, 1690.
- (201) A. Mani, S. Tamil Selvan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani. *J. Mater. Sci. Lett.* 1998, 17, 385.
- (202) M. Hosoda, T. Hino, N. Kuramoto. *Polym. Int.* 2007, 56, 1448.
- (203) D. Han, Y. Chu, L. Yang, Y. Liu, Z. Lv. *Colloids and surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, 259, 179.
- (204) Y. –G. Han, T. Kusunose, T. Sekino. *Synth. Met.* 2009, 159, 123.
- (205) S. P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J. G. Beer, S. Gottesfeld. *Langmuir*, 1991, 7, 1447.
- (206) K. Shannon, J. E. Fernandez. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 643.
- (207) H. Eisazadeh, G. Spinks, G. G. Wallace. *Polym. Int.* 1995, 37, 87.
- (208) N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 923.
- (209) J. Stejskal, P. Kratochvil, N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Morkova. *Polymer*, 1992, 33, 4857.
- (210) M. Chakraborty, D. C. Mukerjee, B. M. Mandal. *Langmuir*, 2000, 16, 2482.
- (211) R. Gangopadhyay, A. De, G. Ghosh. *Synth. Met.* 2001, 123, 21.
- (212) A. Mirmohseni, G. G. Wallace. *Polymer*, 2003, 44, 3523.
- (213) M. Mumtaz, C. Labrugere, E. Cloutet, H. Cramail. *Langmuir* 2009, 25(23), 13569.
- (214) J. Stejskal, P. Kratochvil, M. Helmstedt. *Langmuir*, 1996, 12, 3389.
- (215) A. Riede, J. Stejskal, M. Helmstedt. *Synth. Met.* 2001, 121, 1365.
- (216) P. Tadros, S. P. Armes, S. Y. Luk. *J. Mater. Sci.* 1992, 2, 125.
- (217) H. Eisazadeh, K. J. Gilmore, A. J. Hodgson, G. Spinks, G. G. Wallace. *Colloids Surf. A* 1995, 103, 281.

- (218) B. Vincent, J. Waterson. *J. Chem. Sci. Chem. Commun.* 1990, 683.
- (219) J. N. Barisci, P. C. Innis, L. A. P. Kane-Maguire, I. D. Norris, G. G. Wallace. *Synth. Met.* 1997, 84, 181.
- (220) S. P. Armes, B. Vincent. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987,288.
- (221) S. Xiong, J. Wei, P. Jia, L. Yang, J. Ma, X. Lu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 782.
- (222) P. Banerjee, B. M. Mandal. *Macromolecules* 1995, 128, 3940.
- (223) P. Banerjee, B. M. Mandal. *Synth. Met.* 74, 257.
- (224) S. M. Yang, H. Lee. *Synth. Met.* 1999, 102, 1226.
- (225) H. Hu, M. Saniger, J. G. Banuelos. *Thin Solid films*, 1999, 347, 241.
- (226) M. Ghosh, A. Barman, S. K. De, S. Chatterjee. *Solid State Commun.* 1997, 103, 629.
- (227) D. Chattopadhyay, B. M. Mandal. *Langmuir*, 1996, 12, 1585.
- (228) C. Dearmitt, S. P. Armes. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1992, 150, 134.
- (229) J. Stejskal, M. Spirková, A. Riedeb, M. Helmstedtb, P. Mokrevac, J. Prokes. *Polymer* 1999, 40, 2487.
- (230) J.Y. Hwang. M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 2003, 135, 21.
- (231) L. Zhang, M. Wan. *Adv. Functional Mat.* 2003, 13, 815.
- (232) P. Petrov, P. Mokreva, C. B. Tsvetanov, L. Terlemezyan. *Colloid Polym. Sci.* 2008, 286, 691.
- (233) M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail. *Langmuir* 2009, 25, 13569.
- (234) M. Mumtaz. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I, octobre 2009.
- (235) A. N. Korovin, V. G. Sergeev, O. A. Pyshkina, C. Hanske, A. Fery, A. Wittemann, L. Tsarkova. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 462.
- (236) C. Barthet, S. P. Armes, S. F. Lacselles, S. Y. Luk, H. M. E. Stanley. *Langmuir*, 1998, 14, 2032.
- (237) C. Barthet, S. P. Armes, M. M. Chehimi, C. Bilem, M. Omastova. *Langmuir*, 1998, 14, 5032.
- (238) S. F. Lacselles, S. P. Armes. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1339.
- (339) N. V. Blinova, S. Reynaud, F. Roby, M. Trchová, J. Stejskal. *Synth. Met.*, 2010, 160, 1598.
- (240) S. Xiong, J. Wei, P. Jia, L. Yang, J. Ma, X. Lu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 782.
- (241) W. J. Kwon, D. H. Suh, B. D. Chin, J. -W. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 1324.

- (242) Xing, Shuangxi; Zhao, Guoku. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, Peop. Rep. China. e-Polymers (2007), No pp. given. Publisher: European Polymer Federation, http://www.e-polymers.org/papers/sxing_140207.pdf Journal.
- (243) H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Meloc. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008, 319, 441.
- (244) Z. Gu, C. Li, G. Wang, L. Zhang, X. Li, W. Wang, S. Jin. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* 2010, 48, 1329.
- (245) T. –M. Wu, S. –J. Yen, E. –C. Chen, T. –W. Sung, R. –K. Chiang. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* 2007, 45, 4647.
- (246) K. Boukerma, M. Micusik, M. Mravcakova, M. Omastova, M.-J. Vaulay, P. Beaunier, M. M. Chehimi, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 293, 28.
- (247) S. P. Armes, J. F. Miller, B. J. Vincent. *Colloid Interf. Sci.* 1987, 118, 410.
- (248) A. Y. Men'shikova, B. M. Shabsel's, T. G. Evseeva, *Russ. J. Appl. Chem.* 2003, 76, 822.
- (249) B. R. Saunders, J. M. Saunders, J. Marci, E. H. Dunlop. *Phys, Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 1563.
- (250) R. Gangopadhyay, M. R. Molla. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2011, 49, 792.
- (251) O. S. Kwon, J. –Y. Hong, S. J. Park, Y. Jang, J. Jang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 18874.
- (252) Z. Qi, , P. G. Pickup. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2934.
- (253) Xi. Feng, H. Huang, Q. Ye, J. –J. Zhu. W. Hou. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 8463.
- (254) S. P. Armes, M. Aldissi, S. F. Agnew, *Synth. Met.* 1989, 28, C837.
- (255) S. P. Armes, M. Aldissi, *Polymer* 1990, 31, 569.
- (256) Z. Rawi, J. Mykytiuk, S. P. Armes, *Colloids Surf.* 1992, 68, 215.
- (257) M. Beaman, S. P. Armes, *Colloid Polym. Sci.* 1993, 271, 70.
- (258) T. K. Mandal, B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1999, 37, 3723.
- (259) N. Cawdery, T. M. Obey, B. J. Vincent, *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1189.
- (260) R. Odegard, T. A. Skotheim, H. S. J. Lee, *Electrochem. Soc.* 1991, 138, 2930.
- (261) H. Eisazadeh, G. Spinks, G. G. Wallace. *Polym. Int.* 1994, 35, 3801.
- (262) M. R. Simmons, P. A. Chaloner, S. P. Armes. *Langmuir*, 1998, 14, 611.
- (263) W. Chen, X. Liu, Y. Liu, Y. Bang, H. –I. Kim. *Macromolecular Research*, 2011, 19, 21.

- (264) F. Miomandre, F. Chandezon, B. Lama, J. Besnardière, M. Routier, A. Brosseau, P. Audebert. *J. Nanopart Res.* 2011, 13, 879.
- (265) H. Yuvaraj, E. J. Park, Y. –S. Gal, K. T. Lim. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 300, 313.
- (266) R. B. Bjorklund, B. J. Liedberg, *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1293.
- (267) O. S. Kwon, J. –Y. Hong, S. J. Park, Y. Jang, J. Jang. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 18874.
- (268) S. C. Wuang, K. G. Neoh, E. –T. Kang, D. W. Pack, D. E. Leckband. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 816.
- (269) Y. Liao, X. –G. Li, R. B. Kaner. *Am. Chem. Soc.* 2010, 4, 5193.
- (270) J. Zhang, T. Qiu, H. Yuan, W. Shi, X. Li. *Mat. Lett.* 201, 165, 790.
- (271) J. Meng, J. Bu, C. Deng, X. Zhang. *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 1585.
- (272) C. Yang, Y. Lin, C.W. Nan. *J. carbon.* 2008, 12, 037.
- (273) S. Xing, C. Zhao, T. Zhou, S. Jing, Z. Wang. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 3523
- (274) F. Jonas, G. Heywang. *Electrochimica Acta*, 1994, 39, 1345.
- (275) C K Najeeb, J. –H. Lee, J. Chang, J. –H. Kim, *Nanotechnology*, 2010, 21, 385302.
- (276) D. J. D. Moet, P. de Bruyn, P. W. M. Blom. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 153504.
- (277) I. Ahmad, M. Hussain, K. –S. Seo, Yong-Ho Choa. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 116, 314.
- (278) J. D. Mendez, C. Weder. *Polym. Chem.*, 2010, 1, 1237.
- (279) K. Yin, Z. Zhu. *Synth. Met.* 2010, 160, 1115.
- (280) Y. –K. Han, M. –Y. Chang, W. –Y. Huang, H. –Y. Pan, K. –S. Ho, T. –H. Hsieh, S. –Y. Panb. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, K88.
- (281) K. –S. Kim, S. –J. Park. *Mat. Sci. Engineer. B* 2011 176, 204.
- (282) O. P. Dimitriev, Y. P. Piryatinski, A. A. Pud. *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 1357.
- (283) N. Espinosa, H. F. Dam, D. M. Tanenbaum, J. W. Andreasen, M. Jørgensen, F. C. Krebs. *Materials*, 2011, 4, 169.
- (284) Y. –K. Han, J. –N. Yih, M. –Y. Chang, W. –Y. Huang, K. –S. Ho, T.-H. Hsieh, J. –G. Lou. *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 361.
- (285) C. –C. Chu, Y. –W. Wang, C. –F. Yeh, L. Wang. *Macromolecules*, 2008, 41, 5632.
- (286) B. Somboonsub, M. A. Invernale, S.k Thongyai, P. Prasertdam, D. A. Scola, G. A. Sotzing. *Polymer*, 2010, 51, 1231.

- (287) M. Mumtaz, A. Cuendias, J. L. Putaux, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1446.
- (288) M. Mumtaz, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail. *Langmuir*, 2008, 24, 11911.
- (289) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labruge, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromolecules* 2008, 41, 8964.
- (290) M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail; *Langmuir*, 2009, 25, 13569.
- (291) E. Cloutet, M. Mumtaz, H. Cramail. *Materials Science and Engineering C* 2009, 29, 377.
- (292) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, 2010, 48, 3841.
- (293) X. Zhong, G. Fei, H. Xia. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 118, 2146.
- (294) S. –G. Oh, S. –S. Im. *Curr. Appl. Sci.* 2002, 2, 273.
- (295) A. M. J. Henderson, J. M. Saunders, J. Mrkic, P. Kent, J. Gore, B. R. Saunders. *J. Mater. Sci.* 2001, 11, 3037.
- (296) M. G. Han, S. H. Foulger. *Chem. Commun.*, 2004, 19, 2154.
- (297) T. L. Kelly, K. Yano, M. O. Wolf. *Langmuir* 2010, 26, 421.
- (298) M. Cho, S. Kim, I. Kim, B. Kim, Y. Lee. *Macromol. Res.*, 2010, 18, 11.
- (299) P. Sena, A. De. *Electrochimica Acta* 2010, 55, 4677.
- (300) Y. –G. Han, T. Kusunose, T. Sekino. *Synth. Met.* 2009, 159, 123.
- (301) P. S. Khiew, N. M. Huang, S. Radiman, Md. Soot Ahmad. *Mater. Lett.* 2004, 58, 516.
- (302) J. Jiang, L. Ai, L. –C. Li, *J. Mater. Sci. Published online* 13/1/ 2009
- (303) Y. Sun, E. Ruckenstein. *Synth. Met.* 1995, 72, 261.
- (304) M. Han, Y. Chu, L. Li. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 324, 143
- (305) C. Yang, Y. Lin, C.W. Nan. *J. carbon.* 2008, 12, 037.
- (306) K. Müller, M. Klapper, K. Müllen. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 586.
- (307) N. Kuramoto, A. Tomita. *Synth. Met.* 1977, 88, 147.
- (308) S. G. Vaidyaa, S. Rastogia, A. Aguirre. *Synth. Met.* 2010, 160, 134.
- (309) S. T. Selvan, J. P. Spatz, H. –A. Klok, M. Möller. *Adv. Mater.* 1998, 10, No. 2.
- (310) S. T. Selvan. *Chem. Commun.*, 1998, 351.
- (311) S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, M. Miller. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103 (35), 7441.

- (312) Y. Xia, Q. Su, Y. Lu. *Polymer*, 2009, 50, 5065.
- (313) T. Y. Kim, T. H. Lee, J. E. Kim, R. M. Kasi, C. S. P. Sung, K. S. Suh. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2008, 46, 6872.
- (314) R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mercerreyes. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1122.
- (315) T. Y. Kim, T. T. Tung, T. H. Lee, J. E. Kim, K. S. Suh, *Chemistry--An Asian Journal* 2010, 5(2), 256.
- (316) S. J. Kwon, T. Y. Kim, B. S. Lee, T. H. Lee, J. E. Kim, K. S. Suh, *Synth. Met.* 2010, 160, 1092.
- (317) T. T. Tung, T. Y. Kim, K. S. Suh. *Organic Electronics* 2011, 12, 22.

Chapter II

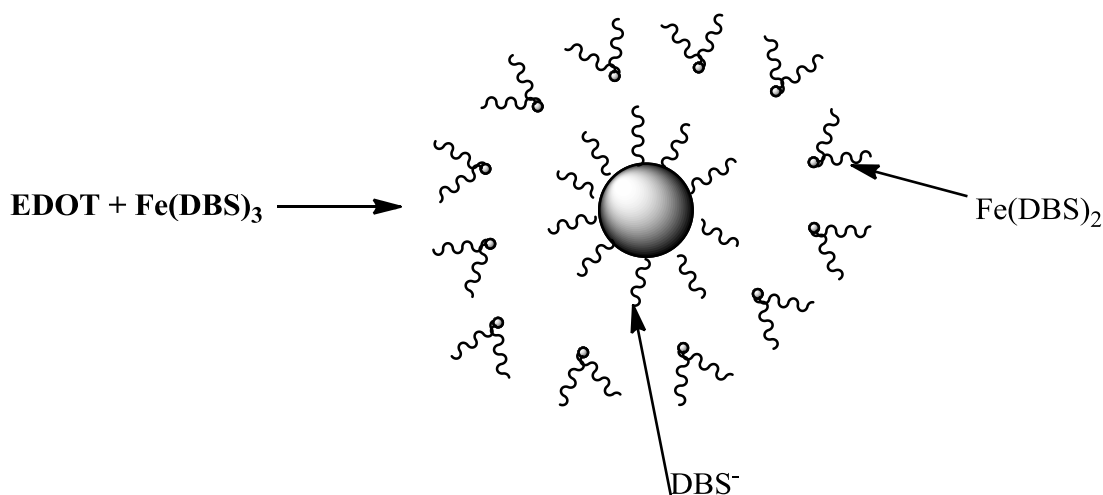
Preparation of PEDOT latex in organic solvents using Fe(DBS)₃ as an oxidant

I-Introduction

In this chapter, the oxidative dispersion polymerization of EDOT in organic media was studied with iron(III) dodecylbenzene sulfonate (Fe(DBS)₃) both as an oxidant and a stabilizer in the presence, or not, of a polyisoprene-based reactive co-stabilizer.

For this objective, polyisoprene was synthesized by anionic polymerization and functionalized by a reactive end-moiety (pyrrole, thiophene, fluorene) in order to be used as a reactive stabilizer. Fe(DBS)₃ was prepared and used as oxidant because of its good solubility in organic solvents such as toluene, cyclohexane, THF, etc. The solubility of Fe(DBS)₃ is ensured by aliphatic chains, dodecylbenzene sulfonate (C₁₂H₂₅(C₆H₄)SO₃⁻), which surround the oxidant.

In the first part of this chapter, PEDOT was prepared using only Fe(DBS)₃ in different organic solvents. During the oxidative polymerization of EDOT, Sulfonate moieties act as counter ions for the oxidized semi-conducting polymer leading to the incorporation of DBS⁻ group to PEDOT. As these groups are soluble in some organic solvents such as methanol, acetone and toluene, we expect that the obtained PEDOT will be dispersible in these organic solvents. In addition, PEDOT particles can be stabilized by Fe(DBS)₂ which results from the reduction of Fe(DBS)₃ (Scheme II-1). So, Fe(DBS)₃ acts as an oxidant and a stabilizer in the same time. The effects of the solvent nature and concentration in Fe(DBS)₃ on the size and morphology of the PEDOT particles were studied.



Scheme II-1. Polymerization of EDOT in the presence of Fe(DBS)₃

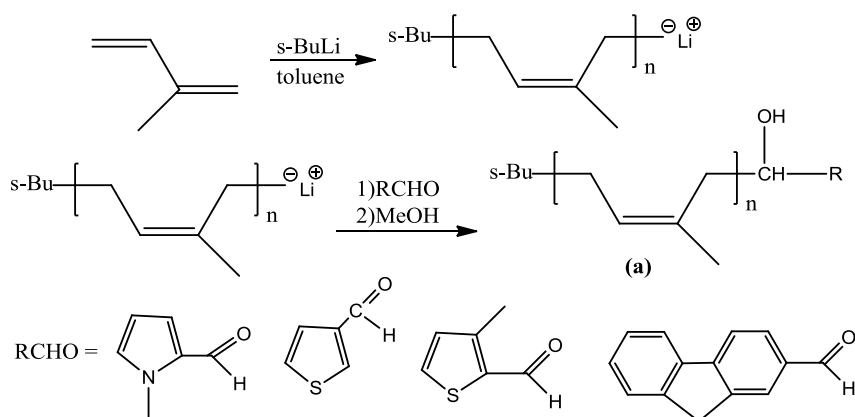
In the second part of this chapter, PEDOT was prepared using Fe(DBS)₃ as oxidant/stabilizer in the presence of polyisoprene end-capped with one functional moiety (ω -X-PI) used as a reactive co-stabilizer. Four kinds of end-capped polyisoprenes with different molar masses were used as co-stabilizers: ω -*N*-methylpyrrole-polyisoprene (ω -Py-PI), ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI). It is noteworthy that such functionalized polyisoprenes can react with the growing PEDOT chains leading to a control of the particle morphology. The effect of the molar mass, concentration, and nature of the functional end group of the polyisoprene co-stabilizer were investigated.

II. Synthesis of the reactive PI-based (ω -R-PI) co-stabilizers

In a previous study, it was demonstrated that poly(ethylene oxide) end-capped with pyrrole, thiophene and fluorene moieties were efficient stabilizers toward aqueous EDOT dispersion polymerization.^[1,2] In this study, polyisoprenes (PI) end-capped with similar terminal moieties, were tested as reactive stabilizers in organic dispersant media (cyclohexane and toluene).

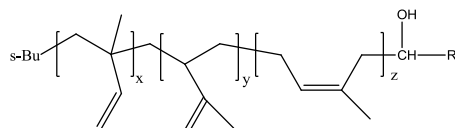
ω -*N*-methylpyrrole polyisoprene (ω -Py-PI), ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI) were prepared by anionic polymerization of isoprene in toluene using *sec*-butyllithium as an

initiator at 40°C. The functionalization was obtained by adding the corresponding carboxaldehyde onto the growing chains. The general way of preparing functionalized ω -R-PI is shown in Scheme II-2. For instance, *N*-methylpyrrole-2-carboxaldehyde was added at the end of the polymerization reaction to react with the anionic active centers resulting in the formation of ω -*N*-methylpyrrole-polyisoprene (ω -Py-PI) after addition of methanol. The same strategy was used for the preparation of ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI).



Scheme II-2. Synthesis of functionalized polyisoprene (ω -R-PI) by anionic polymerization

a) The formula (a) correspond to the coupling 1,4. The final polymer is a mixture of units resulting from 1,2, 3,4 and 1,4 couplings. The formula can be written as follow:



Polyisoprene molar masses were determined by SEC using THF as an eluent. The molar masses calculated from polystyrene calibration were multiplied by 0.68 (using our own calibration) in order to get accurate PI molar mass. All PI based co-stabilizers show a monomodal distribution with low dispersity (Table II-1 and Figure II-1).

Table II-1 Characteristics of functionalized reactive polyisoprene (ω -F-PI) obtained by anionic polymerization

ω -F-PI	Mn (g/mole) ^a	\mathcal{D}^d	% of functionalization ^b	Tg (°C)
ω -Py-PI	3800	1.1	80	-76.5
ω -Py-PI	10000	1.1	99	-72.5
ω -Py-PI	16100	1.1	99	-72.0
ω -Py-PI	47000	1.1	c	-67.5
ω -Py-PI	62000	1.1	c	-60.7
ω -Flu-PI	1800	1.1	90	
ω -Flu-PI	11000	1.1	91	
ω -Flu-PI	22000	1.1	c	
ω -Flu-PI	90000	1.2	c	
ω -MeTh-PI	2700	1.1	85	
ω -MeTh-PI	34000	1.1	c	
ω -3-Th-PI	2000	1.1	90	

a) Obtained by SEC, b) calculated from NMR spectrum, c) not possible to calculate because of high molar mass PI, d) \mathcal{D} : dispersity Mw/Mn

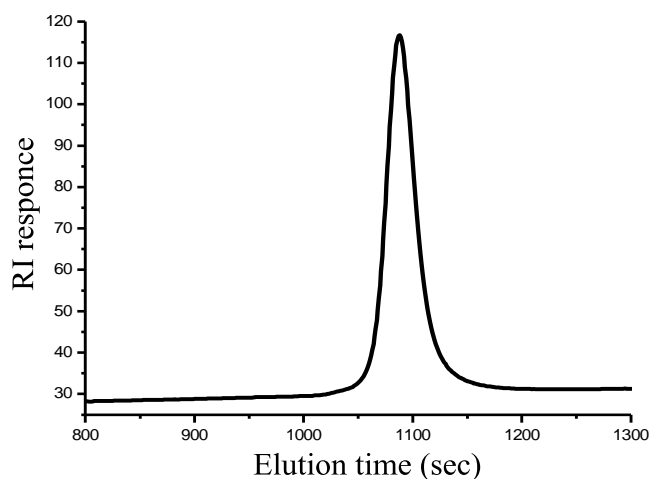


Figure II-1. SEC trace of ω -PI-Py in THF

All ω -Py-PI were characterized by ^1H NMR in CDCl_3 , while ^1H NMR of ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene, (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI) were performed in CD_2Cl_2 in order to avoid the peak of

chloroform at 7.2 ppm. ^1H NMR spectrum of ω -Py-PI, Figure II-2, shows four signals at 1.71 ppm, 2.06 ppm, 4.61 ppm, 4.73 ppm and 5.15 ppm, attributed to polyisoprene. The signals at 6.08 ppm, 6.58 ppm and 3.69 ppm are assigned to *N*-methylpyrrole confirming the functionalization of PI with *N*-methyl-pyrrole. The percentage of functionalization was calculated from the values of the integration of signal at 6.08 ppm assigned to two protons of the pyrrole ring and from the signals at 4.73 ppm and 5.15 ppm which correspond to polyisoprene.

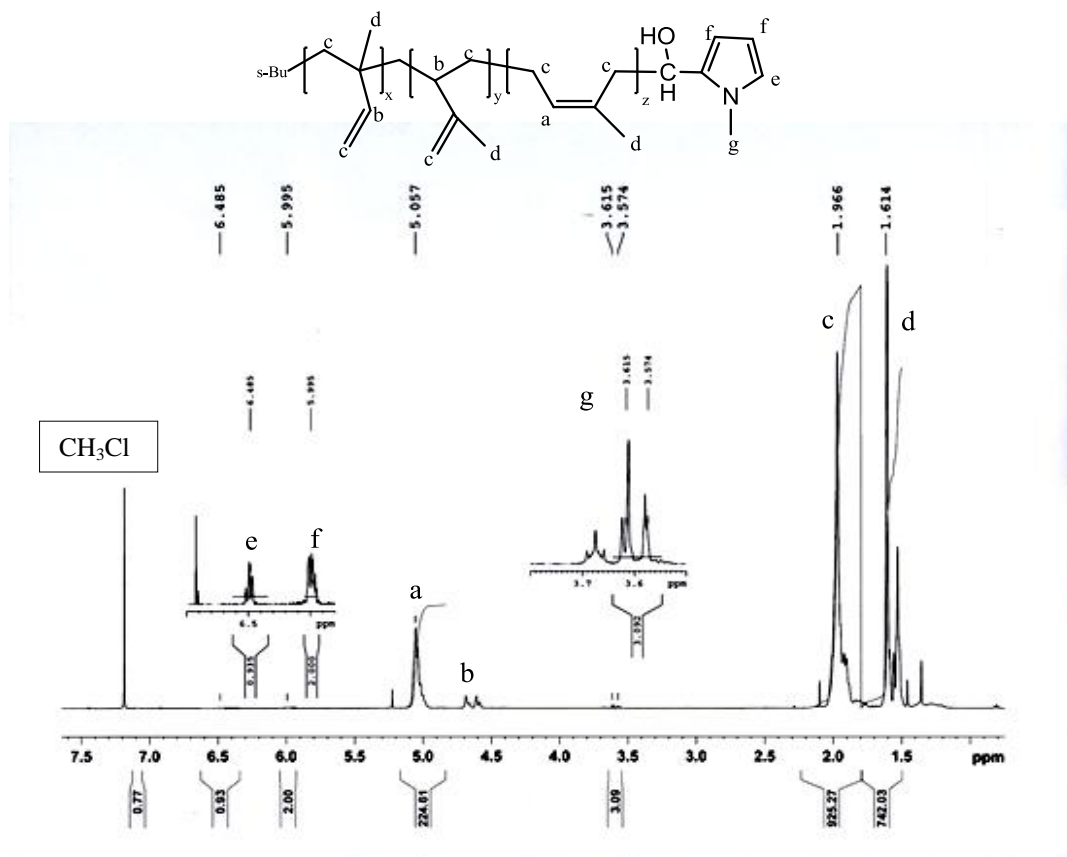


Figure II-2. ^1H NMR spectrum of ω -Py-PI in CDCl_3 at 400MHz

Figure II-3, Figure II-4 and Figure II-5 show the ^1H NMR spectra of ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene, (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI) that were performed in CD_2Cl_2 . In all these spectra, one can see characteristic signals of PI at 1.71 ppm, 2.06 ppm, 4.62 ppm, 4.73 ppm and 5.15 ppm. The signals at 7.3 to 8 ppm in the ^1H NMR spectrum of ω -Flu-PI (Figure II-3) due to fluorene ring confirm the formation of ω -fluorene-polyisoprene. Signals at 6.68 ppm and 7.05 ppm in ^1H NMR spectrum of ω -MeTh-PI (Figure II-4) confirm the structure of ω -methylthiophene-polyisoprene. Similarly, signals from 7 to 7.60 ppm assigned to thiophene ring in the ^1H

NMR spectrum of ω -3-Th-PI are also in agreement with the structure ω -3-thiophene-polyisoprene.

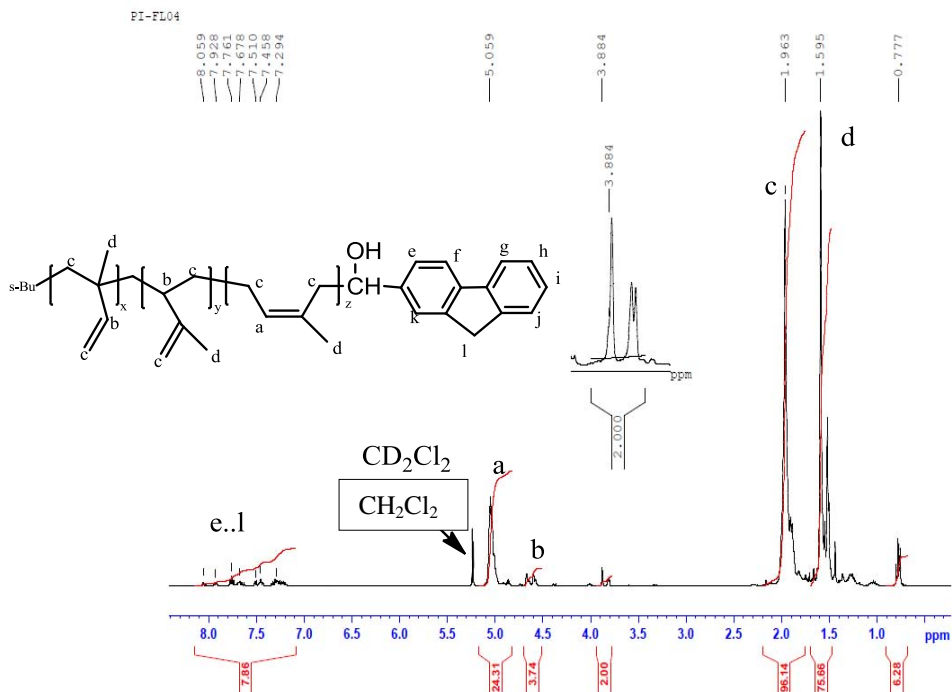


Figure II-3. ^1H NMR spectrum of ω -Flu-PI in CD_2Cl_2 at 400MHz

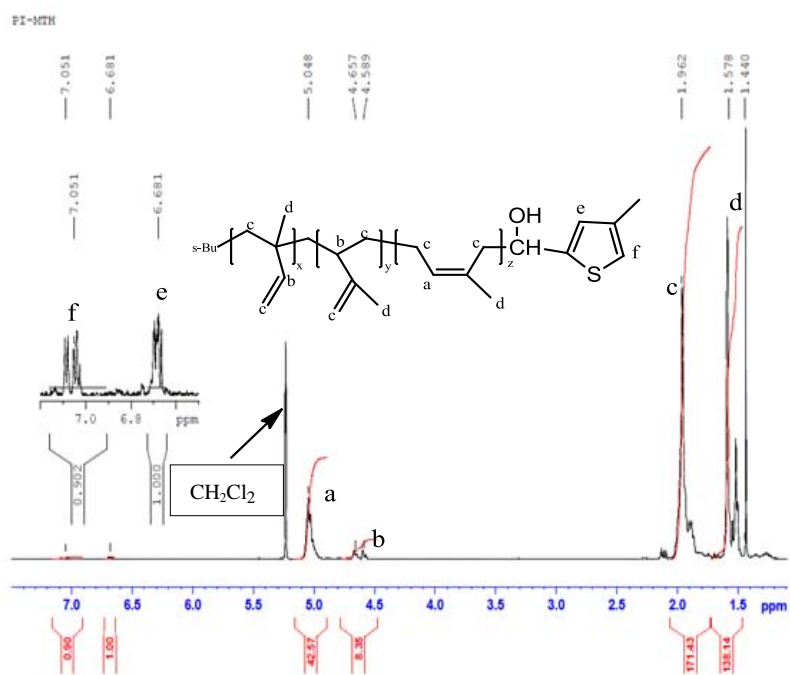


Figure II-4. ^1H NMR spectrum of ω -MeTh-PI in CD_2Cl_2 at 400MHz

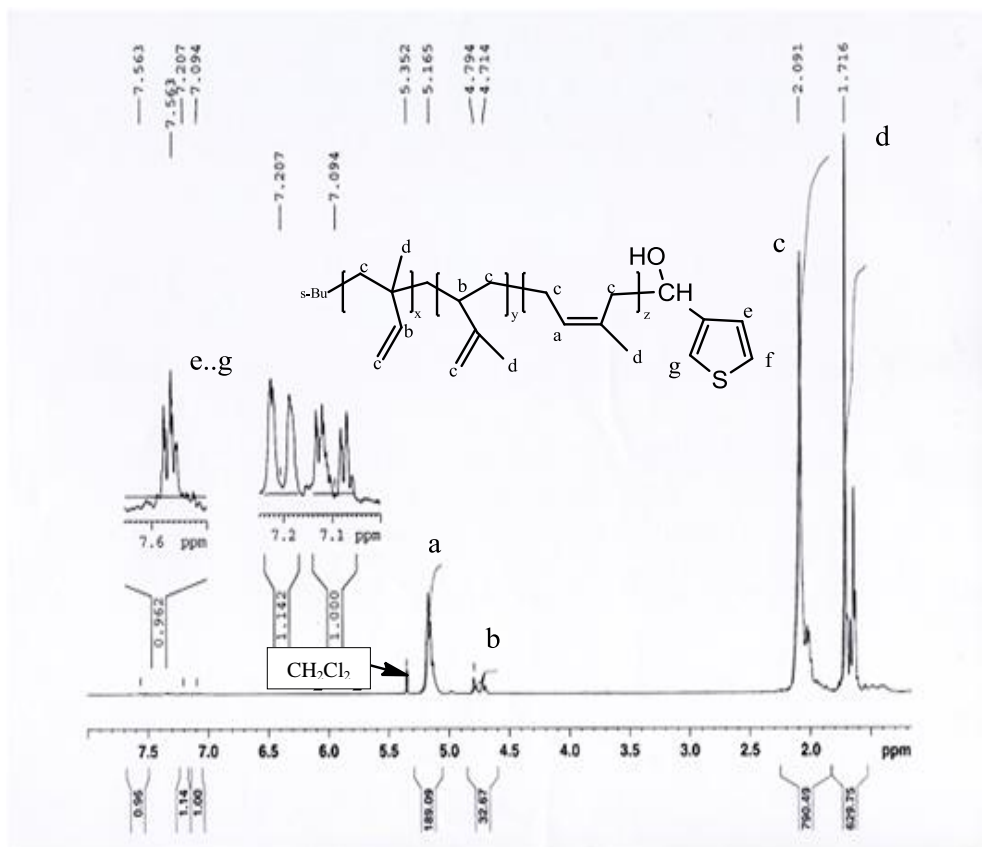
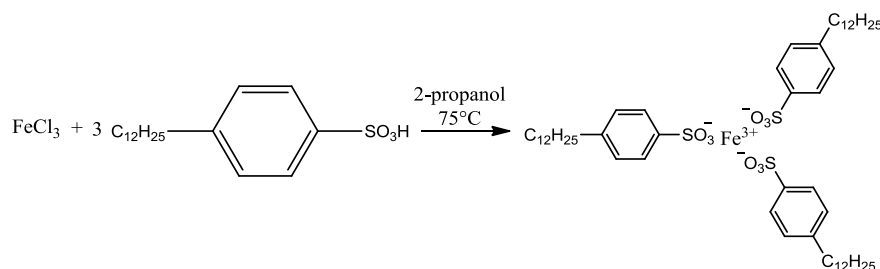


Figure II-5. ^1H NMR spectrum of ω -Th-3-PI in CD_2Cl_2 at 400MHz

III. Preparation of the $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ oxidant^{4,5}

$\text{Fe}(\text{DBS})_3$ was prepared by mixing FeCl_3 with three times the molar amount of dodecylbenzenesulfonic acid in 2-propanol. $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is obtained after the evaporation of the solvent (Scheme II-3).



Scheme II-3. Preparation of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$

Contrarily to FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is soluble in a large number of organic solvents such as toluene and aliphatic solvents (cyclohexane and pentane). In addition it is soluble in polar solvent such as alcohols, acetonitrile, dichloromethane, THF, etc (see Figure II-6).

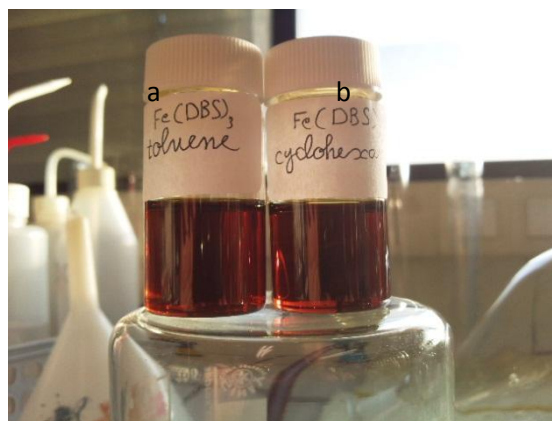
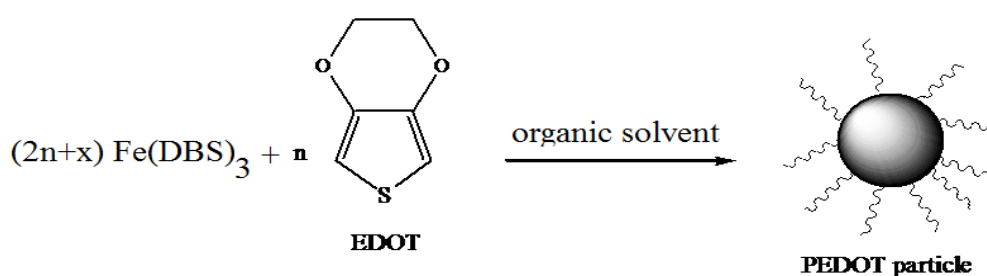


Figure II-6. Solubility of Fe(DBS)₃ in organic solvents at a concentration of 0.16 mole/L.
a) Fe(DBS)₃ in toluene, b) Fe(DBS)₃ in cyclohexane.

IV. Polymerization of EDOT using Fe(DBS)₃ both as an oxidant and a stabilizer

The solubility of iron (III) dodecylbenzene sulfonate, Fe(DBS)₃, thanks to the presence of long aliphatic chain in polar and non-polar organic solvents allowed us to perform the dispersion polymerization of EDOT in cyclohexane and toluene. General synthetic route of EDOT dispersion polymerization is shown in Scheme II-4.

More than two equivalents of Fe(DBS)₃ vs. EDOT are required to ensure the polymerization to proceed. It is noteworthy that dodecyl chains act as stabilizing moieties in organic media. The effect of different parameters such as the nature of the solvent and the concentration of the oxidant on the size, morphology and conductivity of PEDOT particles were studied.



Scheme II-4. Dispersion polymerization of EDOT in organic media

IV.1. Effect of the solvent

Different organic solvents were used for the dispersion polymerization of EDOT. Table II-2 shows the effect of the solvent on the polymerization of EDOT.

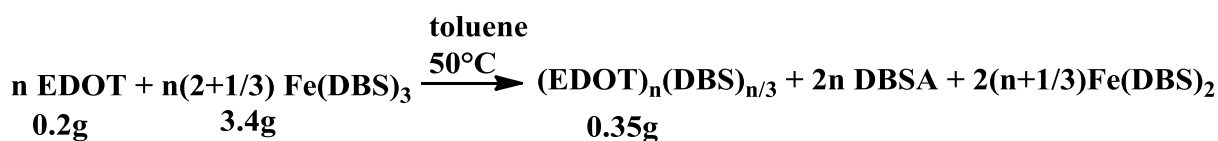
When THF or methanol were used as reaction media, the reaction was very slow at 50°C and no PEDOT was obtained after 7 hours of the reaction. When the temperature of the reaction was increased to 85°C, (Run 3, Table II-2) the polymerization of EDOT took place but with low yield in THF. This PEDOT sample shows very low conductivity, which indicates that only PEDOT oligomers were formed. The low efficiency of Fe(DBS)₃ in methanol and THF is probably due to complexation of the oxidant with the solvent. Mandal *et al.* have already reported similar results with Fe(OTs)₃ in methanol^[6].

Table II-2. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as oxidant in organic solvents.

Run	Solvent	T (°C)	PEDOT (g)	σ (S/cm) on pellets	Particle size (nm)	Remark
1	methanol	50	0			-
2	THF	50	0			-
3	THF	85	0.15	1 × 10 ⁻⁸		Sedimentation
4	methylenechloride	50	0.30	0.02	30-80	Aggregation of particles
5	cyclohexane	50	0.60	7.5 × 10 ⁻⁴	-	Sedimentation
6	Isododecane/ butanol	50	0.5	0.01		Sedimentation
7	toluene	50	0.56	0.015	40-100	Aggregation of particles

(a) 0.2 g EDOT was used in each case (b) molar ratio: Fe(DBS)₃/EDOT=2.34 c) theoretical PEDOT: 0.35g

When cyclohexane, toluene, and dichloromethane were used as dispersant media, the reaction was faster and PEDOT was obtained (Runs 4, 5 and 7, Table II-2) in good yield. The yield obtained in these cases is higher than the theoretical yield (0.35 g) calculated by considering the formula (EDOT)_n(DBS)_{n/3} for the PEDOT oxidized with DBS⁻ (scheme II-5), phenomenon explained by the incorporation of some Fe(DBS)₂ within PEDOT samples. As Fe(DBS)₂ is not totally soluble in cyclohexane or in toluene, it can not be removed by redispersion/centrifugation cycles.



Scheme II-5. Oxidative dispersion polymerization of EDOT using Fe(DBS)₃

However, when PEDOT prepared in cyclohexane is washed with methanol, it loses 30% of its weight and its conductivity increases from 7.5×10^{-4} S/cm to 0.017 S/cm. In addition, PEDOT prepared in toluene loses same amount of its weight and its conductivity increases from 0.2 to 1 S/cm after washing with methanol. The increase in conductivity is due to the removal of $\text{Fe}(\text{DBS})_2$ by methanol.

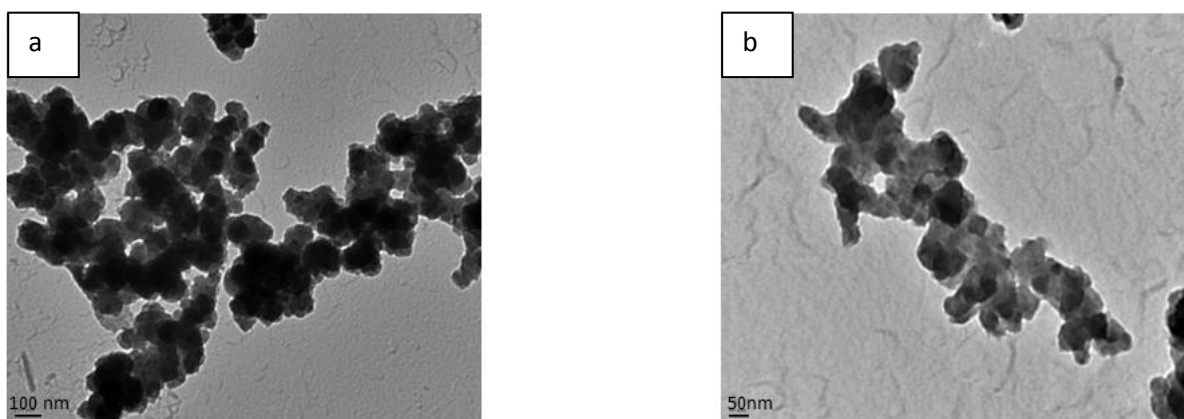


Figure II-7. TEM image of PEDOT particles prepared using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as oxidant/stabilizer. $[\text{Fe}(\text{DBS})_3]/[\text{EDOT}] = 2.34$

a) in toluene (Run 7, Table II-2) b) in dichloromethane (Run 4, Table II-2)

TEM image (Figure II-7) shows that PEDOT product is composed of an aggregation of small particles (less than 100 nm diameter) called particulates or metastable particles. Similar results were obtained with PEDOT stabilized with SDS,^[7] with PANI stabilized with DBSA in aqueous media^[8] and with PEDOT and polypyrrole stabilized with reactive and steric polymeric stabilizers in aqueous media.^[2,6] It is noteworthy that PEDOT samples thus prepared are easily redispersible in toluene, methanol and acetone.

IV.2. Effect of the concentration of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$

Different samples of PEDOT were prepared using different concentrations of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ in toluene at 50°C. In all experiments, the quantity of EDOT was fixed at 0.2 g (1.3 mmole). The results are summarized in Table II-3.

Yields and conductivities of PEDOT increase with the concentration of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ especially when the ratio $R = [\text{Fe}(\text{DBS})_3]/[\text{EDOT}]$ exceeds 2. In agreement with the amount

of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ required for oxidative polymerization, excess of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ plays a role in PEDOT doping which can be seen in conductivity results (see Runs 10-12, Table II-3).

All PEDOT samples were characterized by TEM (Figure II-8). TEM images show that whatever the concentration of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ the obtained PEDOT is composed of an aggregation of nano-objects.

When $R < 2$ (Runs 8 and 9, Table II-3), the size of the particles decreases when the concentration of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ decreases because the amount of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is not sufficient to polymerize all the EDOT. As expected, when $R > 2$ (Runs 10-12, Table II-3), with the concentration increase of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$, more stabilized nuclei are produced leading to a decrease in the particle size. It is noteworthy that during the reaction, stabilization of PEDOT particles is due to DBS^- incorporated to PEDOT and to $\text{Fe}(\text{DBS})_2$ resulting from the reduction of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ (Scheme II-1).

Table II-3. Preparation of PEDOT particles using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant in toluene at 50°C . Introduced EDOT=0.2 g (10 g/L) with different ratios of $\text{Fe}(\text{DBS})_3/\text{EDOT}$.

Run	R ^a	PEDOT(g)	σ (S/cm) ^c	Particle size (nm) ^b
8	1.6	0.43	8.4×10^{-4}	30-90
9	1.87	0.47	0.001	50-100
10	2.16	0.52	0.04	60-120
11	2.34	0.60	1.0	40-100
12	2.7	0.60	1.2	30-80

a) R= molar ratio $[\text{Fe}(\text{DBS})_3]/[\text{EDOT}]$, b) determined by TEM. c) Conductivity on pellets is measured after washing PEDOT with methanol several times.

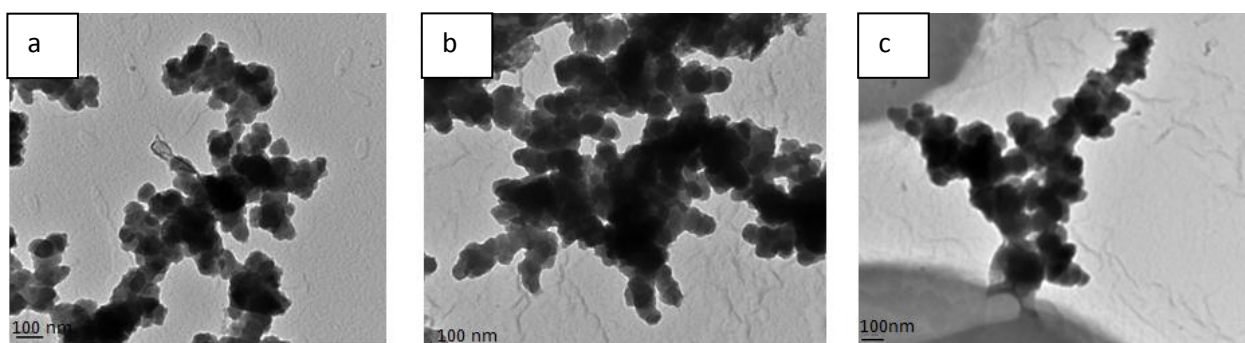


Figure II-8. TEM image of PEDOT particles prepared using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as oxidant/stabilizer in toluene. $[\text{Fe}(\text{DBS})_3]/[\text{EDOT}] = 2.34$, a) R = 2.7 (Run 12, Table II-3), b) R = 2.16 (Run 10, Table II-3), c) R=1.6 (Run 8, Table II-3).

IV.3. Kinetic study of the polymerization

The kinetic study of EDOT dispersion polymerization was done by gravimetric analysis and conductivity measurements. During the polymerization, PEDOT aliquots' were taken out from the reaction at different times. The product was extracted by centrifuging. PEDOT samples were washed several times with methanol and their conductivity (pressed pellets) measured by the 4-probe method. The concentration of PEDOT and its conductivity were divided by the PEDOT concentration and conductivity at the end of the reaction (see Table II-4). As no change in PEDOT concentration was observed after 5 hours, we considered that the reaction was finished and this concentration was considered as the final concentration (100% conversion). Table II-4 shows that polymerization and doping process take place simultaneously with more or less same rates. TEM images (Figure II-9) show that aggregates of PEDOT particles are formed from the very first hours of the reaction.

Table II-4. Kinetics of EDOT dispersion polymerization
Concentration of EDOT at the beginning of the reaction 15mg/mL

Time (h)	PEDOT concentration in the solvent (mg/g)	Normalized [PEDOT] ^a	σ (S/cm)	Normalized σ ^b
0	0	0	0	0
1	24	71%	0.90	82 %
2	29	86%	0.95	87 %
3	30	88%	1.00	91%
5	34	100%	1.05	100%
9	34	100%	1.1	100%

a) Concentration divided by the concentration at the end of the reaction (after 5h). b) Conductivity divided by the conductivity at the end of the reaction (after 5h). c) Concentration of PEDOT is more than 15mg/g because of DBS⁻ and some Fe(DBS)₂ incorporated to the polymer.

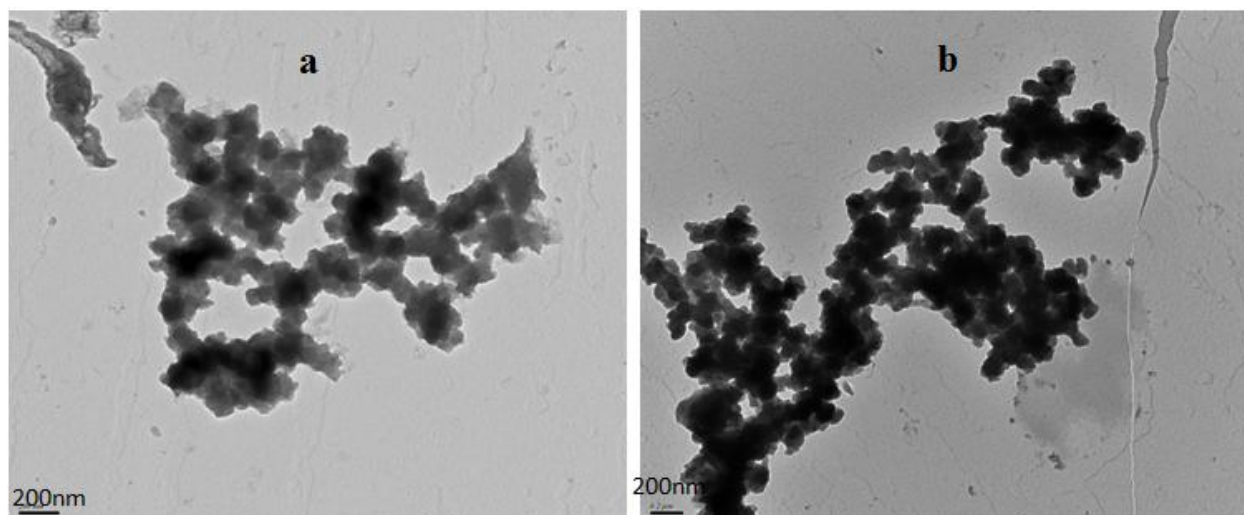


Figure II-9. TEM image of PEDOT particles prepared using Fe(DBS)₃ as oxidant/stabilizer in toluene. Molar ratio:[Fe(DBS)₃]/[EDOT] = 2.34

a) sample taken after one hour b) sample taken after 5 hours.

The above study shows that it is possible to obtain PEDOT dispersion in organic solvents in the presence of Fe(DBS)₃ both as oxidant and stabilizer. Nevertheless, the obtained particles are agglomerated, leading us to add a co-stabilizer, in order to better control the particle morphology and stability.

V. Dispersion polymerization of EDOT in the presence polyisoprene-based reactive co-stabilizers

In order to measure the co-stabilizer effect on the size and morphology of PEDOT particles, dispersion polymerization of EDOT was performed in toluene in the presence of different kinds of end-capped PI with different molar masses and different terminal functional units (ω -Py-PI, ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI and ω -MeTh-PI) using Fe(DBS)₃ as an oxidant. The effects of the molar mass and the concentration of the co-stabilizer on the size and the morphology of PEDOT particles were studied.

Reactive polyisoprene was chosen because of its hydrophobicity which protects PEDOT from humidity, good solubility in organic solvents such as toluene, cyclohexane etc. and ease of preparation and functionalization by anionic polymerization.

V-1. Effect of the molar mass and the concentration of functionalized PI on the morphology of PEDOT particles

In order to study the effects of the molar mass of polyisoprene-based reactive stabilizer on the morphology of PEDOT particles, PEDOT was prepared in the presence of ω -Py-PI having different molar masses and different concentrations. PEDOT particles were analyzed by dynamic light scattering, TEM and AFM images. The results of dispersion polymerization of EDOT are summarized in Table II-5. As it is shown in Table II-5, in the presence of low molar mass ω -Py-PI (3800 g/mole), no stable dispersion was formed, and PEDOT particles show tendency to aggregate. The same kind of morphology is obtained when no co-stabilizer was used. With higher ω -Py-PI molar mass, above 10000 g/mole, spherical nano-objects were obtained with narrow size distribution as shown by TEM images in Figures II-9 and II-10.

Table II-5. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as an oxidant in toluene at 50°C in the presence of ω -Py-PI.

Run	Co-stabilizer	M _n (co-stabilizer) (g/mole)	wt% of stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) ^b
1	ω -Py-PI	3800	60%	aggregation
2	ω -Py-PI	10000	50%	100-250
3	ω -Py-PI	16100	50%	80-150
4	ω -Py-PI	47000	50%	60-120
5	ω -Py-PI	62000	50%	50-80
6	ω -Py-PI	62000	30%	100-250
7	ω -Py-PI	62000	10%	300-450

a) Versus EDOT,

b) Calculated from TEM images after analyzing several images,

c) Fe(DBS)₃/EDOT =2.34 mole/mole

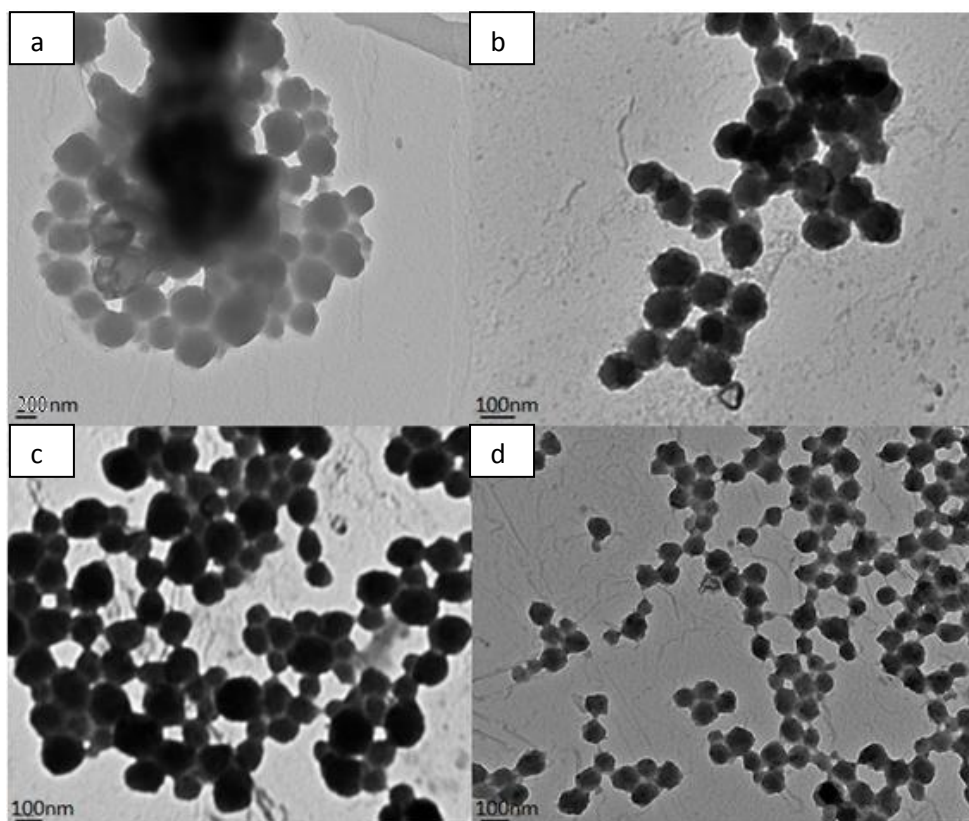


Figure II-10: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% of ω -Py-PI having different molar mass (a) $M_n=10000$ g/mole (Run 2, Table II-5), (b) $M_n = 16100$ g/mole (Run 3, Table II-5), (c) $M_n = 47000$ g/mole (Run 4, Table II-5) and (d) $M_n = 62000$ g/mole (Run II-5, Table 5).

Figure II-10 and Table II-5 show that the particle size decreases as both the molar mass and the concentration of ω -Py-PI increase. Similar results were reported by Mumtaz *et al.* in the case of PEDOT synthesis using reactive stabilizer in aqueous media ^[2,3,9]. The increase in the molar mass of ω -Py-PI leads to a higher surface coverage of the PEDOT particles which results in the formation of higher number of stable primary particles at the beginning of the reaction. As a consequence, smaller particles are formed. The same effect is observed when the concentration of the stabilizer increases (see Figure II-11). The presence of higher amount of the co-stabilizer results in the formation of higher number of stable primary particles at the beginning of the reaction leading to the formation of smaller particles at the end of the reaction.

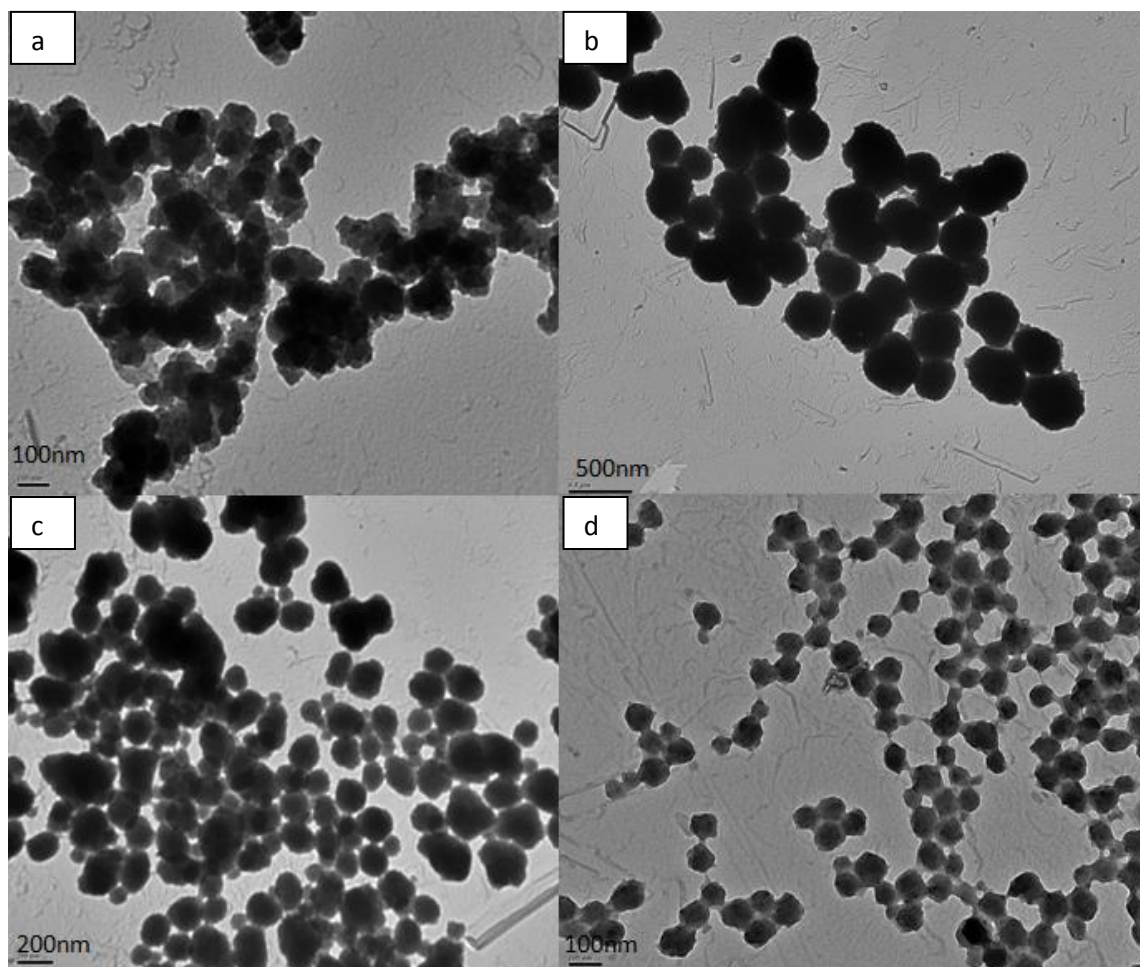


Figure II-11. TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of ω -Py-PI Mn=62000g/mole. a) No co-stabilizer (Run 7, Table II-2). b) ω -Py-PI, 10 wt%. (Run 7, Table II-5) c) ω -Py-PI, 30 wt% (Run 6, Table II-5). d) ω -Py-PI, 50 wt% (Run 5, Table II-5).

With ω -Py-PI of 62000 g/mole at the concentration of 10 wt% vs. EDOT (Figure II-10-b), spherical particles of 300-450 nm were obtained, in comparison to smaller but aggregated particles of 50-100 nm diameter obtained without co-stabilizer. This phenomenon proves that ω -Py-PI is crucial for the synthesis of stable and well-defined PEDOT particles.

As already reported,^[6] AFM image (Figure II-12-b) shows that each PEDOT nano-object is formed by the aggregation of smaller nano-particles (particulates) having a diameter of 15-20 nm. This result proves that the mechanism of particle formation in toluene is similar to the one in aqueous media.^[2,6] This mechanism already proposed by Paine suggests that the combination of metastable elementary particles leads to the formation of large stable objects.^[10,11]

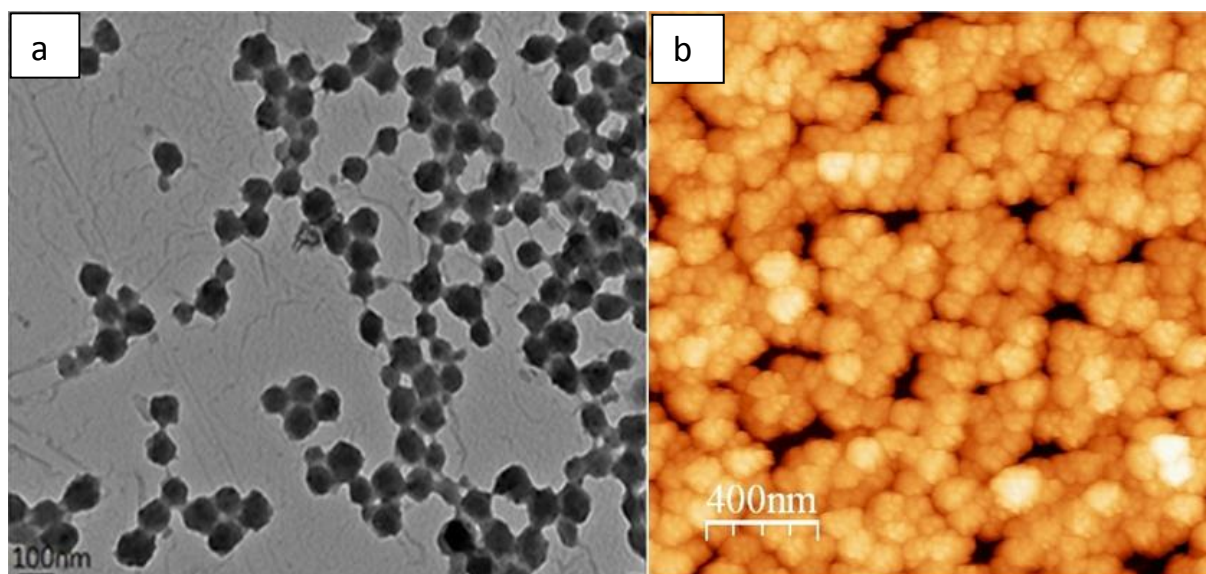


Figure II-12. TEM (a) and AFM (b) images of PEDOT prepared in the presence of ω -Py-PI, $M_n=62000$ g/mole, 50 wt% vs. EDOT (Run 5, Table II-5).

V-2. Analysis of PEDOT particles by DLS

PEDOT particles were characterized by DLS measurements in toluene at a concentration of 0.5g/L at 25°C using ALV Correlator control software. The results are presented in Table II-6. DATA shows that PEDOT particle size calculated with DLS measurements is higher than that calculated by TEM images. The phenomenon is explained by a solvent effect. Indeed, PEDOT particles are swollen by solvent during light scattering measurements, as well as during dispersion polymerization.

Table II-6. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as an oxidant in toluene at 50°C in the presence of ω -Py-PI as co-stabilizer comparison between particle size obtained by TEM and DLS analysis.

Run	Co-stabilizer	M_n (co-stabilizer) (g/mole)	wt% of stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) by TEM	PEDOT particle diameter (nm) by DLS analysis ^c
4	ω -Py-PI	47000	50%	60-120	95-155
5	ω -Py-PI	62000	50%	50-80	69-100
6	ω -Py-PI	62000	30%	100-250	134-194
7	ω -Py-PI	62000	10%	300-450	370-450

a) Versus EDOT b) molar ratio: Fe(DBS)₃/EDOT =2.34 mole/mole c) calculated at 90°

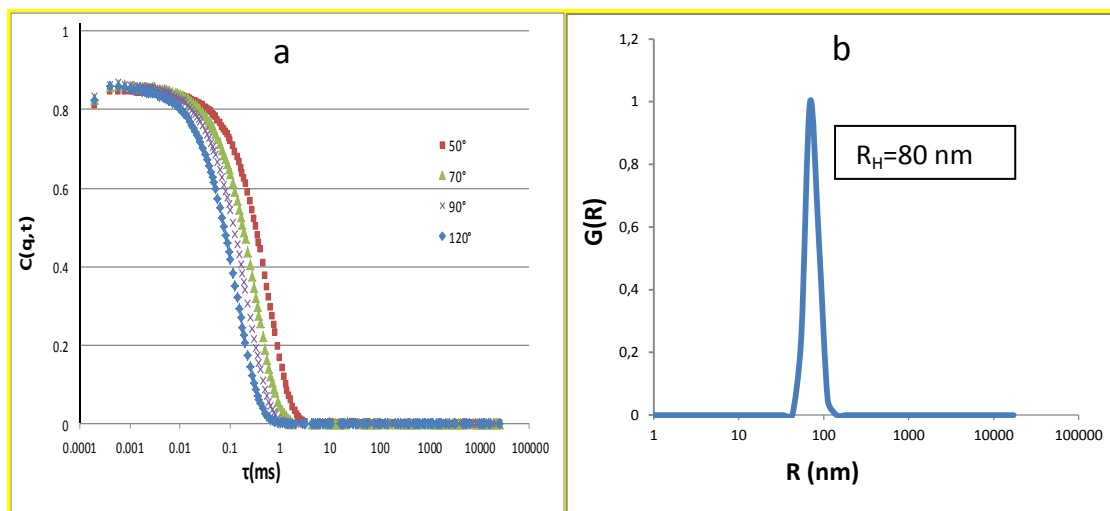


Figure II-13. DLS analysis prepared in the presence of ω -Py-PI having a molar mass: $M_n=62000$ g/mole, 50 wt% vs. EDOT (Run 5 Table II-6). a) correlation function. b) relaxation time distribution at 90°.

DLS measurements show that particles prepared in the presence of ω -Py-PI having a molar mass of 62000 g/mole have an average size of 80 nm with a very narrow distribution. This confirms the results obtained with TEM and AFM images (Figure II-13).

The effect of the molar mass and the concentration on PEDOT particle size is also confirmed by DLS measurements. DLS measurements show that particle size decreases from (95-155) nm to (69-100) nm when the molar mass of the co-stabilizer increases from 47000 g/mole to 62000 g/mole. Particle size also decreases from (370-450) nm to (69-100) nm when the concentration of the co-stabilizer increases from 10% to 50% versus EDOT.

V-3. Effect of the reactive terminal unit of the functionalized polyisoprene on the morphology of PEDOT particles

As mentioned before, the terminal end group of the functionalized polyisoprene is aimed to react with the growing PEDOT chain leading to the incorporation of polyisoprene to PEDOT particles.

Table II-7. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as an oxidant in toluene at 50°C in the presence of various functionalized PI.

Run	Co-stabilizer	M _n (co-stabilizer) (g/mole)	wt% of stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) ^b
8	ω-Flu-PI	11000	50%	aggregation
9	ω-Flu-PI	22000	50%	aggregation + particles (50-120nm)
10	ω-Flu-PI	90000	50%	30-60
11	ω-MeTh-PI	34000	50%	Particles+rice grains
12	PI	20000	50%	aggregation
13	PI	54000	50%	aggregation

a) Versus EDOT b) Calculated from TEM images c) Fe(DBS)₃/EDOT =2.34 mole/mole

In order to prove the role of the PI reactive terminal unit, EDOT was polymerized in toluene using Fe(DBS)₃ as an oxidant in the presence of non-functionalized PI (Runs 12, 13, Table II-7). TEM images (Figure II-14) show that EDOT polymerization in the presence of non-functionalized PI having a molar mass of 54000 g/mole (Run 13, Table II-7) leads to the formation of aggregates of PEDOT particles. Aggregates was also obtained in the presence of non-functionalized PI (20000 g/mole), (Run 12, Table II-7). Same morphology was obtained in the absence of co-stabilizer. This trend confirms the important role of the reactive terminal function attached to the co-stabilizer in the stabilization process of PEDOT particles.

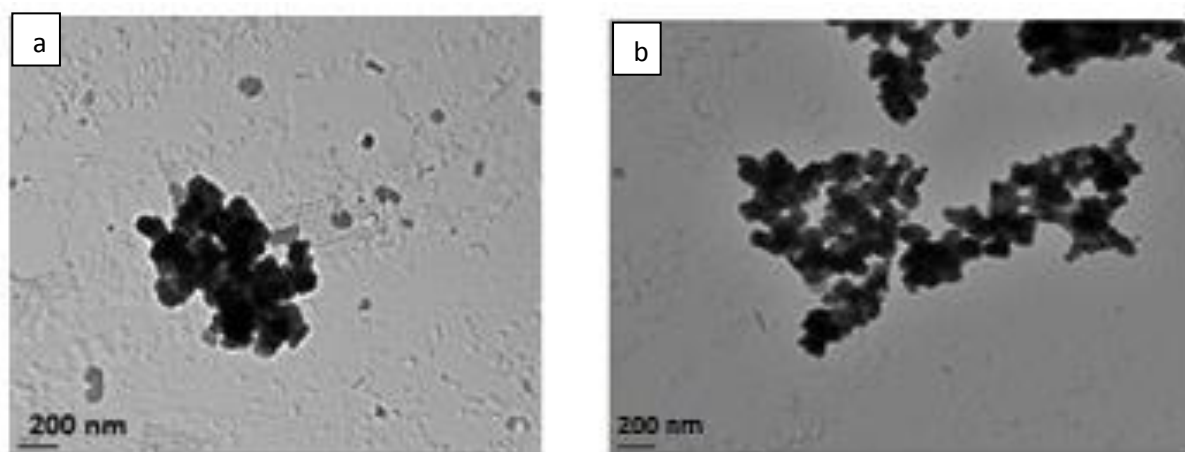


Figure II-14: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt%. of non functionalized PI having different molar mass (a) Mn=54000 g/mole (Run 13 Table II-7) (b) no co-stabilizer (Run 6, Table II-2).

The effect of the nature of the terminal unit (reactive moiety) can also be seen in Table II-7. Data show that polymerization of EDOT in the presence of ω-fluorene-

polyisoprene (ω -Flu-PI) having a molar mass of 11000 g/mole leads to the formation of aggregates (Run 8, Table II-7) while in the similar experimental conditions, spherical particles were obtained in the presence of ω -Py-PI having a molar mass of 10000 g/mole. TEM images (Figure II-15) show that the particle size decreases from 50-120 nm (Run 9, Table II-7) to 30-60 nm (Run 10, Table II-7) when ω -Flu-PI molar mass increases from 22000 g/mole to 90000 g/mole, proving again the effect of the co-stabilizer chain length on the particle diameter.

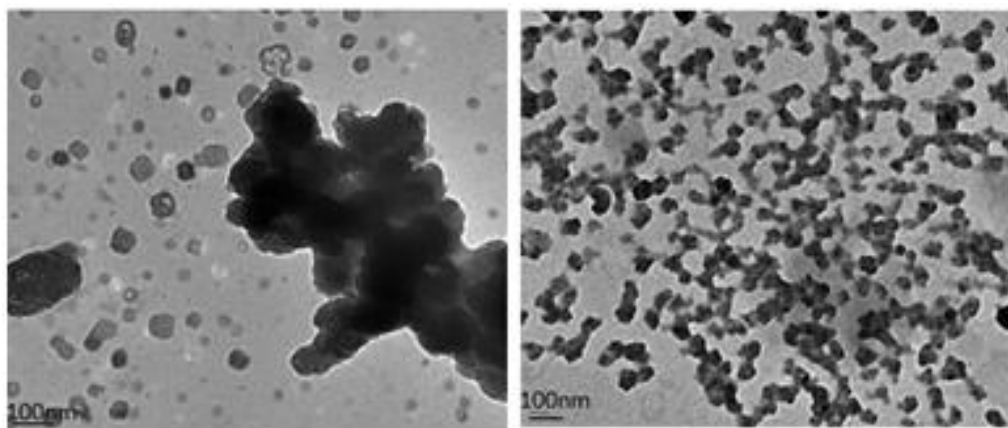


Figure II-15. TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% of ω -Flu-PI having different molar mass (a) $M_n=10000$ g/mole (Run 9, Table II-7), (b) $M_n = 16200$ g/mole (Run 10, Table II-7),

TEM image (Figure II-16) shows that in the presence of ω -MeTh-Py ($M_n=32000$ g/mole), spherical particles as well as rice grains were obtained simultaneously. Rice grains are probably formed due to the aggregation of metastable spherical particles which can also be seen in TEM image.

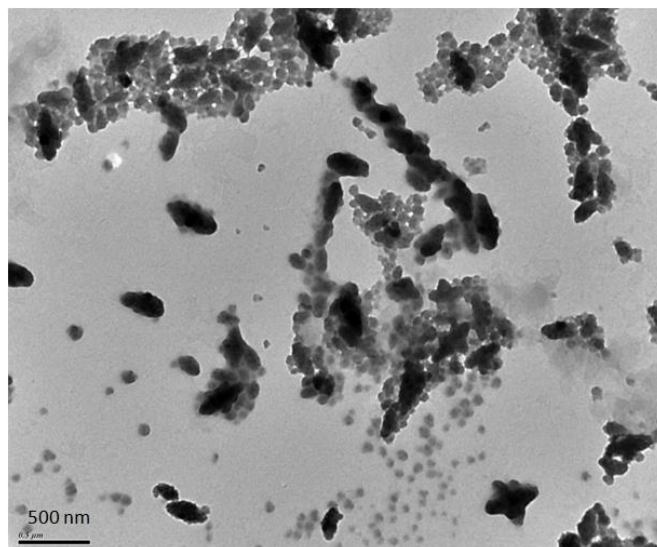

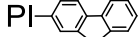




Figure II-16. TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% of ω -Flu-PI having a molar mass of 34000 g/mole (Run 11, Table II-7).

In order to put emphasis on the effect of the PI terminal function on PEDOT formation, a batch of living polyisoprene solution was divided into four lots in order to react with four different moieties, i.e. *N*-methylpyrrole-2-carboxaldehyde, fluorene-2-carboxaldehyde, 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde and thiophene-3-carboxaldehyde. By this way, four end-capped PI with identical molar mass and terminated by four different functional units were obtained. PEDOT was prepared using Fe(DBS)₃ in the presence of these four co-stabilizers. Table II-8 and Figure II-17 show that PEDOT particles obtained in the presence of ω -Py-PI are smaller than those obtained in the presence of other end-capped PI reactive stabilizers. It is noteworthy that all these functional groups differ by their oxidation potential following the order *N*-methylpyrrole (0.6V/SCE) < 3-methylthiophene (1.2 V/SCE) < fluorene (1.24V/SCE) < thiophene (2.3V / SCE). ω -Py-PI can therefore be oxidized easier than other co-stabilizer which explains the higher efficiency of ω -Py-PI. Consequently, the size of PEDOT particles increases with the oxidation potential of the terminal unit of the PI co-stabilizer.

Table II-8. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as an oxidant in toluene at 50°C.

Run	Co-stabilizer	Co-stabilizer form	Mn (co-stabilizer) (g/mole)	wt% of co-stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) ^b
14	ω-Py-PI		116000	20%	100-200
15	ω-Flu-PI		116000	20%	300-400
16	ω-MeTh-PI		116000	20%	200-300
17	ω-3Th-PI		116000	20%	300-500

a) Versus EDOT b) Calculated from TEM images after analyzing several images c) molar ratio :[Fe(DBS)₃]/[EDOT] =2.34.

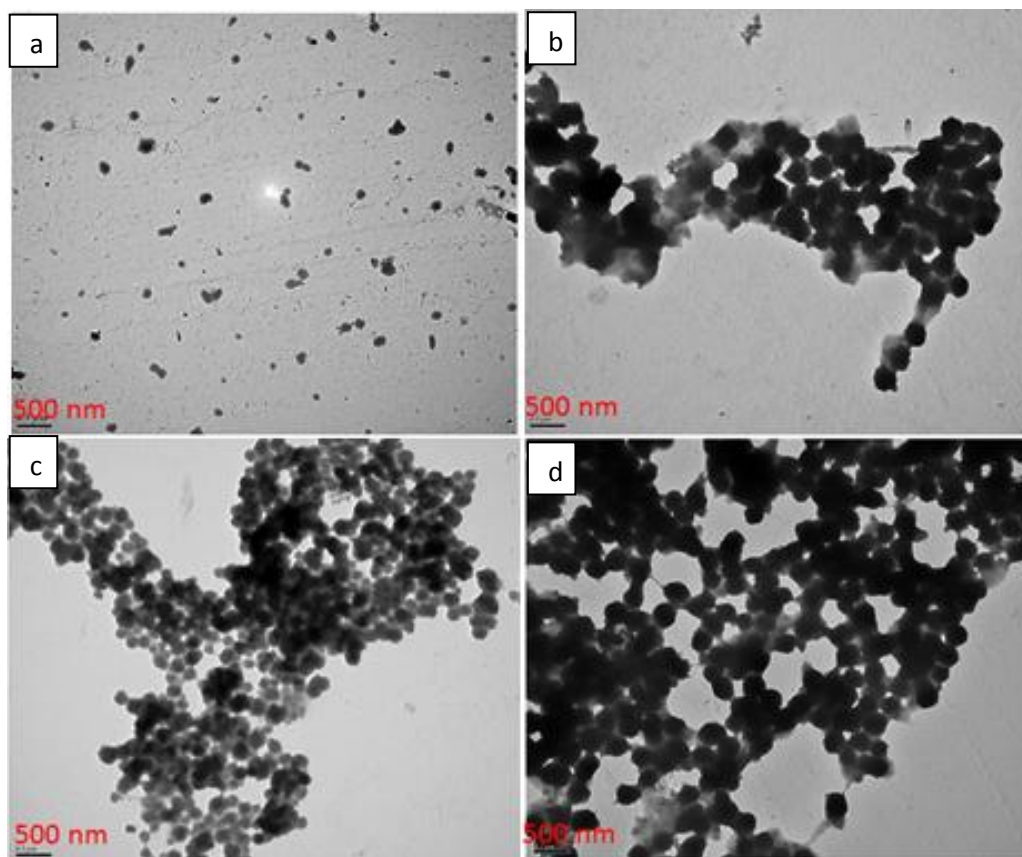


Figure II-17 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20wt% (vs. EDOT) PI based reactive co-stabilizer (ω-R-PI) having same molar mass (116000 g/mole) and different terminal units (a) ω-Py-PI (Run 14, Table II-8), (b) ω-Flu-PI (Run 15, Table II-8), (c) ω-MeTh-PI (Run 16, Table II-8) and (d) ω-3Th-PI (Run 17, Table II-8).

VI. Conductivity

Conductivity of PEDOT samples was measured using the conventional four –probe technique on dried pressed pellets. The results of these measurements are presented in Table II-9.

Table II-9. Conductivity measurement of PEDOT prepared with Fe(DBS)₃ as oxidant in the presence of ω -Py-PI.

Run	ω -Py-PI wt% vs EDOT	Conductivity (S/cm)
Run 6 Table II-2	0	0.02
Run 6 Table II-2 ^a	0	1
Run 5, Table II-5	50	1×10^{-3}
Run 7, Table II-5	10	1×10^{-3}

a) after washing several times with methanol.

As shown in Table II-9, conductivity of PEDOT increases with the concentration of Fe(DBS)₃ thanks to a presumably increase of the doping level. A conductivity of 0.02 S/cm is obtained at [Fe(DBS)₃]/[EDOT] molar ratio equal to 2.34 (Run 6 Table II-2). This conductivity increases to 1 S/cm when PEDOT is washed several times with methanol leading to the solvation of some impurities such as Fe(DBS)₂ insoluble in toluene. The conductivity decreases to 8×10^{-3} S/cm (Run 7, Table II-5) and to 1×10^{-3} S/cm (Run 5, Table II-5) when 10 wt% and 50 wt% of stabilizer are added respectively. This conductivity decrease is logically due to the incorporation of more insulating material (PI) to PEDOT particles.

VII. Conclusion

PEDOT particles were obtained using Fe(DBS)₃ as an oxidant/stabilizer in toluene as dispersant medium. A better control of the PEDOT particle morphology and stability was obtained by the addition of PI-based reactive co-stabilizer. The morphology and particle size were controlled by a fine tuning of the molar mass, concentration and functional end group of PI co-stabilizer. Pyrrole end-capped polyisoprene (ω -Py-PI) showed higher efficiency than fluorene, thiophene and methylthiophene end-capped polyisoprene (ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI, ω -MeTh-PI). It is noteworthy that with only 10 wt% of ω -Py-PI vs. EDOT, well-defined PEDOT particles could be obtained in toluene. The mechanism of formation of PEDOT particles in toluene is similar to that in aqueous media. Particles are formed by the combination of smaller particulates.

References

- [1] M. Mumtaz, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail, *Langmuir*, 2008, 24, 11911.
- [2] M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labrue, E. Cloutet, H. Cramail, *Macromolecules* 2008, 41,
- [3] M. Mumtaz, A. Cuendias, J. L. Putaux, E. Cloutet, H. Cramail, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1446.
- [4] Y. Xu, Z. Liao, J. Chen, W. Liu, (2007), U. K. patent, CN 101066941 A 20071107. Patent written in Chinese.
- [5] B. W. Jensen, J. Chen, K. West, G. Wallace. *Macromolecules* 2004, 37, 5930
- [6] T. K. Mandal, B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1999, 37, 3723.
- [7] S. G. Oh, S. S. Im, *Curr. Appl. Phys.* 2002, 2, 273.
- [8] Y. G. Han, Takafumi Kusunose, T. Sekino, *Synth. Met.* 2009, 159, 123.
- [9] M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail, *Langmuir*, 2009, 25, 13569.
- [10] A. J. Paine, *J. Colloid. Interf. sci.* 1990, 138, 157.
- [11] A. J. Paine, *Macromolecules*, 1990, 23, 3109.
- [12] J.Y. Hwang, M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 2003, 135, 21.

Chapter III

Preparation of PEDOT latex in organic solvents using FeCl_3 as an oxidant

I-Introduction

In chapter II, dodecylbenzene sulfonate groups were attached to iron(III) in order to enhance its solubility in organic solvents. By this way, it was possible to polymerize EDOT in organic solvents such as toluene and cyclohexane in the presence of polyisoprene based stabilizers.

In this chapter, another strategy is used to prepare PEDOT latex. Different solvent mixtures in which FeCl_3 (commercial oxidant) is soluble were used as dispersant media for EDOT polymerization. For example, a fraction of 2-propanol was blended with toluene or DCM in order to obtain a mixture that dissolves EDOT, FeCl_3 and the stabilizer in the same time. By this way, EDOT dispersion polymerization conditions were completely respected.

Various reactive stabilizers were tested for EDOT oxidative polymerization in organic solvents. Polyisoprenes terminated by a reactive terminal moiety toward PEDOT growing chains (*i.e* pyrrole, thiophene, fluorene) previously described were used as reactive stabilizers. Pyrrole functionalized polystyrene (ω -Py-PS) was used as reactive stabilizer. Sulfonate group end-capped polyisoprene was synthesized and used as steric electrostatic stabilizer. Effects of the organic solvents and their mixture on the stability and morphology of PEDOT latex were studied. The influence of the kind, molar mass, concentration and terminal moiety of the stabilizer on the morphology of PEDOT particles was also investigated. A comparison between PEDOT particles obtained with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ in toluene and those obtained with FeCl_3 in toluene/2-propanol has been carried out as this mixture of solvent was found to be best suited for EDOT dispersion polymerization.

II. Synthesis of polyisoprene based stabilizers

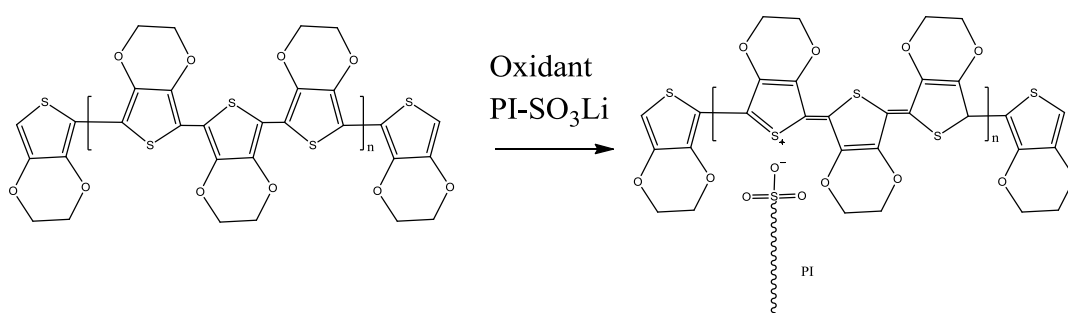
Two kinds of polyisoprene-based stabilizer were prepared: polyisoprene end-capped with reactive end-moiety (ω -X-PI) and polyisoprene end-capped with sulfonate end-group (PI-SO₃Li). ω -X-PI acts as a reactive stabilizer, while PI-SO₃Li acts as a steric/electrostatic stabilizer.

II-1. Synthesis of the reactive PI-based (ω -R-PI) stabilizers

Isoprene was polymerized by anionic polymerization using sec-butyllithium as an initiator in dried toluene at 40°C. The functionalization was performed by adding the corresponding carboxaldehyde at the end of the reaction. Details about the synthesis of the end-capped polyisoprene based reactive stabilizers are presented in chapter II.

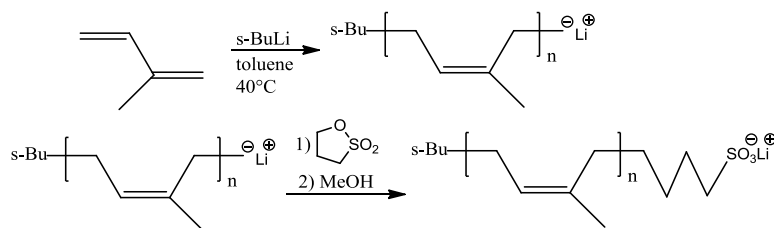
II-2. Synthesis of sulfonate end capped polyisoprene electrostatic stabilizers

Unlike classical steric stabilizers, a steric reactive stabilizer can react with EDOT during the polymerization process leading to covalent linkage between PEDOT particles and the reactive stabilizer. When PI-SO₃Li is used as a steric stabilizer, the terminal end group (SO₃⁻) plays the role of a counter-ion for oxidized PEDOT (see Scheme III-1), leading to the incorporation of polyisoprene into PEDOT particles by electrostatic forces, thus ensuring stabilization.



Scheme III-1. Doping of PEDOT in the presence of PI-SO₃Li

ω -lithium sulfonate-polyisoprene (PI-SO₃Li) was also prepared by anionic polymerization of isoprene using a method described in literature.¹⁻³ Toluene was used as a polymerization solvent and sec-butyllithium as an initiator at 40°C. Functionalization of polyisoprene with lithium sulfonate end group is carried out by the addition of 1,3-cyclopropane sulfone at the end of the reaction. Scheme III-2 shows the synthetic route to functionalized PI-SO₃Li.



Scheme III-2. Synthesis of ω -lithium sulfonate polyisoprene (PI-SO₃Li) by anionic polymerization.

Molar masses of PI-SO₃Li electrostatic stabilizers were determined by SEC using THF as eluent at 40°C. All stabilizers show a monomodal distribution with low dispersity (Table III-1 and Figure III-1).

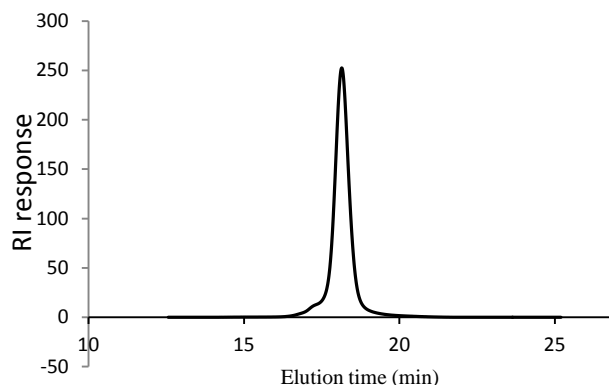


Figure III-1. SEC trace of PI-SO₃Li in THF at 40°C

Table III-1 Synthesis of sulfonate end-capped polyisoprene by anionic polymerization

Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole) ^a	\bar{D} ^d	% of functionalization
PI-SO ₃ Li	3000	1.1	91%
PI-SO ₃ Li	14000	1.2	C
PI-SO ₃ Li	54000	1.1	C
PI-SO ₃ Li	75000	1.1	C
PI-SO ₃ Li	116000	1.2	C

a) Calculated by SEC b) calculated from NMR spectrum
 functionalization percentage because of high PI molar mass,

c) not possible to calculate the
 d) \bar{D} : dispersity Mw/Mn.

Functionalized PI-SO₃Li was characterized by ¹H NMR in CDCl₃ (Figure III-2). ¹H NMR spectrum shows four signals at 1.71 ppm, 2.06 ppm, 4.60 ppm, 4.69 and 5.05 ppm attributed to polyisoprene. The signal at 2.28 ppm assigned to -CH₂-SO₃Li confirms the functionalization of polyisoprene with sulfonate end group. The functionalization degree can be estimated from the NMR spectrum from the values of the integration of signal at 2.28 ppm assigned to two protons (-CH₂-SO₃Li) and from the signals at 5.05 ppm 4.69 ppm and 4.60 ppm which corresponds to polyisoprene.

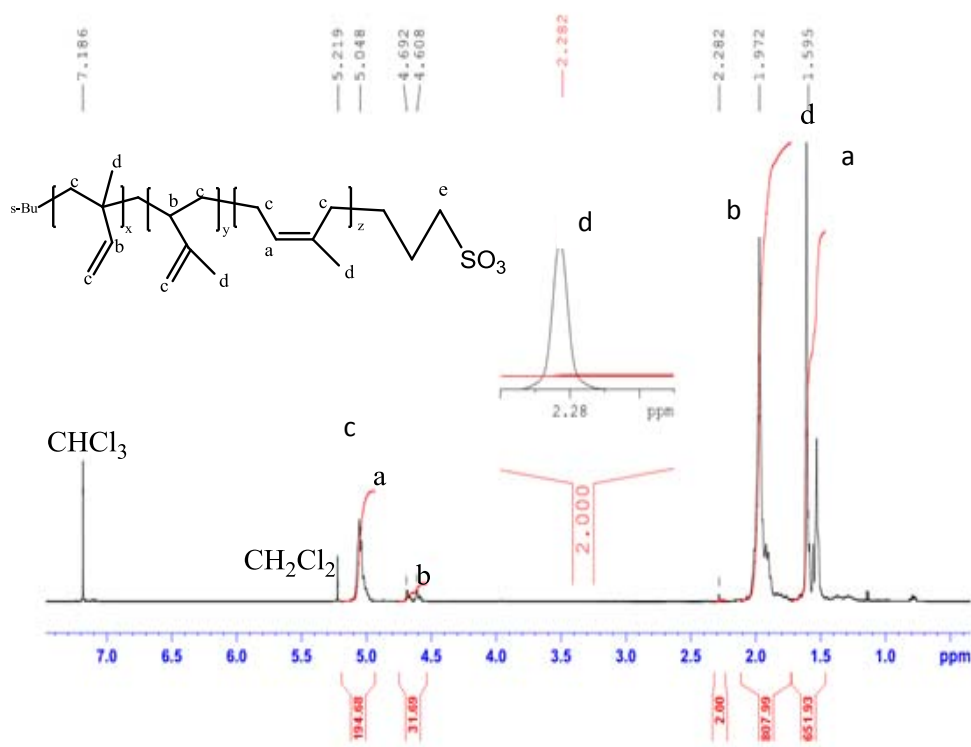


Figure III-2. ¹H NMR spectrum of PI-SO₃Li in CDCl₃ at 400MHz

Since terminal end group of PI-SO₃Li, SO₃Li, has poor affinity with non-polar solvents, it may lead to the formation of micellar aggregation. The behavior of PI-SO₃Li was analyzed by DLS at different concentrations and different angles in the solvent used for the polymerization of EDOT (*i.e.* toluene/2-propanol 9/1 v/v). Figure III-3 shows the results of this analysis. For all the prepared PI-SO₃Li, a very low scattering intensity was detected at the concentration of 2.5g/L, which is the concentration used during EDOT polymerization. This indicates low aggregation and good solubility of PI-SO₃Li in the solvent of EDOT polymerization reaction, at the concentration needed for stabilizing PEDOT. A moderate

scattering intensity was detected when the concentration was increased to 15g/L. Figure III-3 shows the autocorrelation function and the relaxation time distribution for PI-SO₃Li having a molar mass of 75000 g/mole at the concentration of 15g/L and at 25°C. Figure III-3 shows a population with a hydrodynamic radius, R_H , of 1-10 nm which corresponds to free chains (unimers) in solution. We can see another population with a hydrodynamic radius (R_H) of 54 nm. This hydrodynamic radius increases to 95 nm when the molar mass of PI-SO₃Li decreases to 14000 g/mole. These dimensions can be the signature of micellar aggregates. However, PI-SO₃Li concentrations used in PEDOT synthesis were always below 5 g/L. So, dispersion polymerization conditions were completely respected, as PI-SO₃Li was soluble at this concentration.

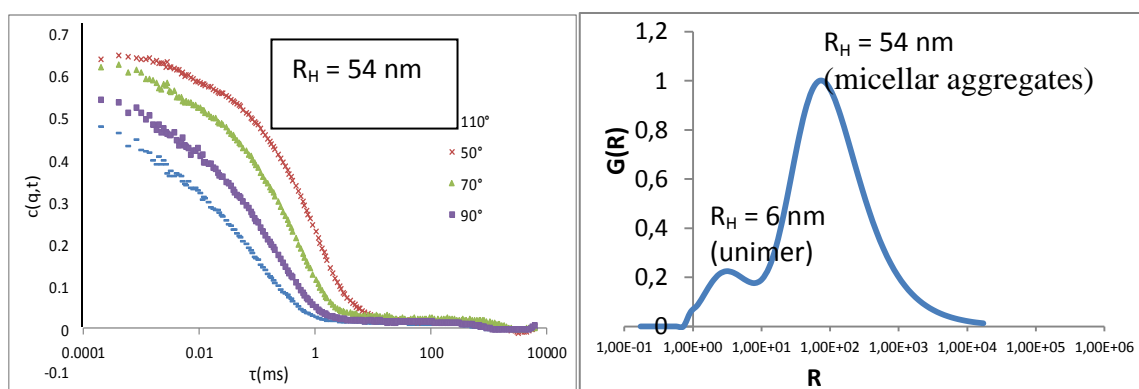
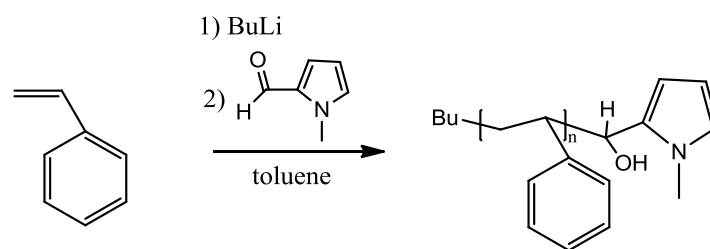


Figure III-3 : Autocorrelation function and the relaxation time distribution for PI-SO₃Li having a molar mass of 75000 g/mole at the concentration of 15g/L in toluene/2-propanol 9/1 v/v and at 25°C.

II-3. Synthesis of pyrrole end-capped polystyrene (ω -Py-PS)

Pyrrole end-capped polystyrene was prepared by anionic polymerization of styrene using sec-butyllithium as initiator at room temperature in toluene. The addition of 2-pyrrole carboxaldehyde at the end of the reaction leads to the functionalization of polystyrene with pyrrole moiety (Scheme III-3).



Scheme III-3. Synthesis of pyrrole end-capped polystyrene (ω -Py-PS) by anionic polymerization

ω -Py-PS molar masses were analyzed by SEC using THF as eluent at 40°C. All stabilizers show a monomodal distribution with low dispersity (Table III-3 and Figure III-4). Nevertheless, the structure of ω -Py-PS was not confirmed by ^1H NMR because pyrrole ring protons were eclipsed by those of styrene ring (Figure III-5). However, when 2-pyrrole carboxaldehyde was added a clear color change from red to colorless, then yellow, was observed. The same color change was observed during the synthesis of ω -Py-PI. This may indicate that the functionalization was achieved.

Table III-3 synthesis of sulfonate end capped polyisoprene by anionic polymerization

Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole) ^a	\mathcal{D}^b
ω -Py-PS	5000	1.1
ω -Py-PS	16000	1.2
ω -Py-PS	54000	1.2

a) Calculated by SEC

b) \mathcal{D} : dispersity Mw/Mn.

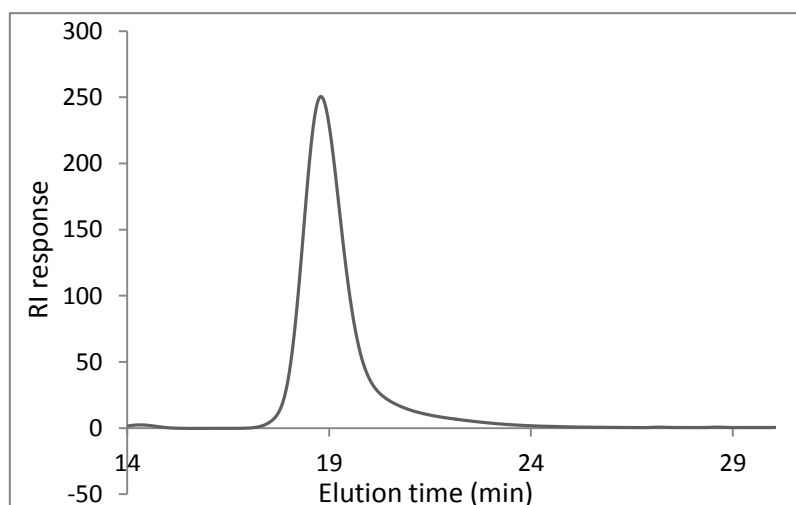


Figure III-4. SEC of ω -Py-PS in THF at 40°C

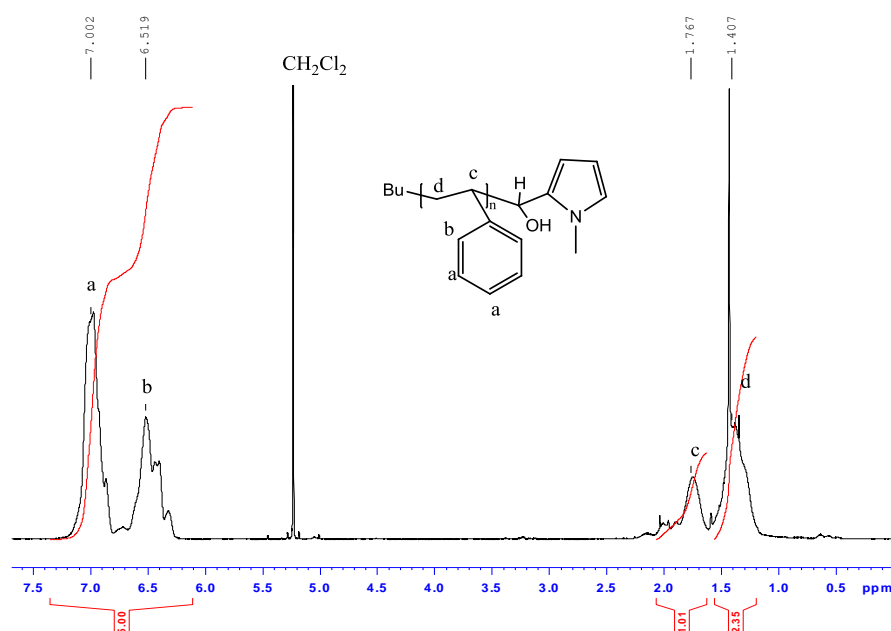


Figure III-5. ¹H NMR spectrum of ω-Py-PS in CD₂Cl₂ at 400MHz

III. Polymerization of EDOT using FeCl₃ as an oxidant in the presence of polyisoprene based reactive stabilizer

PEDOT samples were prepared in different solvent mixtures in the presence of different kinds of end-capped PI with different molar masses and different terminal functional units (ω-Py-PI, ω-Flu-PI, ω-3-Th-PI and ω-MeTh-PI) using FeCl₃ as an oxidant. The effects of the molar mass and the concentration of the stabilizer on the size and the morphology of PEDOT particles were studied. It is noteworthy that when FeCl₃ is used instead of Fe(DBS)₃ as an oxidant for EDOT polymerization, polyisoprene becomes the main stabilizer and not a “co-stabilizer”. This permitted us to see the real effect of functional polyisoprene-based stabilizer on PEDOT morphology.

III-1. Preparation of PEDOT latex in different organic solvents. Effect of the solvent on PEDOT particle stability and morphology

The solubility of EDOT, polyisoprene and FeCl₃ differs according to the solvent. The rate of the reaction depends also on the solvent. For example, although FeCl₃ is well soluble, EDOT polymerization cannot be performed in alcoholic media because polyisoprene is not soluble and because of the presence of FeCl₃/solvent complex which slows down the reaction. In some other organic solvents such as methylene chloride, toluene and cyclohexane,

polyisoprene is well soluble but the oxidant (FeCl_3) is not totally soluble. The addition of alcohol fraction can enhance the solubility of FeCl_3 , but can slow the reaction at room temperature, leading us to increase the reaction temperature and time. Consequently, the choice of solvent, reaction temperature and time should be carefully tuned in order to obtain dispersible PEDOT particles. Table III-4 shows the results of the polymerization of EDOT using FeCl_3 as an oxidant in the presence of ω -Py-PI ($M_n=62000$, 20 wt% vs EDOT) in different organic solvents at different conditions.

Table III-4. Preparation of PEDOT particles using FeCl_3 as an oxidant in organic solvents in the presence of ω -Py-PI ($M_n = 62000\text{g/mole}$) 20 wt% vs. EDOT.

Run	Solvent	Reaction time	T ($^{\circ}\text{C}$)	Yield	Particle size (nm) ⁽¹⁾
1	Toluene	7h	50	-	precipitation
2	Toluene/propanol : 95/05 v/v	7h	50	90%	50-100
3	Toluene/propanol : 90/10 v/v	7h	50	70%	35-60
4	Toluene/propanol : 80/20 v/v	7h	50	0%	
5	DCM/propanol : 95/05 v/v	4h	50	100%	ill defined particles
6	DCM/propanol : 90/10 v/v	4h	50	100%	ill defined particles
7	DCM/propanol : 80/20 v/v	6h	50	50%	Sheet 400-500 nm
8	THF	7h	50	0%	
9	THF	24h	60	60%	300-400

1) Determined by TEM after analyzing several images.

When only toluene was chosen as a solvent for EDOT polymerization (Run 1, Table III-4), precipitation of PEDOT was obtained because FeCl_3 is not totally soluble in toluene. The addition of small amount of 2-propanol enhances the solubility of FeCl_3 . When 5 vol% of 2-propanol was added (Run 2 Table III-4), spherical well calibrated PEDOT nano-objects were obtained with a good yield (90%). The diameter of PEDOT particles prepared in the presence of 20% of ω -Py-PI having a molar mass of 62000 g/mole is 50-100 nm. When the fraction of 2-propanol increases to 10 vol% (Run 3, Table III-4), the yield decreases to 70% and particle size to 35-60 nm. The lower yield is due to the higher volume of 2-propanol which slows the reaction. TEM images show that PEDOT particles in toluene/2-propanol: 90/10 v/v (Figures III-6-b) are smaller, more calibrated and have a better size distribution than those prepared in toluene/2-propanol: 95/5 v/v (Figure III-6-a), in agreement with the higher efficiency of ω -Py-PI in toluene/2-propanol: 90/10 v/v.

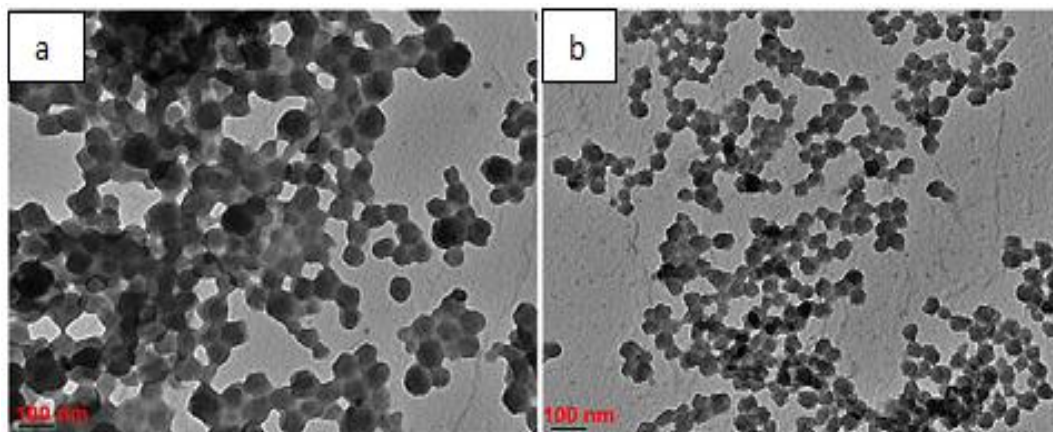


Figure III-6 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20 wt%. of ω -Py-PI having a molar mass of 62000g/mole in toluene/2-propanol: a) in toluene/2-propanol 95/5 v/v (Run 2, Table III-4), b) in toluene/2-propanol 90/10 v/v (Run 3, Table III-4).

When methylene chloride (DCM) is used as a solvent for EDOT polymerization, it is also necessary to add some 2-propanol to enhance the solubility of FeCl_3 . In this solvent mixture (*i.e.* DCM/2-propanol), higher yield is obtained in a shorter period of time than in toluene/2-propanol (Runs 5 and 6, Table III-4). The polymerization is possible even when the percentage of 2-propanol increases to 20 vol% (Run 7, Table III-4), which was not possible in a mixture of toluene/2-propanol: 80/20 v/v (Run 4, Table III-4). This behavior means that FeCl_3 is more efficient for EDOT polymerization in DCM/2-propanol than in toluene/2-propanol. It is noteworthy that dielectric constant of DCM (8.93) is higher than that of toluene (2.38). Indeed, higher dielectric constant increases the charge separation and consequently, accelerates the oxidation of EDOT.

However, the ω -Py-PI is less efficient as stabilizer in DCM/2-propanol. Sedimentations of PEDOT were obtained when the ratio of 2-propanol was 5 vol% and 10 vol%. PEDOT can be redispersed in toluene after stirring in an ultrasound bath. TEM images (Figure III-7-a) show very small and agglomerated particles of 30-50 nm diameter when the ratio of DCM/2-propanol is 95/5. When the percentage of 2-propanol was increased to 20 vol%, disc like particles of 400-500 nm diameter and 20 nm thickness were obtained (Figure III-7-b).

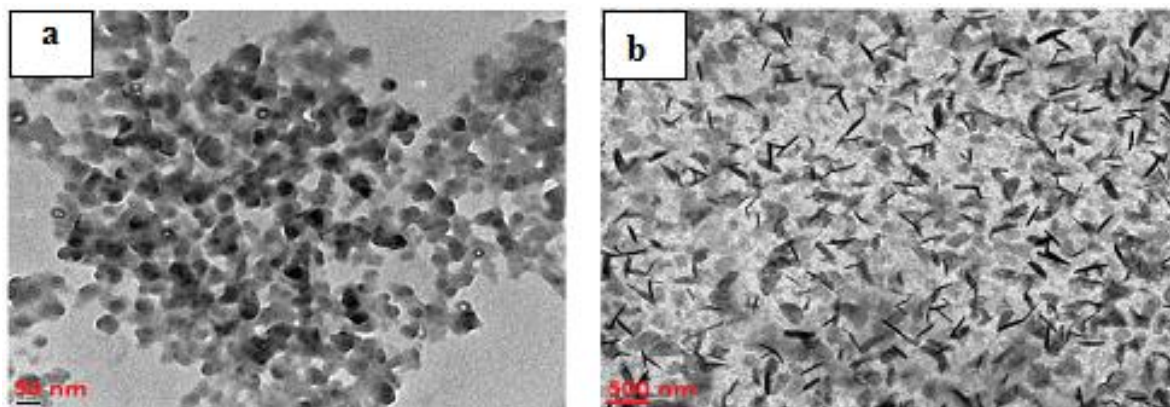


Figure III-7 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20 wt%. of ω -Py-PI having a molar mass of 62000g/mole in DCM/2-propanol: a) DCM/propanol 95/5 v/v (Run 5, Table III-4), b) DCM/propanol 80/20 v/v (Run 7, Table III-4).

In THF, all the reactants (FeCl_3 , ω -Py-PI and EDOT) are soluble, but the rate of the reaction is very slow. The yield is less than 10% after 7 hours of the reaction at 50°C. The reaction temperature was increased to 60°C and the reaction period to 24 hours (Run 9, Table III-4). Under these conditions, the yield is increased to 60% and PEDOT particles of 300-400 nm diameter were obtained (Figure III-9).

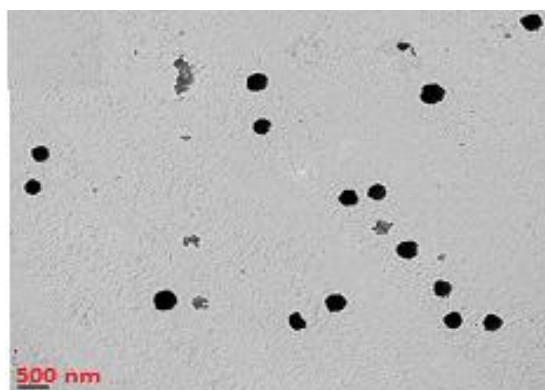


Figure III-9 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20 wt%. of ω -Py-PI having a molar mass of 62000g/mole in THF (Run 9, Table III-4).

The previous study of EDOT polymerization in different mixtures of organic solvents shows that well calibrated spherical particles with narrow size distribution were obtained in a

mixture of toluene/2-propanol: 90/10 v/v, while particles prepared in DCM/2-propanol were ill-defined and particles prepared in THF have bigger size. This indicates the ω -Py-PI is more efficient in toluene/2-propanol mixture: 90/10 v/v. For this reason, this solvent mixture was preferred as dispersant phase for EDOT polymerization for further studies.

III-2 Dispersion polymerization of EDOT in Toluene/2-propanol in the presence of ω -X-PI reactive stabilizer

Polyisoprene based reactive stabilizer showed a good efficiency as a co-stabilizer for PEDOT in toluene using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant. When FeCl_3 is used instead of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$, functionalized polyisoprene becomes the main stabilizer. This enables us to see the real efficiency of this stabilizer. The effects of the molar mass, the concentration and the terminal end group on the morphology of PEDOT particles were studied. The ratio of 2-propanol in the solvent was fixed at 10 vol% in order to ensure a very good solubility of FeCl_3 . Particles were characterized by TEM and by DLS. The results are shown in Table III-5.

III-2-1. Effect of the molar mass and the concentration of ω -Py-PI on particle morphology

As shown in Table III-5, PEDOT nano-objects were obtained when functionalized polyisoprene based polymer was used as a stabilizer. This was confirmed by TEM images and DLS analysis. When non-functionalized polyisoprene (Runs 1 and 2, Table III-5) was used, precipitation of PEDOT was observed. This proves clearly that the terminal end group is very important for the stabilization of PEDOT, as it reacts with EDOT and with the growing oligoEDOT at the beginning of the reaction and by this way, permits the incorporation of the stabilizer to PEDOT particles ensuring the stabilization, as previously mentioned.

Table III-5. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v at 50°C.

Run	Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole)	Wt% of stabilizer introduced ^a	Particle diameter (nm) ^b
1	PI	20000	50%	precipitation
2	PI	54000	50%	precipitation
3	ω -Py-PI	3800	50%	precipitation
4	ω -Py-PI	10000	50%	200-300
5	ω -Py-PI	16100	50%	35-75
6	ω -Py-PI	47000	50%	30-60
7	ω -Py-PI	62000	50%	25-40
8	ω -Py-PI	62000	20%	40-60
9	ω -Py-PI	62000	10%	50-80
14	ω -Py-PI	116000	20%	80-150

a) versus EDOT b) measured by TEM after analyzing several images

Table III-5 shows the effect of the molar mass and the concentration of the stabilizer when pyrrole functionalized polyisoprene (ω -Py-PI) was used. As it is shown in this Table, in the presence of low molar mass ω -Py-PI (3800 g/mol) no stable dispersion was formed, only PEDOT precipitation was obtained (Run 3, Table III-5). When the molar mass of ω -Py-PI was increased to 10000 g/mole, dispersible PEDOT particles were obtained. TEM image (Figure III-10-a) shows that this dispersion consists of very small spherical particles of 20-30 nm diameter that agglomerate to form bigger ones of 200-300 nm. Spherical calibrated particles with narrow size distribution were obtained when the molar mass of the stabilizer increases above 16100 g/mole as shown by TEM images (Figure III-10 and III-11). Figure III-10 and Table III-5 show that the particle size decreases with the increase of the stabilizer molar mass (ω -Py-PI). The increase in ω -Py-PI molar mass leads to a higher surface coverage of PEDOT particles which results in the formation of a higher number of stable primary particles at the beginning of the reaction. Consequently, smaller particles are formed. The same result was obtained with Fe(DBS)₃ as an oxidant/stabilizer in the presence of ω -Py-PI as co-stabilizer. Same feature was noticed by Mumtaz *et al.* for the dispersion polymerization of PEDOT in aqueous media in the presence of reactive stabilizer. [5-8]

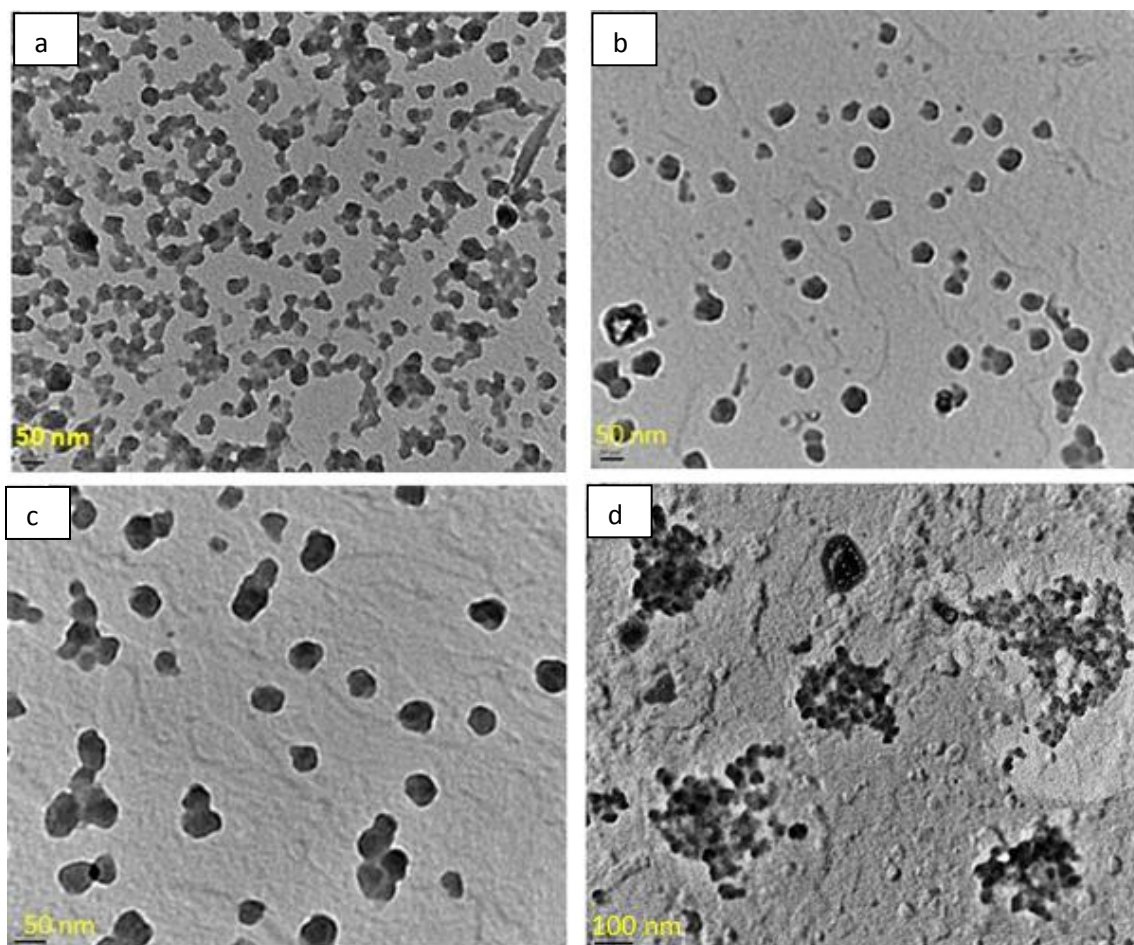


Figure III-10 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% of ω -Py-PI having different molar masses (a) $M_n=62000$ g/mole (Run 7, Table III-5), (b) $M_n = 47000$ g/mole(Run 6, Table III-5), (c) $M_n = 16100$ g/mole(Run 5, Table III-5) and (d) $M_n = 10000$ g/mole (Run 4, Table III-5).

However, TEM images (Figure III-11) show that particle size of PEDOT prepared in the presence of 20 wt% vs EDOT of ω -Py-PI with a molar mass of 116000 g/mole (Run14, Table III-5) is bigger than those prepared in the presence of ω -Py-PI with a molar mass of 62000 g/mole (Run 8, Table III-5). This can be explained as follow:

When the molar mass of the stabilizer increases, the ratio of the reactive end-moiety in the polyisoprene stabilizer (*i.e.* pyrrole end-moiety) decreases. For example, the ratio of pyrrole moiety per isoprene units increases from 1/1706 to 1/911 when the molar mass of ω -Py-PI decreases from 116000 g/mole to 62000 g/mole. As pyrrole moiety is the active part of the stabilizer, the decrease in the ratio of pyrrole end moiety will lead to a diminution of the stabilizer efficiency.

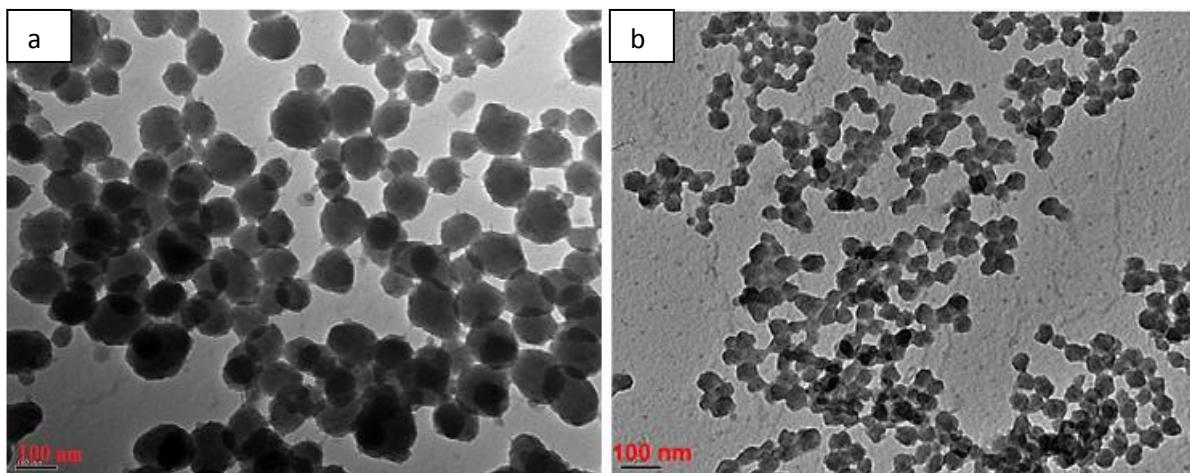


Figure III-11 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20 wt%. of ω -Py-PI having different molar mass (a) Mn=116000 g/mole (Run 14, Table III-5), (b) Mn = 62000 g/mole(Run 8, Table III-5)

The particle size decreases also when the concentration of the stabilizer increases (Figure III-12). The presence of higher amount of the stabilizer results in the formation of higher number of stable primary particles at the beginning of the reaction leading to the formation of smaller particles at the end of the reaction,^{9,10} as we explained in chapter II.

It is noteworthy that spherical PEDOT particles of 50-80 nm were obtained in the presence of only 10 wt% vs EDOT of ω -Py-PI having a molar mass of 62000g/mole (Run 9, Table III-5, Figure III-12-a) , which proves a very good efficiency of ω -Py-PI as stabilizer for PEDOT in toluene/propanol 9/1 v/v.

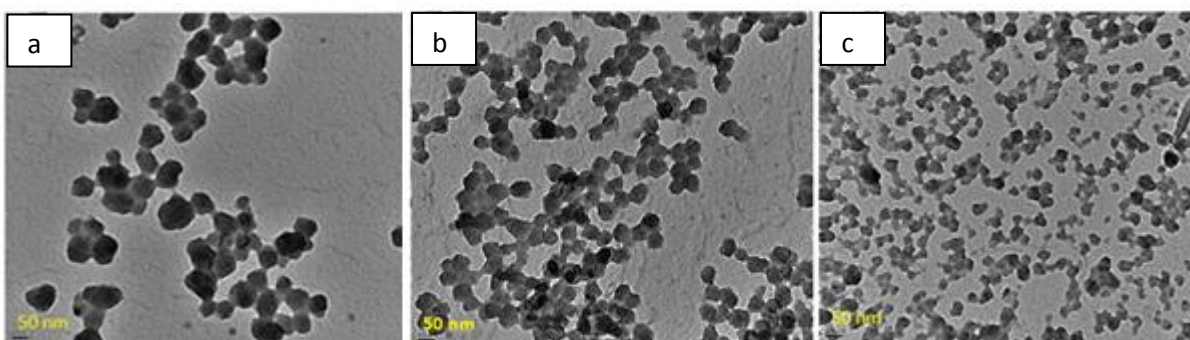


Figure III-12: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of ω -Py-PI05 Mn=62000g/mol. a) 10wt % vs EDOT and FeCl₃ as an oxidant, particles of 50-80 nm diameter b) 20wt % vs EDOT and FeCl₃ as an oxidant, particles of 30-60 nm diameter c) 50wt % vs EDOT and FeCl₃ as an oxidant, particles of 25-40 nm diameter.

ω -Flu-PI and ω -MeTh-PI were also used as PEDOT stabilizers in toluene/propanol 90/10 v/v. Different end-capped PI with different molar masses were tested. The results of this study are presented in Table III-6. TEM images (Figure III-13) show that well defined spherical PEDOT particles were obtained with ω -Flu-PI. Particle size increases from 80-250 nm (Run 10, Table III-6, Figure III-13-a) to 300-450 nm (Run 11, Table III-6, Figure III-13-b) when the molar mass of ω -Flu-PI decreases from 90000 g/mole to 22000g/mole, which proves again the effect of the stabilizer molar mass on PEDOT particle size.

ω -MeTh-PI is also efficient as PEDOT stabilizer in toluene/propanol 9/1. Well-defined spherical particles of 100-150 nm diameter with a very narrow size distribution were obtained with ω -MeTh-PI having a molar mass of 34000 g/mole (Figure 13-c, Run 13 Table III-6).

Table III-6. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v at 50°C.

Run	Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole)	Wt% of stabilizer introduced ^b	Particle diameter (nm) ^b
10	ω -Flu-PI	90000	50%	80-250
11	ω -Flu-PI	22000	50%	300-450
12	ω -Flu-PI	11000	50%	precipitation
13	ω -MeTh-PI	34000	50%	100-150

a) versus EDOT b) by TEM after analyzing several images.

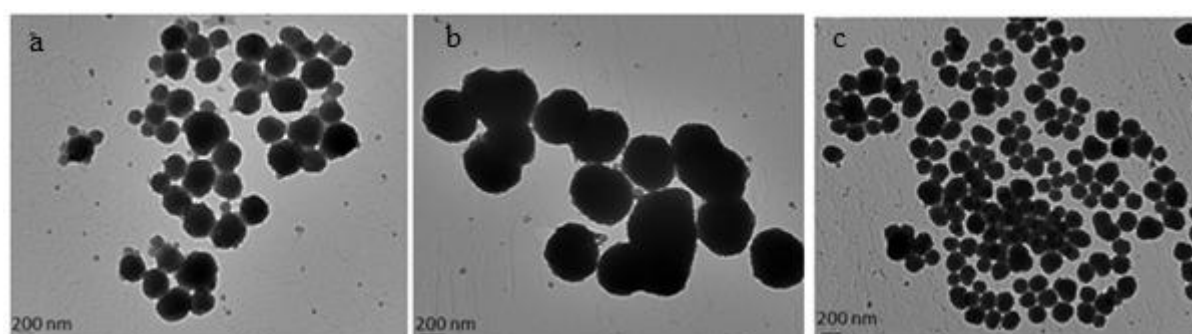


Figure III-13. TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of polyisoprene end-capped with different moieties, a) with ω -Flu-PI (Mn=90000 g/mole) (Run10, Table III-6) b) with ω -Flu-PI (Mn = 22000 g/mole) (Run 11, Table III-6) c) with ω -MeTh-PI (Mn = 34000 g/mole) (Run 13, Table III-6).

III-2-2. Analysis of PEDOT particles by DLS

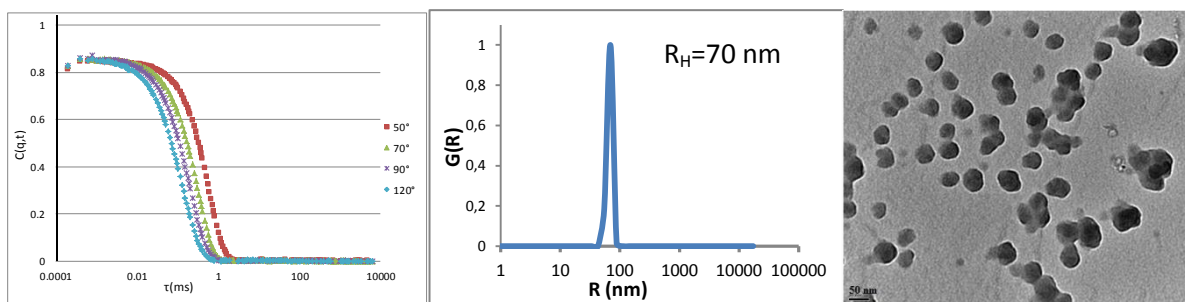


Figure III-14 DLS analysis, TEM, of PEDOT prepared in the presence of ω -Py-PI05, $M_n=62000$ g/mole, 50 wt% vs. EDOT (Run 7 Table III-5). a-1) correlation function. a-2) relaxation time distribution at 90° . b) TEM image.

PEDOT particles were characterized by DLS measurements in toluene at a concentration of 0.5g/L at 25°C using ALV correlator control application. Figure III-14 and Table III-7 present the results of these analyses. Table III-7 shows that PEDOT particle size calculated with DLS measurements is higher than that calculated by TEM images because PEDOT particles are swollen by the solvent as observed previously. It is also possible that particle agglomeration occurs especially for Runs 8 and 9 where particle size calculated by DLS is more than 2 times bigger than that measured by TEM.

Table III-7. Preparation of PEDOT particles using FeCl_3 as an oxidant in toluene at 50°C in the presence of ω -Py-PI.

Run	M_n (stabilizer) (g/mole)	Wt% of stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) by TEM	PEDOT particle diameter (nm) by DLS analysis ^b
5	16000	50%	35-75	75-125
6	47000	50%	30-60	60-100
7	62000	50%	25-40	55-70
8	62000	30%	40-60	115-170
9	62000	10%	50-80	134-194

a) Versus EDOT b) calculated at 90° .

molar ratio: $\text{FeCl}_3/\text{EDOT} = 2.34$ mol/mol

The effect of the molar mass and the concentration on PEDOT particle size is also confirmed by DLS measurements. DLS measurements show that particle size decreases from (60-100 nm) to (55-70 nm) when the stabilizer molar mass increases from 47000 g/mole to 62000 g/mole. The particle size also decreases from (115-170 nm) to (55-70 nm) when the

concentration of the stabilizer increases from 10 wt% to 50 wt% versus EDOT, in agreement with the TEM observations previously described.

III-2-3. Effect of the end-moiety of the stabilizer on the particle morphology

The effect of the stabilizer end-moiety of the functionalized PI on PEDOT particle morphology was investigated. PEDOT was prepared in the presence 20 wt% vs EDOT of polyisoprene functionalized with different end-moieties (ω -Py-PI, ω -Flu-PI, ω -MeTh-PI and ω -Th-3-PI). All functional polyisoprenes are issued from the same batch of polyisoprene lithium ensuring the same molar mass of all functional stabilizers. The molar mass of each functionalized polyisoprene (measured before the functionalization) is 116000 g/mole. The results of this study are presented in Table III-8. TEM images (Figure III-15) show that PEDOT particles prepared in the presence of ω -Py-PI are smaller than those prepared in the presence of other functionalized polyisoprene. Similar results were obtained when PEDOT was polymerized in toluene with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant. This confirms that ω -Py-PI is more efficient than other functionalized polyisoprene reactive stabilizers.

Table III-8. Preparation of PEDOT particles using FeCl_3 as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v at 50°C.

Run	Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole)	Wt% of stabilizer introduced ^b	Particle diameter (nm) ^b
14	ω -Py-PI	116000	20%	80-150
15	ω -Flu-PI	116000	20%	50-80, 100-200
16	ω -MeTh-PI	116000	20%	100-300
17	ω -3Th-PI	116000	20%	100-200

a) versus EDOT b) determined by TEM after analyzing several images

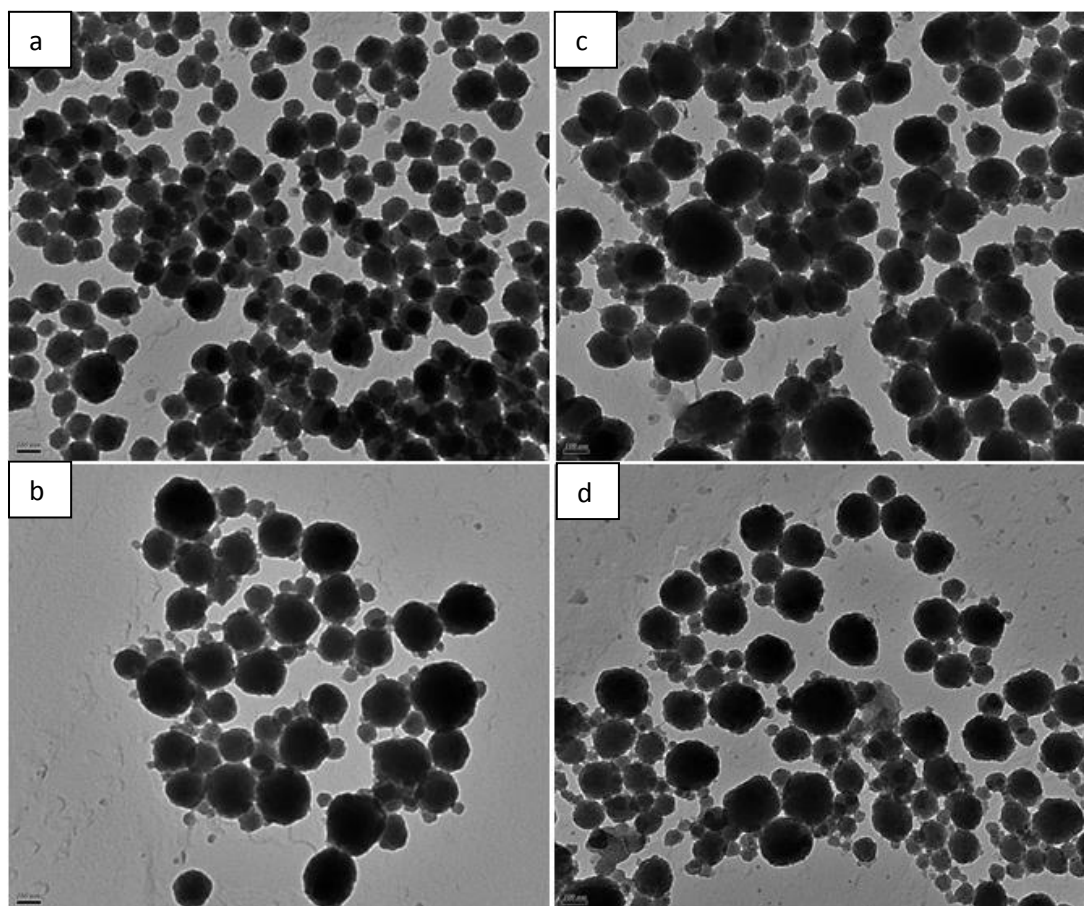


Figure III-15: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20wt% (vs. EDOT) PI based reactive stabilizer (ω -R-PI) having same molar mass (116000 g/mole) and different terminal units (a) ω -Py-PI: particles of 80-150nm diameter (Run 14, Table III-8), (b) ω -th-3-PI: particles 100-250nm (Run 17, Table III-8), (c) ω -MeTh-PI: particles 100-300nm diameter (Run 16, Table III-8) and (d) ω -Flu-PI: particles 50-80 nm diameter(minority) and 100-200 nm (Run 15, Table III-8). Scales indicate 100 nm.

The higher efficiency of ω -Py-PI is due to the lower oxidation potential of pyrrole as compared to other functional groups as we explained in chapter II. In fact, lower oxidation potential makes the oxidation of ω -Py-PI easier than other stabilizers. By this way, all the terminal units of the stabilizer are oxidized at the beginning of the reaction and react with the growing PEDOT chains ensuring efficient stabilization of PEDOT particles.

III-2-4. Comparaison between PEDOT particles obtained using FeCl_3 and those obtained using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidants

Figure III-16-a shows that with only 10 wt% vs EDOT of ω -Py-PI (62000 g/mole) (Run 9, Table III-5), well calibrated PEDOT nano-objects were obtained with a very small size (50-80 nm), while when $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ was used as an oxidant, in the same conditions in toluene, the size of the particles was bigger (300-450 nm) (see chapter II). Similar results were obtained with the other functionalized polyisoprene based stabilizer (Table III-9). Yet there are many kinds of stabilizers when $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant/stabilizer in the presence of functionalized polyisoprene based stabilizer: DBS^- , $\text{Fe}(\text{DBS})_2$ and ω -X-PI, while the only stabilizer is ω -X-PI when FeCl_3 is used as an oxidant. This proves that functionalized polyisoprene is more efficient in toluene/2-propanol 90/10 v/v with FeCl_3 as an oxidant than in toluene with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$. When $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant in toluene, the reaction is completely finished after 5 hours, while it is slower when FeCl_3 is used in toluene/propanol 9/1 v/v (the yield is only 70% after 7 hours). This may explain the better efficiency of ω -Py-PI with FeCl_3 as an oxidant. The slow reaction will leave a better chance to pyrrole end-unit to be oxidized and to react with EDOT at the beginning of the reaction ensuring stabilization. In other words, better stabilizer efficiency can be obtained if the rate of stabilizer adsorption onto the growing particles exceeds the polymerization rate, as already reported by Hwang *et al.*^[14] In addition, when $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant, DBS^- plays the major role of stabilizer even in the presence of a co-stabilizer leading to bigger particles.

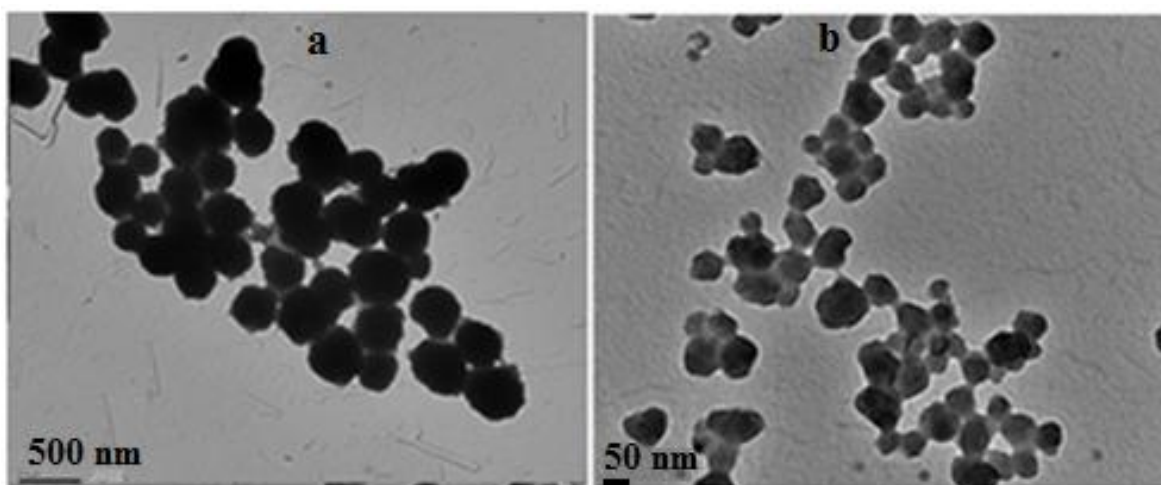


Figure III-16: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 10wt% vs EDOT of ω -Py-PI $M_n=62000\text{g/mol}$. a) in the presence of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant, particles of 300-450nm diameter b) in the presence of FeCl_3 as an oxidant, particles of 50-80 nm diameter

Table III-9. Comparison of PEDOT particle features obtained with FeCl₃ as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v or with Fe(DBS)₃ in toluene (50°C).

Stabilizer	Mn(stabilier) (g/mole)	wt% of stabilizer introduced ^a	Particle diameter with Fe(DBS) ₃ (nm) ^b	Particle diameter with FeCl ₃ (nm) ^b
ω-Py-PI	16100	50%	80-120	35-75
ω-Py-PI	47000	50%	60-120	30-60
ω-Py-PI	62000	50%	50-80	25-50
ω-Py-PI	62000	10%	300-450	50-80
ω-Py-PI	116000	20%	100-200	80-150
ω-Flu-PI	116000	20%	300-400	50-80, 100-200
ω-MeTh-PI	116000	20%	200-300	100-300
ω-3Th-PI	116000	20%	300-500	100-200

a) Vs EDOT.

b) determined by TEM after analyzing several images

III-3. Dispersion polymerization of EDOT in the presence of polyisoprene-based steric/electrostatic stabilizer

PEDOT was prepared in the presence of ω-lithium sulfonate polyisoprene as steric/electrostatic stabilizer and FeCl₃ or Fe(DBS)₃ as an oxidant. PI-SO₃Li is aimed to play a role of counter ion during EDOT polymerization. The effect of the oxidant and the molar mass of the stabilizer on the morphology of PEDOT particles were studied. Table III-10 shows the results of this study.

Table III-10. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v at 50°C in the presence of different molar masses PI-SO₃Li.

Run	Oxidant	Stabilizer	Mn of the stabilizer (g/mol)	Stabilizer introduced (wt%) ^a	Particle diameter (nm) ^b
1	Fe(DBS) ₃	PI-SO ₃ Li	54000	50%	Agglomerate of particles of 70-90 nm
2	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	3000	50%	precipitation
3	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	14000	50%	600-800
4	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	54000	50%	250-300
5	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	75000	50%	150-250
6	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	116000	20%	100-220

a) versus EDOT

b)calculated from TEM images after analyzing several images.

When $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ was used as an oxidant in the presence of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ with a molar mass of 54000 g/mol (Run 1 Table III-10), agglomerated particles of 70-90 nm were obtained (Figure III-17). The same morphology was obtained when no co-stabilizer was used in the presence of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as already described in chapter II. This means that $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ is not efficient enough when $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant. In fact, during the oxidation of EDOT in the presence of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$, PI-SO_3^- plays the role of counter ion for oxidized PEDOT ensuring electrostatic interactions between PEDOT and the stabilizer, as we mentioned previously. When $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant, DBS^- will also be a counter ion for oxidized PEDOT. Consequently, there will be a competition between PI-SO_3^- and DBS^- which reduces the efficiency of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ as co-stabilizer.

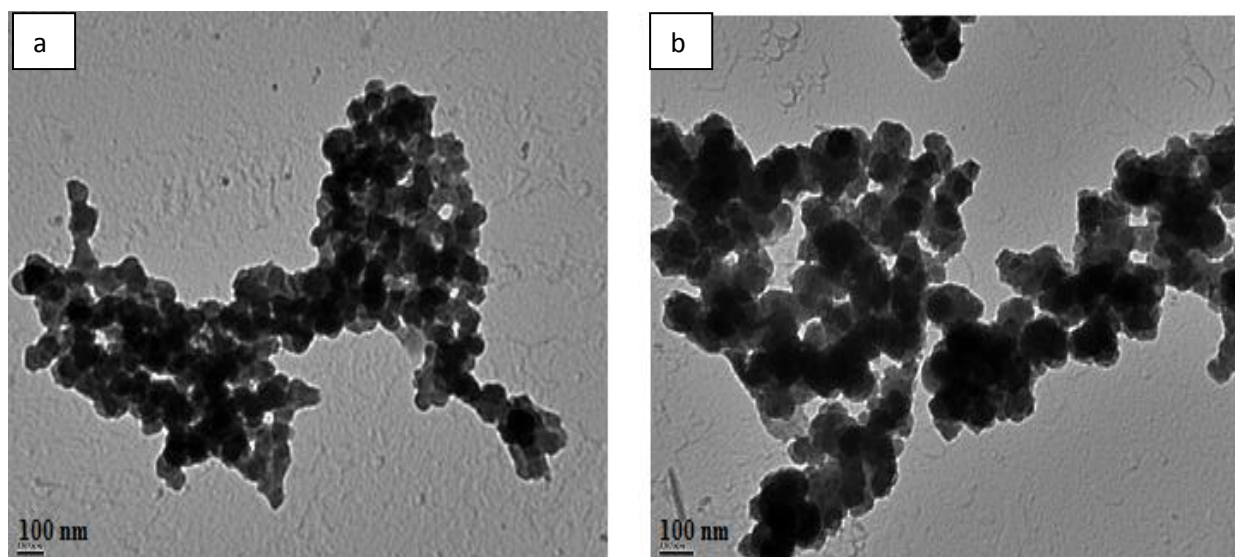


Figure III-17. TEM images of PEDOT prepared with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant in toluene at 50°C , in the presence of 50 wt% of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ ($M_n=54000$ g/mol). a) with 50 wt% of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ ($M_n=54000$ g/mol). b) with no co-stabilizer

When FeCl_3 was used as an oxidant, the efficiency of PI-SO_3^- increases because the group SO_3^- of the stabilizer is more active as counter ion for oxidized PEDOT than the group Cl^- of the oxidant. Spherical well-defined PEDOT particles were obtained with $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ having different molar masses. This was confirmed by SEM images in Figure III-18.

As with reactive stabilizer, precipitation of PEDOT was observed when low molar mass of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ (3000 g/mol) was used (Run 2, Table III-10). While increasing the molar mass of the stabilizer critical molar mass M_n^C can be reached at which meta-stable particles of PEDOT are obtained. Figure III-18-b shows SEM image of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% (vs EDOT) of $\text{PI-SO}_3\text{Li}$ having a molar mass of 14000g/mole (Run 3, Table III-10). In this image, one can observe large PEDOT particles of 2-4 μm diameter. Each

particle is formed by the aggregation of smaller particles (600-800 nm). At the critical molar mass, the stabilizer is not efficient enough to stabilize completely the particles, thus leading to the formation of agglomerates.

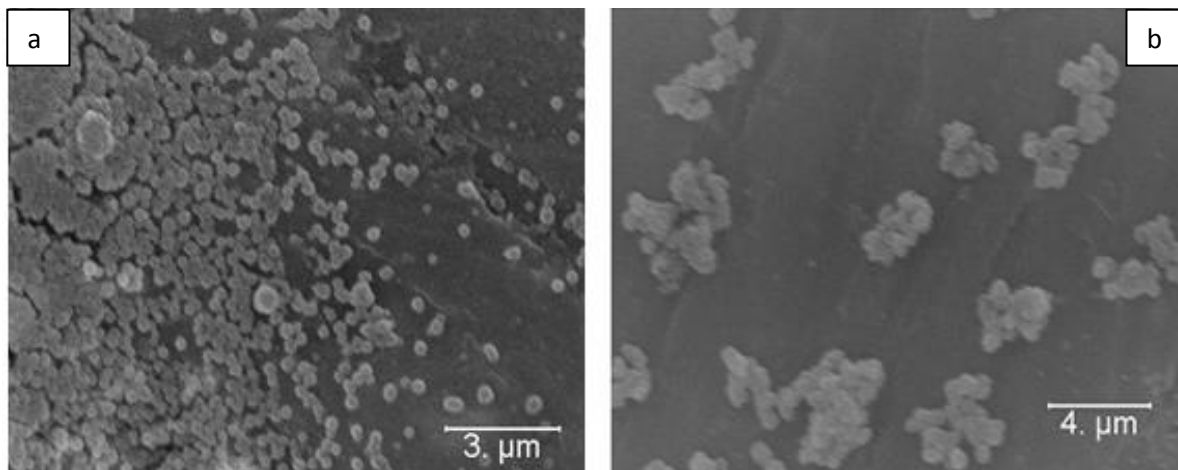


Figure III-18 SEM images of PEDOT prepared with FeCl_3 as an oxidant in toluene/2-propanol 90/10 v/v at 50°C in the presence of 50 wt% of PI- SO_3Li a) $M_n=75000$ g/mol b) $M_n=14000$ g/mol

When the molar mass of the stabilizer increases above the critical M_n^C , well defined PEDOT particles are obtained (Runs 4 and 5, Table III-10). TEM images (Figure III-19) show that particle size decreases from 600-800 nm to 150-500 nm when the molar mass of the stabilizer increases from 14000 g/mol to 54000 g/mol. The same effect was observed with reactive PI. The decrease in particle size is due to higher coverage of PEDOT particles with the stabilizer as explained before.

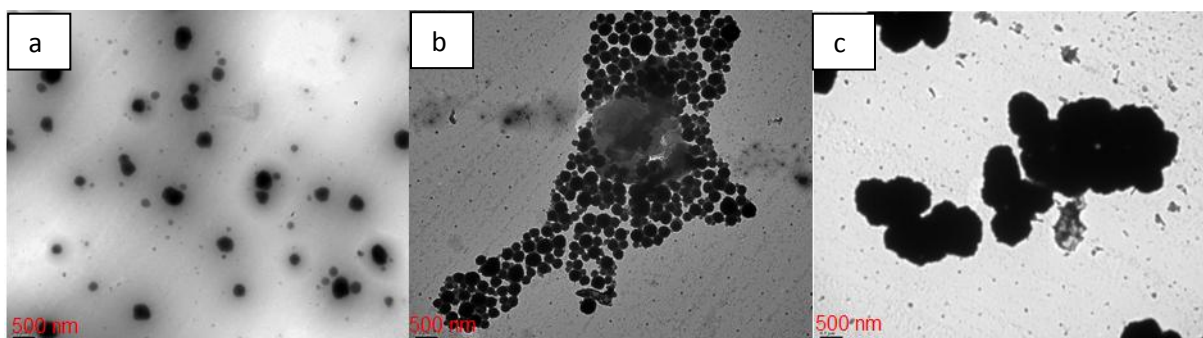


Figure III-19 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt%. of PI- SO_3Li having different molar masses (a) $M_n=75000$ g/mole (Run 2, Table III-10), (b) $M_n = 54000$ g/mole (Run 3, Table III-10), (c) $M_n = 14000$ g/mole (Run 4, Table III-10). Scales indicate 500 nm.

In order to compare electrostatic and reactive functionalized polyisoprene based stabilizer, PEDOT was prepared in toluene/propanol 90/10 v/v in the presence of 20 wt% of PI-SO₃Li having a molar mass of 116000 g/mole at 50°C (Run 6 Table III-10). Table III-10 and TEM image (Figure III-20) show spherical particles of 100-250 nm diameter. PEDOT particles prepared in the presence of reactive stabilizers in the same conditions are presented in Table III-8 (Runs 14-17). Smaller particles of 80-150 nm diameter were obtained in the presence of ω-Py-PI. In the other hand PEDOT particles prepared in the presence of other functionalized polyisoprenes as reactive stabilizers (i.e. ω-Flu-PI, ω-MeTh-PI, ω-Th-3-PI) have approximately the same size like those prepared in the presence of PI-SO₃Li steric/electrostatic stabilizer. This means that PI-SO₃Li is less efficient than ω-Py-PI, but it has the same efficiency as the other reactive stabilizers. ω-Py-PI seems to be highly efficient in terms of control of the particle size and size distribution. Moreover, latex should be more stable in time due to chemically bonded stabilizer as compared to PI-SO₃⁻.

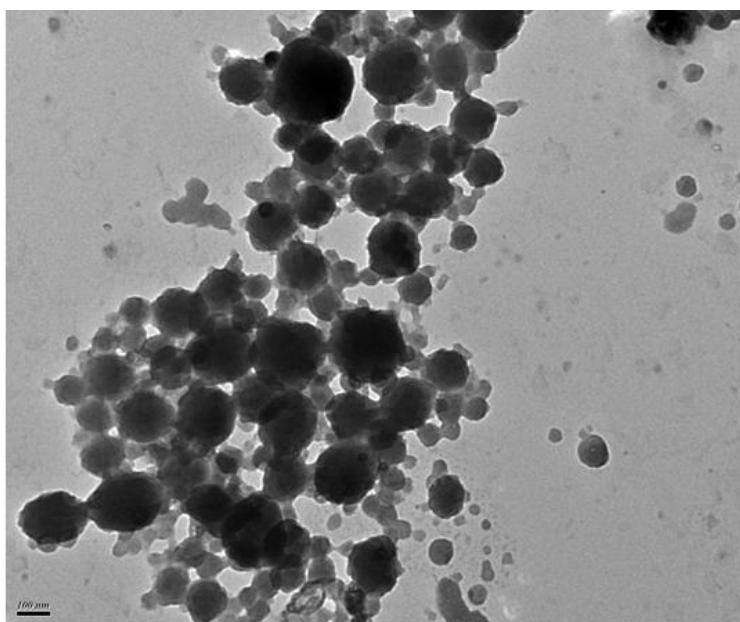


Figure III-20: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20wt% (vs. EDOT) PI-SO₃Li having a molar mass of 116000 g/mole. Scale indicates 100 nm.

AFM image (Figure III-21) shows that each PEDOT nano-object is formed by the aggregation of smaller nano-particles having a diameter of 15-20 nm. This result proves that the mechanism of particle formation in toluene/2-propanol using ω-lithium sulfonate end

capped polyisoprene (PI-SO₃Li) as electrostatic stabilizer is similar to that in aqueous media^{4-6,11} or in toluene using functionalized polyisoprene as reactive stabilizer. This mechanism proposed by Paine suggests that the combination of metastable elementary particles leads to the formation of large stable objects.^{12,13}

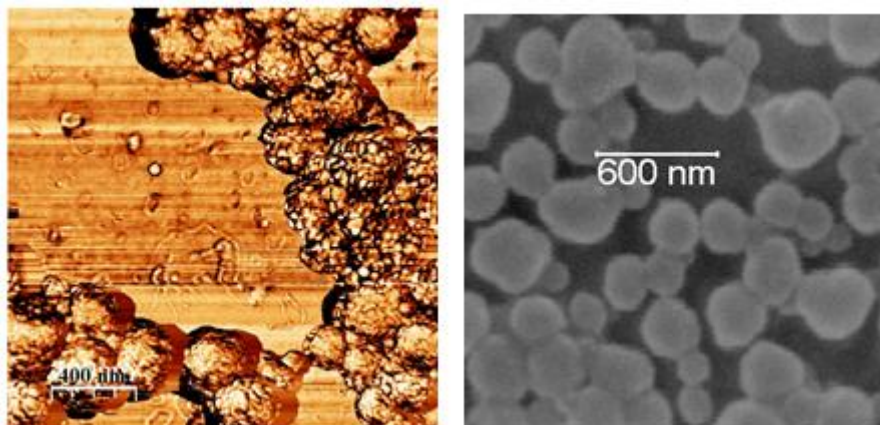


Figure III-21: AFM and SEM images of PEDOT prepared in the presence of 50wt% vs EDOT of PI-SO₃Li having a molar mass of 75000 g/mole

IV- Synthesis of PEDOT latex using polystyrene based reactive stabilizer

Pyrrole end-capped polystyrene (ω -Py-PS) was used as reactive stabilizer for PEDOT latex. Polystyrene was chosen because of its good solubility in toluene and ease of preparation and functionalization by anionic polymerization based on our experience on the use of reactive stabilizer. In addition EDOT polymerization can be realized at different temperature which was not possible with polyisoprene because of cross-linking side reaction. EDOT was polymerized in toluene/2-propanol in the presence of different molar masses pyrrole end-capped polystyrene at different temperatures. The results of this study are presented in Table III-11.

No precipitations were observed during EDOT polymerization in the presence of ω -Py-PS having a molar mass of 16000 g/mole, but the obtained PEDOT can not be redispersed in toluene after centrifugation-redispersion cycles. It can hardly be redispersed in THF, while PEDOT prepared in the presence of ω -Py-PS having a molar mass of 54000 g/mole was easily redispersed in toluene. The effect of stabilizer molar mass on particle morphology is seen in Table III-11 and Figure III-22. Agglomerations with different shapes constituted of small particles (particulate) of 15-20 nm diameter are obtained with ω -Py-PS having a molar mass

of 16000 g/mole. However, spherical particles of 35-50 nm diameter were obtained with ω -Py-PS having a molar mass of 54000 g/mole.

Table III-11. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in toluene/propanol 90/10 v/v at 50°C in the presence of ω -Py-PS.

Run	Stabilizer	Stabilizer Mn (g/mol)	Stabilizer introduced (wt%) ^a	Temperature	Particle diameter (nm) ^b
1	ω -Py-PS	16000	50%	50	agglomeration of particles of 15-20 nm ^c
2	ω -Py-PS	16000	50%	75	35-45 ^c
3	ω -Py-PS	16000	50%	100	30-40 ^c
4	ω -Py-PS	54000	50%	50	35-50

a) versus EDOT b)calculated from TEM images after analyzing several images
c) Dispersion solvent is THF

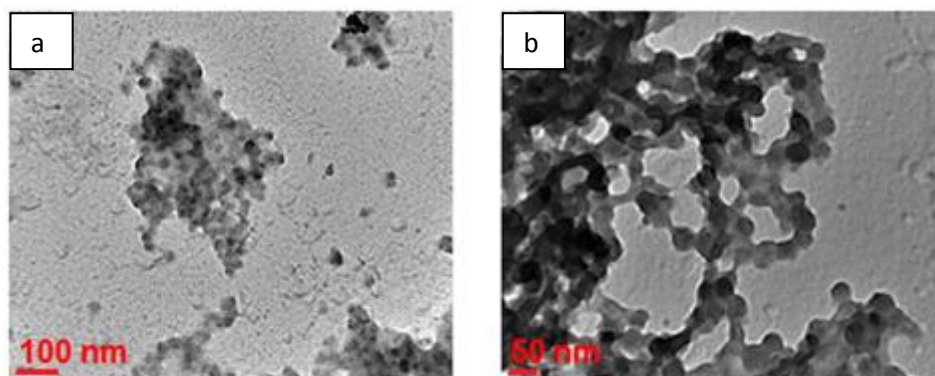


Figure III-22 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt%. of ω -Py-PS having different molar masses (a) Mn=16000 g/mole (Run 1, Table III-11), (b) Mn = 54000g/mole(Run 4, Table III-11).

The effect of the temperature on the morphology of PEDOT particles was studied. Figure III-23 shows that the agglomerated structure of PEDOT particles obtained at 50°C change to spherical particles when the temperature increases to 75°C and to 100°C.

We expected that PEDOT latex would have a better conductivity thanks to longer chains formation when the temperature increases. Unfortunately, all PEDOT latex prepared in the presence of ω -Py-PI exhibit low conductivity (less than 10⁻⁸ S/cm).

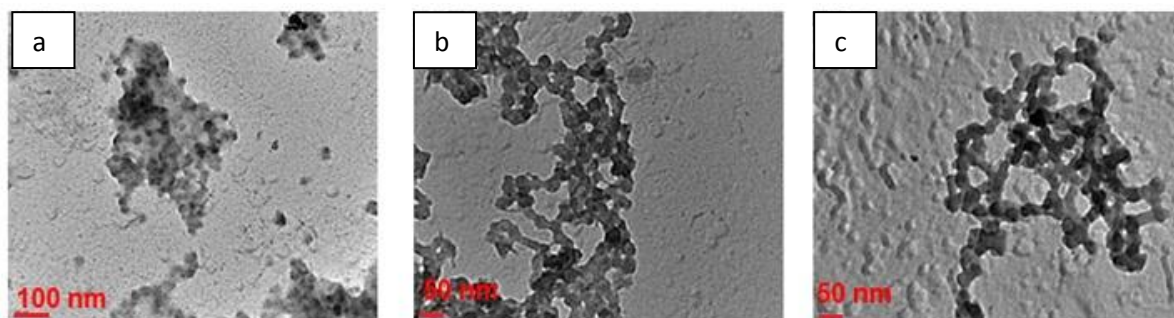


Figure III-23 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt%. of ω -Py-PS having a molar mass of 16000 g/mole at different temperatures (a) T = 50°C (Run 1, Table III-11), (b) T= 75°C (Run 2, Table III-11). (c) T= 100°C (Run 3, Table III-11)

V. Conductivity

Conductivity of PEDOT samples was measured using the conventional four –probe technique on dried pressed pellets. The results of these measurements are presented in Table III-12.

Table III-12. conductivity measurements of PEDOT samples stabilized by PI.

RUN	Solvent	Stabilizer (wt% vs EDOT)	Dopant	σ (S/cm)
1	Toluene/2-propanol: 9/1 v/v	50		10^{-8}
2	Toluene/2-propanol: 9/1 v/v	50	DBSA ^a	10^{-4}
3	Toluene/DMSO: 9/1 v/v	50	DBSA ^a	0.015

a) 40 mole % vs EDOT

PEDOT prepared in the presence of 50% vs EDOT of functionalized polyisoprene show very low conductivity (10^{-8} S/cm) (Run 1, Table III-12). This low conductivity indicates a very low doping level in PEDOT and a high content of insulating material *i. e.* polyisoprene. Conductivity can be increased by using a doping agent. When dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) was added as doping agent (Run 2, Table III-12), conductivity increased several orders of magnitude because of the doping level increase. Samples prepared in the presence of 50% of DBSA vs EDOT show a conductivity of 10^{-4} S/cm. Doping level can also be increased by using toluene/DMSO (Run 3, Table III-12) instead of toluene/2-propanol as a solvent for EDOT polymerization. In this case, conductivity increases to 0.015 S/cm.

VI. Conclusion

PEDOT particles were obtained using FeCl_3 as an oxidant in different organic solvents in the presence of end-capped PI based reactive and steric/electrostatic stabilizers. PEDOT sedimentations were obtained, when the molar mass of the end-capped PI is lower than a critical value. Very small spherical PEDOT particles (less than 100 nm diameter) with narrow size distribution were obtained in the presence of pyrrole end-capped polyisoprene as reactive stabilizer. The morphology and particle size were tuned by varying the molar mass, the concentration and the functional end units of the stabilizer. Pyrrole end-capped polyisoprene (ω -Py-PI) showed higher efficiency than fluorene, thiophene and methylthiophene end-capped polyisoprene (ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI, ω -MeTh-PI) and than the steric/electrostatic stabilizer (PI- SO_3Li). It is noteworthy that with only 10 wt% of ω -Py-PI vs. EDOT, well-defined PEDOT particles with a small size and narrow distribution (50-80 nm diameter) could be obtained in toluene/2-propanol. The mechanism of PEDOT particle formation in toluene is similar to that in aqueous media. Particles are formed by the combination of smaller particulates.

PEDOT particles were obtained using FeCl_3 as an oxidant in toluene/propanol 9/1 v/v in the presence of ω -Py-PS having a molar mass of 54000 g/mole. PEDOT prepared in the presence ω -Py-PS having a molar mass of 16000 g/mole is not redispersible in toluene, but can be redispersed in THF.

References

- 1) R. Heger, W.A. Goedel. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1997, 105,167.
- 2) P. Vanhoorne, G. V. Bossche, F. Fontaine, R. Sobry, R. Jerome, M. Stamm. *Macromolecules*, 1994, 27, 836.
- 3) K. Sotiriou, S. Pispas, N. Hadjichristidis. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 55.
- 4) T. K. Mandal, B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1999, 37, 3723.
- 5) M. Mumtaz, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail. *Langmuir*, 2008, 24, 11911.
- 6) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labrue, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromolecules* 2008, 41, 8964.
- 7) M. Mumtaz, A. Cuendias, J. L. Putaux, E. Cloutet, H. Cramail. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1446.
- 8) M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail; *Langmuir*, 2009, 25, 13569.
- 9) S. P. Armes, M. Aldissi, S. F. Agnew. *Synth. Met.* 1989, 28,837.
- 10) S. P. Armes, M. N. Aldissi, M. Hawley, J. G. Beery, R. Gottesfeld. *Langmuir*, 1991, 7, 1447.
- 11) S. P. Armes, M. Aldissi, S. Agnew, S. Gottesfeld, *Langmuir*, 1990, 6 , 1745.
- 12) A. J. Paine, *J. colloid interface sci.* 1990, 138, 157.
- 13) A. J. Paine, *Macromolecules*, 1990, 23, 3109.
- 14) J.Y. Hwang, M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 2003, 135, 21.

Chapter IV

Preparation of PEDOT latex in cyclohexane using reactive and steric stabilizers

I-Introduction

In the previous chapters, different organic solvents were used as dispersant phase for EDOT polymerization in the presence of polyisoprene end-capped with one functional moiety. Among these organic solvents, toluene and its mixture with 2-propanol were chosen for studying the different parameters that affect PEDOT morphology. In this chapter, cyclohexane was chosen as the organic dispersant phase as it is one of the safest organic solvents and can be easily removed while making films.

FeCl_3 and $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ were used as an oxidants. $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is well soluble in cyclohexane due to long aliphatic chains (dodecyl benzene sulfonate), while FeCl_3 is not soluble at all in cyclohexane. That's why the dispersions were prepared in a mixture of cyclohexane and butanol when FeCl_3 was used as an oxidant in order to solubilize the oxidant.

In this study, polyisoprenes end-capped with one functional moiety were tested as reactive stabilizer, as the latter showed very good efficiency in toluene. Four kinds of end-capped polyisoprenes with different molar masses were used as stabilizers: ω -*N*-methylpyrrole polyisoprene (ω -Py-PI), ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI), ω -3-thiophene-polyisoprene (ω -3-Th-PI) and ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI). It is noteworthy that such functionalized polyisoprenes react with the growing PEDOT chains leading to their particle stabilization.

Polyisoprenes containing sulfonate groups were also used as steric/electrostatic stabilizers. By this way, the sulfonate groups act as counter ions for oxidized PEDOT leading to electrostatic attraction between it and the stabilizer, ensuring stabilization of the latex. Four kinds of polyisoprene-based steric electrostatic stabilizers having one or many sulfonate

groups were prepared: sulfonate end-capped polyisoprene (PI-SO₃Li), partially sulfonated polyisoprene (PIS), polyisoprene grafted to polystyrene sulfonate (PI-g-PSS) and polyisoprene grafted to polyisoprene sulfonate (PI-g-PIS). The effects of the molar mass of the stabilizer and the sulfonate group content on the PEDOT particle morphology were studied.

I. Synthesis of polyisoprene based stabilizers

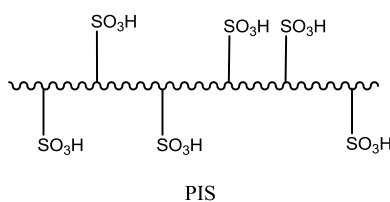
I-1. Synthesis of the reactive PI-based stabilizers

Isoprene was polymerized by anionic polymerization using sec-butyllithium as an initiator in dried toluene at 40°C. The functionalization was performed by adding the corresponding carboxaldehyde in excess at the end of the reaction. Details about the synthesis of the end-capped polyisoprene based reactive stabilizers are presented in chapter II.

I-2. Synthesis of sulfonated polyisoprene that can be steric and electrostatic stabilizer

Three methods were used to functionalize polyisoprene with sulfonate groups. The first method is to end-functionalize polyisoprene chains with one sulfonate group at the end of the polymerization. In the second method, polyisoprene was partially sulfonated in order to functionalize some of the isoprene units with sulfonate groups. The third method consists of grafting polyisoprene chains onto sulfonated polystyrene or sulfonated polyisoprene. Polyisoprene having sulfonate groups can be incorporated to PEDOT particles as counter ions for oxidized PEDOT as previously mentioned (scheme IV-1).

I-2-2. Synthesis of partially sulfonated polyisoprene⁴⁻⁶



A statistical copolymer consisted of isoprene and sulfonated isoprene units were prepared. Polyisoprene was prepared by anionic polymerization of isoprene already described.

Molar masses of PI were determined by SEC using THF as eluent at 40°C. All samples show a monomodal distribution with low dispersity (1.1) as can be seen in Figure IV-1.

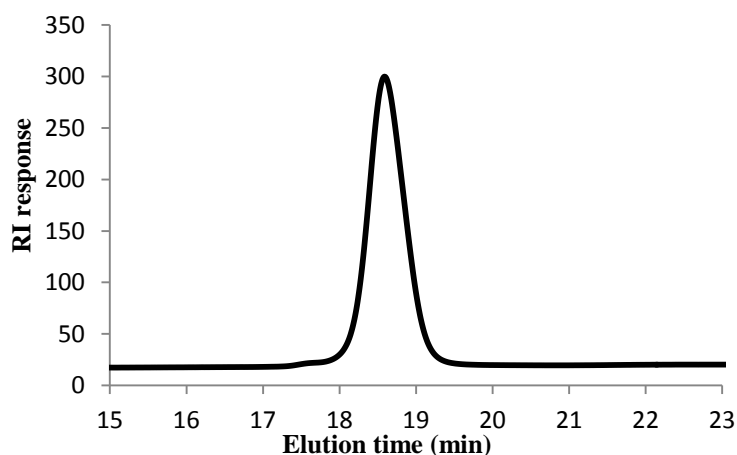
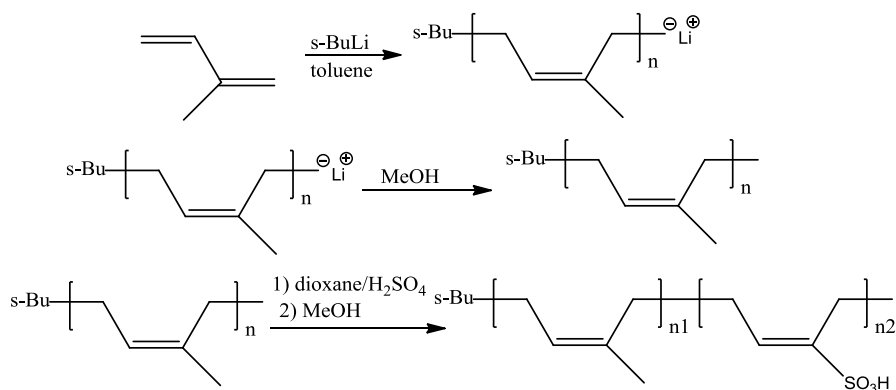


Figure IV-1. SEC of polyisoprene ($M_n = 20000$ g/mole) in THF at 40°C

Functionalization of polyisoprene can be realized by partial sulfonation using a solution of dioxane/ H_2SO_4 or using acetyl sulfonate in dichloroethane. The first method is widely used for the sulfonation of polyisoprene.¹⁻⁵ However, in the second method, the reaction is very fast at room temperature which leads to a bad control of the reaction. For this reason, the temperature of the reaction should be decreased. The routes to partially sulfonated polyisoprenes are summarized in scheme IV-2.



Scheme IV-2. Synthesis of partially sulfonated polyisoprene.

The sulfonate group content or the sulfonation level (SL) which is the average number of sulfonated isoprene in the chain is controlled by the molar ratio of sulfuric acid per isoprene unit.

When the sulfonate group content exceeds a certain limit, the polymer becomes insoluble in cyclohexane and thus cannot be used as a stabilizer. It is the reason why we decided to use sulfonated polyisoprenes with sulfonate group content less than 50 mol%. In this study, different polyisoprenes with different sulfonation levels were prepared (Tables IV-1).

Tables IV-1. Synthesis of sulfonated polyisoprene.

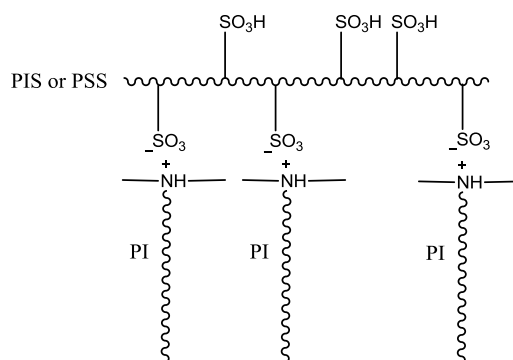
	Mn(PI before sulfonation) (g/mole)^a	\bar{D}^b	SL^c
PIS01	20000	1.1	20%
PIS02	36000	1.1	5%
PIS03	36000	1.1	20%

a) Calculated by SEC

b) \bar{D} : dispersity M_w/M_n

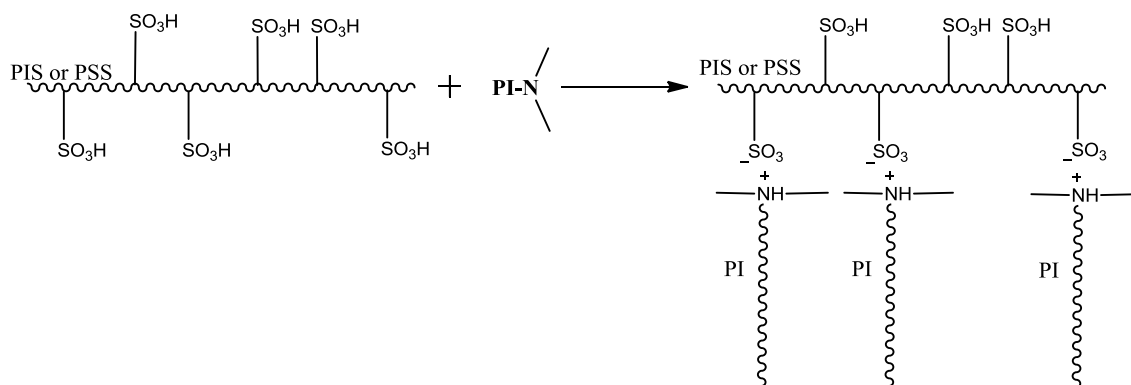
c) SL: sulfonation level.

I-2-3. Synthesis of polyisoprene grafted to “polysulfonate” (*i.e.* PI-g-PIS and PI-g-PSS) as steric/electrostatic stabilizer



In partially sulfonated polyisoprene, sulfonate groups are statistically distributed between isoprene units of the polymeric chains. Another method to functionalize polyisoprene with sulfonate groups is to graft polyisoprene sulfonate or polystyrene sulfonate with polyisoprene chains. The stabilizer prepared by this method is composed of two parts: the active part and the stabilizing part. The active part is composed of polystyrene block (PSS) or polyisoprene block (PIS) containing sulfonate groups. This part permits to the stabilizer to be incorporated to PEDOT growing chains by doping (scheme IV-1). The stabilizing part is composed of polyisoprene chains. As this block is soluble in cyclohexane, it will permit to PEDOT particles to stay dispersed in the dispersant phase.

Weiss *et al.*⁷ have prepared a graft copolymer of polystyrene and polyisoprene by complexation of functionalized homopolymers. For this objective, polyisoprene was functionalized with dimethylamino-group and polystyrene was modified up to 8 mol % with sulfonate groups. The two homopolymers were then mixed in toluene in order to obtain the graft copolymer after evaporating the solvent. In this study, we used the same method in order to prepare a stabilizer composed of a polyisoprene block and a polystyrene or polyisoprene block containing sulfonate groups. Polystyrene was modified up to 35 mol % and 83 mol % with sulfonate group (PSS) and polyisoprene was modified to 80% with sulfonate groups (PIS). These polymers were then grafted with polyisoprene functionalized with amine groups (PI-N(CH₃)₂) to obtain different block copolymers which can be used as PEDOT stabilizers (Scheme IV-3).

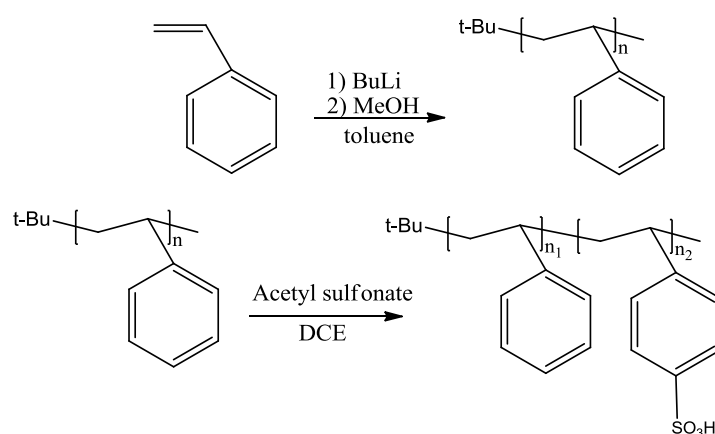


Scheme IV-3. Preparation of PI grafted sulfonated polymers.

- Preparation of the active part (sulfonated polymer)

Polystyrene was prepared via anionic polymerization of styrene in toluene using sec-butyllithium as an initiator. SEC of the polymer shows monomodal distribution and low dispersity (1.1).

Sulfonation of polystyrene was carried out by Markowski's method⁸⁻¹⁰ using acetyl sulfonate as sulfonating agent. Acetyl sulfonate was prepared by mixing acetic anhydride and sulfuric acid in cold dichloroethane and then applied to polystyrene at room temperature. The sulfonation level (sulfonate group content) is controlled by the molar ratio of acetyl sulfonate to styrene units in polystyrene. Scheme IV-4 shows the reaction of preparation of sulfonated polystyrene.



Scheme IV-4. Synthesis of partially sulfonated polystyrene.

Sulfonated polystyrene was characterized by ^1H NMR in acetone d_6 at 400 MHz (Figure IV-2). ^1H NMR spectrum shows peaks at 6.62 ppm (a) and 7.07 ppm (b) which

correspond to benzoic ring. After sulfonation, a new peak appears at 7.57 ppm (c). From these peaks, the sulfonation level can be calculated using the equation¹¹:

$$SL = \frac{\text{Area of peak c}}{\text{Area of peak a} + \text{Area of peak b} + \text{Area of peak c}} \times 100$$

$$SL = \frac{\text{Area of peak c}}{\text{Area of peak a} + \text{Area of peak b} + \text{Area of peak c}} \times 100$$

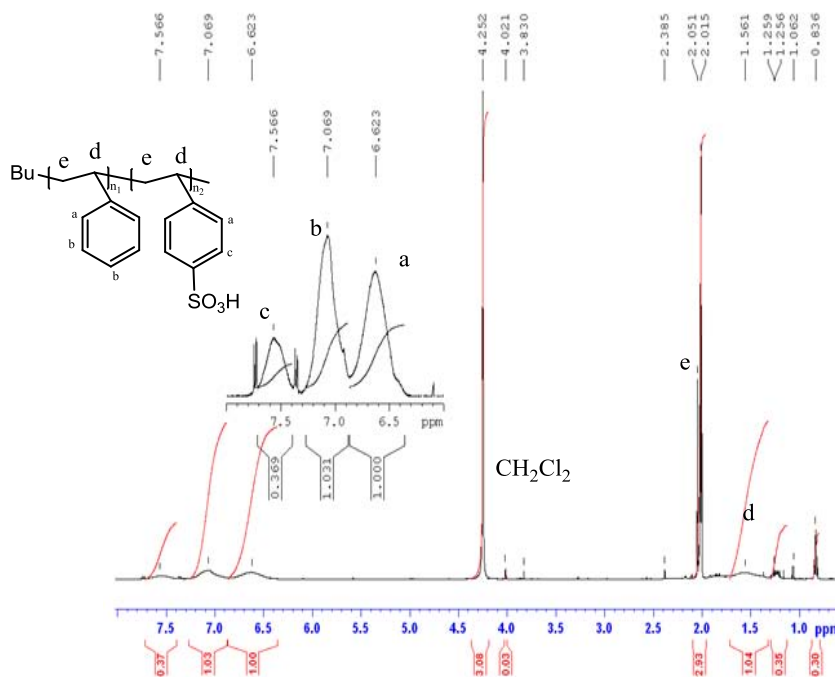


Figure IV-2. ¹H NMR of PSS (35% sulfonated) in acetone d⁶ at 400 MHz

Sulfonated polyisoprene was prepared using the same method as previously described (see scheme IV-4). The sulfonate group's content was determined by titration with a solution of sodium hydroxide. Sulfonated polymers are listed in Tables IV-2.

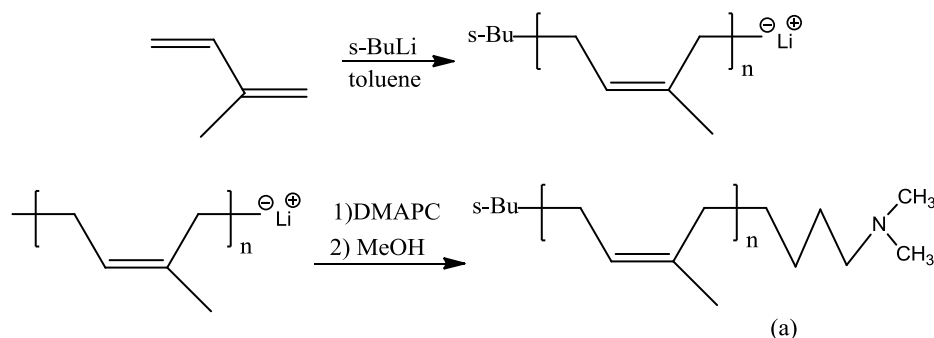
Tables IV-2. Preparation of sulfonated polystyrene and sulfonated polyisoprene

	Mn(PS or PI) (g/mole)	<i>D</i> ^a	SL
PSS01	54000	1.1	35% ^b
PSS02	54000	1.1	83% ^b
PIS	10000	1.1	80% ^c

a) Dispersity = Mw/Mn, b) calculated from NMR spectra, c) calculated by titration of PIS

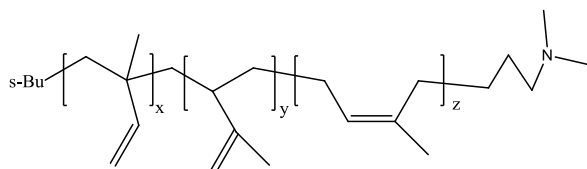
- Synthesis of the stabilizing part (ω -dimethylamino polyisoprene)

Polyisoprene was functionalized by an amine terminal unit in order to be grafted onto sulfonated polystyrene or polyisoprene. Polyisoprene was prepared by anionic polymerization of isoprene in toluene using *sec*-butyllithium at 40°C. At the end of the reaction, living chains were quenched with (dimethylamino)propyl chloride (DMAPC). The preparation of amine terminated polyisoprene is summarized in scheme IV-5.



Scheme IV-5. Synthesis of amine terminated polyisoprene.

a) The formula (a) correspond to the coupling 1,4. The final polymer is a mixture of units resulting from 1,2, 3,4 and 1,4 couplings. The formula can be written as follow:



^1H NMR spectrum of PI-N(CH₃)₂ (Figure IV-3) shows four signals at 1.71 ppm, 2.06 ppm, 4.61 ppm, 4.70 ppm and 5.07 ppm which are attributed to polyisoprene. The signal at 2.17 ppm is attributed to -N(CH₃)₂ confirming the functionalization of polyisoprene with amine end group. From the NMR spectrum, we can estimate the degree of functionalization from the values of the integration of signal at 2.17 ppm assigned to six protons (-N(CH₃)₂), and from the signals at 5.07 ppm 4,70 ppm, and 4,61 ppm which correspond to polyisoprene.

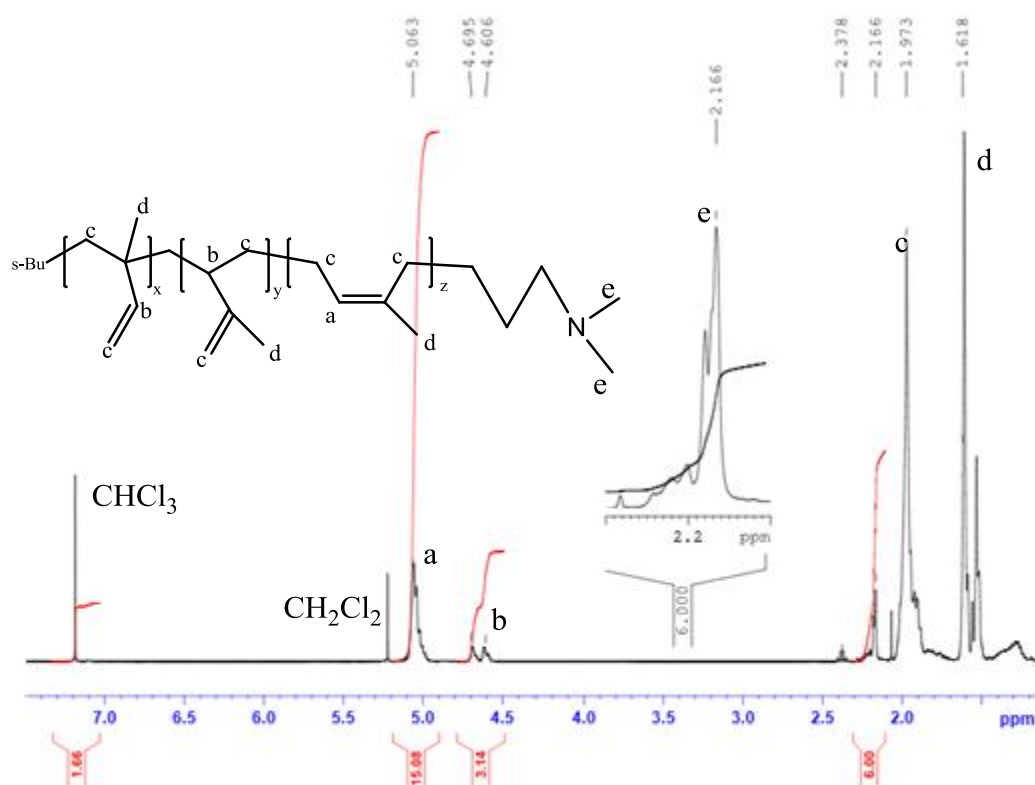


Figure IV-3. ^1H NMR of $\text{PI-N}(\text{CH}_3)_2$ in CDCl_3 at 400 MHz.

- Preparation of grafted copolymers

When $\text{PI-N}(\text{CH}_3)_2$ is mixed with PSS or PIS, hydrogen bonding between amine and sulfonate groups leads to the grafting of sulfonated polymer with polyisoprene.

Weiss *et al.*⁷ used toluene for mixing the two polymers. This was possible because polystyrene was only 8% sulfonated. In our case, as the sulfonate content is more than 35%, it becomes insoluble in toluene. We found that pentanone was a good solvent for both polystyrene sulfonate and polyisoprene. After evaporating the solvent, the sulfonating polymer grafted with polyisoprene could be obtained.

In this work, we prepared one ω -dimethylaminopolyisoprene with a molar mass of 15100 g/mole, 35% sulfonated polystyrene, 83% sulfonated polystyrene and 80% sulfonated polyisoprene. Different stabilizers with different ratios between $\text{PI-N}(\text{CH}_3)_2$ and PSS or PIS were obtained and are listed in Tables IV-3.

Tables IV-3. Polyisoprene grafted sulfonated polymers.

	PI-N(CH₃)₂ 15100g/mole (wt%)	PSS (83% sulfonated) (wt%)	PSS (35% sulfonated) (wt%)	PIS (80% sulfonated) (wt%)
PI-g-PSS01	80%	20%		
PI-g-PSS02	90%	10%		
PI-g-PSS03	80%		20%	
PI-g-PSS04	90%		10%	
PI-g-PSS05 ^a	50%	50%		
PI-g-PSS06 ^a	50%		50%	
PI-g-PIS01	80%			20%
PI-g-PIS02	90%			10%
PI-g-PIS03 ¹	50%			80%

(a) not soluble in cyclohexane

When the content of the sulfonated polymer (PSS or PIS) in the copolymer exceeds 50 wt%, the copolymer becomes insoluble in cyclohexane. For this reason, PI-g-PSS05, PI-g-PSS06 and PI-g-PIS03 were not used further in this study.

The behavior of the copolymer was analyzed by DLS in the condition of PEDOT synthesis, e. g., (cyclohexane/butanol:85/15), 60°C, concentration (5g/L) at the angle of 90°. DLS analyses are presented in Figure IV-4. DLS of PI-g-PSS04 (lowest content of sulfonate groups) shows the presence of a single population with hydrodynamic radius, R_H , of 7-20 nm. This size is typical of free chains (unimers), meaning that such copolymer is completely soluble in the solvent mixture. However, when the sulfonate group content in the copolymer increases, population with a higher hydrodynamic radii could be observed by DLS analysis. The hydrodynamic radius for other copolymer (PI-g-PSS01, PI-g-PSS02, PI-g-PSS03) ranges from 35-100 nm. These radii correspond to micellar aggregations. This behavior can be explained by the non-solubility of the sulfonated part which leads to the aggregation of the copolymer chains.

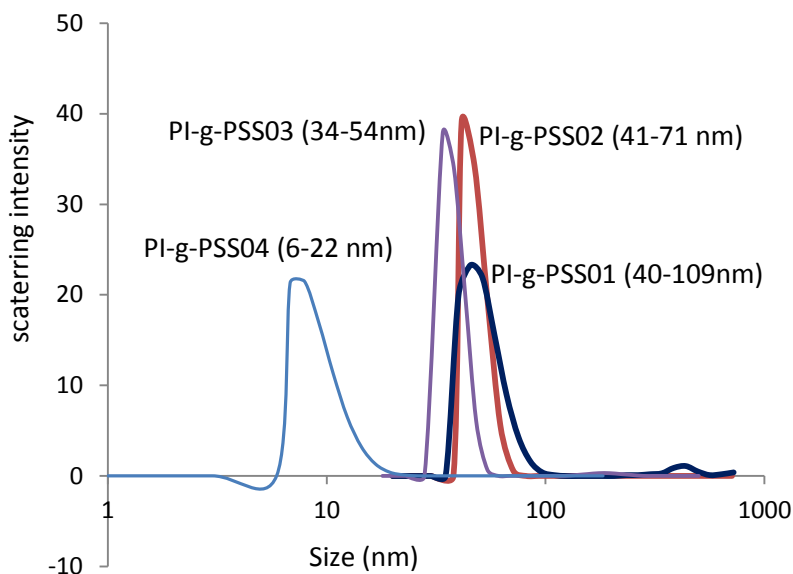
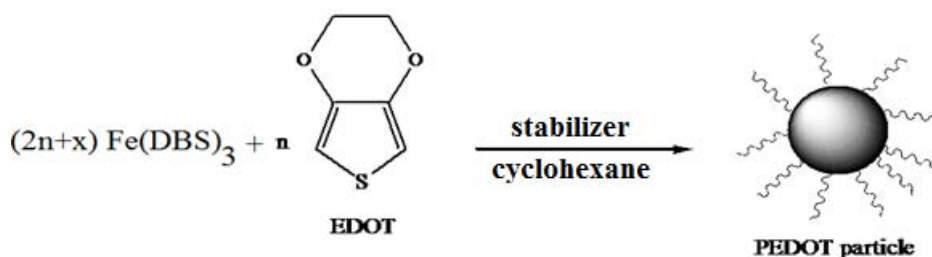


Figure IV-4. Analysis of PI-g-PSS by DLS in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 60°C.

II. Preparation of PEDOT latex in cyclohexane using Fe(DBS)₃ as an oxidant in pure cyclohexane

PEDOT particle latexes were prepared using Fe(DBS)₃ as an oxidant in cyclohexane in the presence of reactive and steric/electrostatic stabilizers. The ratio Fe(DBS)₃/EDOT was fixed at 2.3 in order to obtain PEDOT doped with dodecylbenzene sulfonate. General synthetic route of EDOT dispersion polymerization is given in Scheme IV-6.



Scheme IV-6. Dispersion polymerization of EDOT

The effect of different parameters such as the molar mass of the reactive stabilizer, the ratio of the stabilizing blocks and the sulfonation level of the steric stabilizer on the size, morphology and conductivity of PEDOT particles were studied.

II-1. Preparation of PEDOT latex using polyisoprene-based reactive co-stabilizer

Various samples of PEDOT were prepared using Fe(DBS)₃ as an oxidant in the presence of ω-Py-PI as a co-stabilizer in cyclohexane. The results of dispersion polymerization of EDOT under different experimental conditions are presented in Tables IV-4. As shown in Tables IV-4, at 50°C, PEDOT particles tend to aggregate (Runs 1-3, Tables IV-4). Spherical particles were obtained when EDOT polymerization was performed at room temperature in the presence of ω-Py-PI of 62000 g/mol. (Figure IV-5, Run 4, Tables IV-4). In chapter II, we observed that well-defined PEDOT particles were obtained with Fe(DBS)₃ in the presence of different molar masses ω -Py-PI in toluene. These observations prove that ω -Py-PI is more efficient in toluene than in cyclohexane. We observed also that when the polymerization is performed in cyclohexane, the color of the reaction becomes dark faster in comparison to toluene. A kinetic study was performed in cyclohexane. The results of this study are presented in Figure IV-6. Kinetic study at 50°C shows that polymerization in cyclohexane is much faster than in toluene. EDOT polymerization in cyclohexane is finished after 3 hours, while it lasts more than 5 hours in toluene impeding an efficient stabilization of the particles in this medium. Indeed, spherical particles can be obtained if the rate of stabilizer adsorption onto the growing particles exceeds the polymerization rate, as already reported by Hwang *et al.*^[16]

Tables IV-4. Preparation of PEDOT particles using Fe(DBS)₃ as an oxidant in cyclohexane at 50°C.

Run	Mn (PI-Py) g/mole	wt% of PI-Py _a introduced	T (°C)	remarks ^b
1	10000	50%	50	aggregation
2	47000	50%	50	aggregation
3	62000	50%	50	Aggregation
4	62000	50%	R.T.	particles(50-80 nm diameter)

a) Versus EDOT b) Calculated from TEM images after analyzing several images.

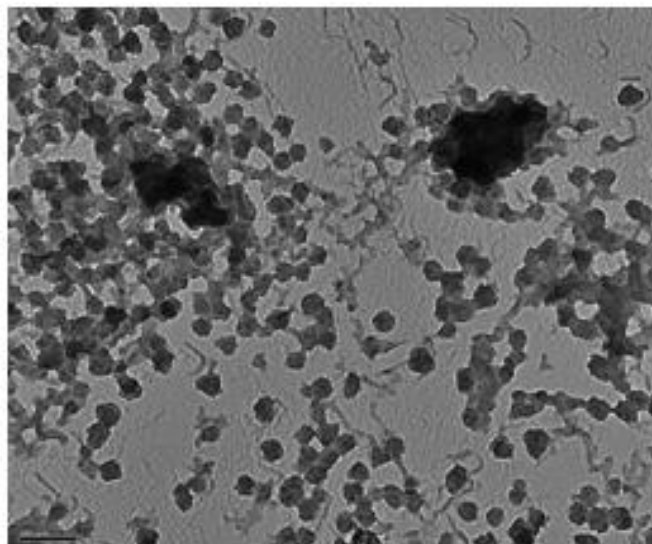


Figure IV-5 TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of ω -Py-PI (62000g/mole) 50 wt% vs. EDOT in cyclohexane at R.T (scale indicates 200nm).

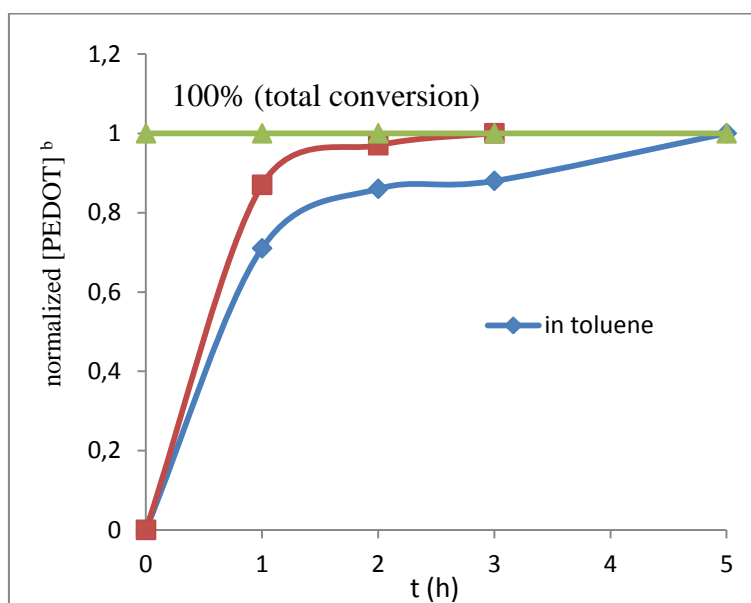
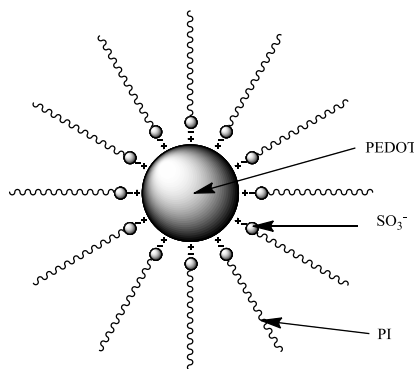


Figure II-6. Kinetics of EDOT polymerization in toluene and in cyclohexane at 50°C.

Normalized [PEDOT]: Concentration divided by the concentration at the end of the reaction (after 5h).

II-2. Preparation of PEDOT latex using steric/electrostatic stabilizers

II-2-1. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene end-capped with one sulfonate group as steric/electrostatic stabilizers



EDOT was polymerized in the presence of 50 wt% versus EDOT of PI-SO₃Li having a molar mass of 54000 and 75000g/mole respectively. Figure IV-7 shows TEM image of the PEDOT prepared in the presence of PI-SO₃Li having a molar mass of 75000g/mole. As shown by TEM, PEDOT particles are agglomerated which means that the stabilizer is not so efficient. The same kind of particles was obtained in the presence of PI-SO₃Li having a molar mass of 54000g/mole.

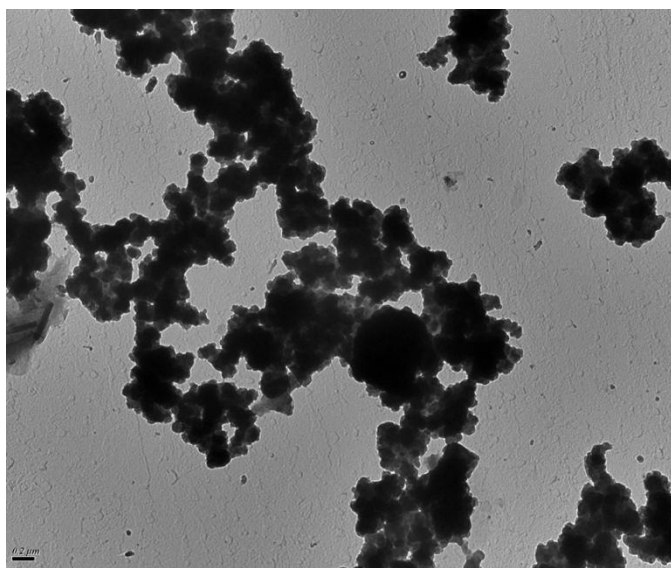
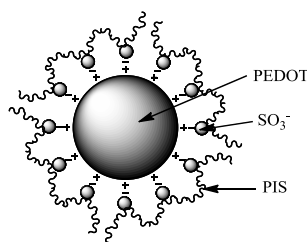


Figure IV-7. TEM image of PEDOT polymerized in the presence of 50 wt% versus EDOT of PI-SO₃Li having a molar mass of 75000g/mole.

PI-SO₃Li can be incorporated to PEDOT particles as counter ion for oxidized PEDOT (see Scheme IV-1). Low efficiency of PI-SO₃Li is explained by the competition between sulfonate groups of the stabilizer and those of the oxidant which leads to a diminution of PI-SO₃Li efficiency.

II-2-2. Preparation of PEDOT latex in the presence of partially sulfonated polyisoprene (PIS) as steric stabilizers



PEDOT was prepared in the presence of sulfonated polyisoprene having different molar masses and different sulfonate group contents (sulfonation level). The results are summarized in Tables IV-5.

Tables IV-5. Preparation of PEDOT particles using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant in toluene at 50°C .

Run	Mn(PIS) (g/mole)	Sulfonation level of PIS	wt% of stabilizer introduced ^a	PEDOT particle diameter (nm) ^b
1	36000	20 mole%	50%	140-160
2	36000	5 mole%	50%	Ill-defined particles
3	20000	20 mole%	50%	Ill-defined particles

a) Versus EDOT, b) Calculated from TEM images after analyzing several images, c) $\text{Fe}(\text{DBS})_3/\text{EDOT}=2.34$ mole/mole.

Tables IV-5 and TEM images (Figure IV-8) show that PEDOT particles of 140-160 nm (Run 1, Tables IV-5) were obtained with 20 mole % sulfonated PIS having a molar mass of polyisoprene (before sulfonation) of 36000 g/mole, while no particles were obtained with 5% sulfonated PIS (Run 2, Tables IV-5). The sulfonated part of the polymer is the active part because it permits to the co-stabilizer to be incorporated to the growing PEDOT chains by electrostatic interactions (see Scheme IV-1). So, when the sulfonation level increases, the active part ratio increases leading to the increase in co-stabilizer efficiency. However, PEDOT latex prepared in the presence of partially sulfonated polyisoprene-based co-stabilizers show fluctuation (reversible agglomeration). After redispersion, PEDOT latex agglomerates and precipitates in the bottom of the flask, but can be easily redispersed by shaking or with the help of ultrasounds.

Tables IV-5 shows also that EDOT polymerization in the presence of 20% sulfonated polyisoprene having a molar mass (before sulfonation) of 20000g/mole leads to ill-defined

particles. This confirms the results obtained in the previous chapters: a critical molar mass is needed to ensure PEDOT particle stabilization.

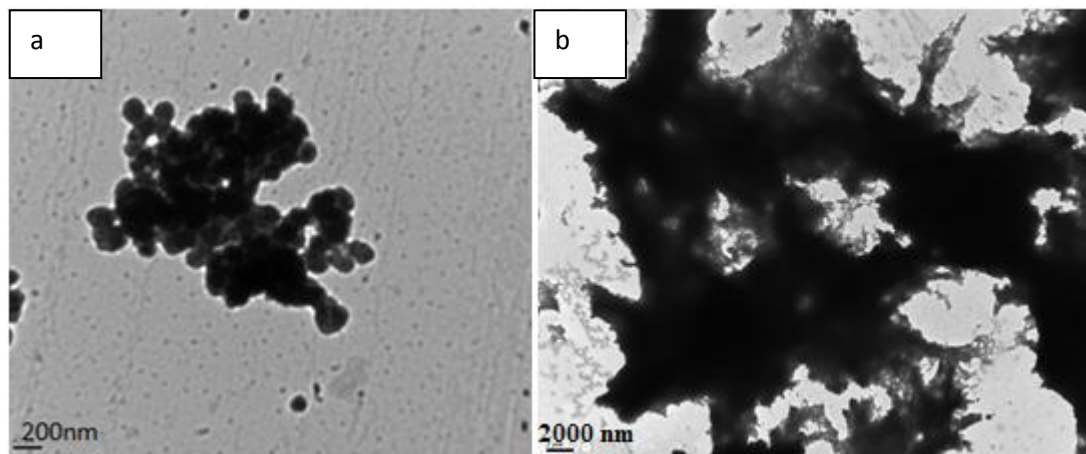
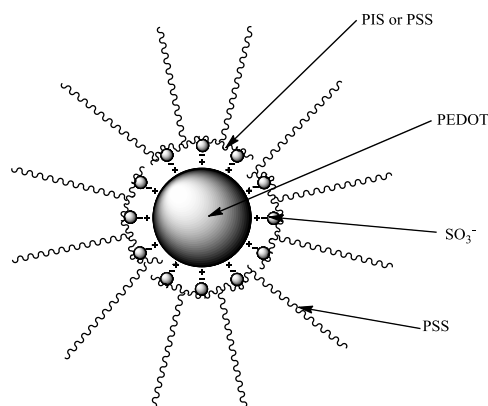


Figure IV-8. PEDOT particles prepared in the presence of partially sulfonated polyisoprene with different sulfonation levels: a) with 20% sulfonated polyisoprene (Run 1, Tables IV-5), b) with 5% sulfonated polyisoprene (Run 2, Tables IV-5).

II-2-3. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene grafted polystyrene sulfonate (PI-*g*-PSS) and polyisoprene grafted polyisoprene sulfonate (PI-*g*-PIS) as steric stabilizers



Comparing to partially sulfonated polyisoprene (PIS), polyisoprene grafted polystyrene sulfonate (PI-*g*-PSS) have two advantages when it is used as co-stabilizer for PEDOT latex:

- 1) In PI-*g*-PSS, the active block (sulfonated polymer) is separated from the stabilizing block (polyisoprene) while in PIS the sulfonate groups are statistically distributed among isoprene units.

2) When PI-g-PSS is used as co-stabilizer it is easy to prepare several stabilizers with different percentages of active and stabilizing blocks starting from the same PI-N(CH₃)₂ and PSS. This can be realized by mixing the two homopolymers with different ratios as follows:



PEDOT was prepared in the presence of different kinds of PI-g-PSS with different ratios between active and stabilizing blocks. The polymerization of EDOT was done at room temperature. Morphologies of the prepared PEDOT latex were analyzed by TEM. The results of this study are summarized in Tables IV-6 and Figure IV-9.

Tables IV-6. Preparation of PEDOT latex in the presence of PI-g-PSS in cyclohexane

Run	PI-g-PSS	PI-N(CH ₃) ₂ wt%	PSS 83% sulfonated wt%	PSS 35% sulfonated wt%	Wt% of PI-g-PSS introduced ⁽¹⁾	Sulfonate group content ⁽²⁾	Particle size (nm) ⁽³⁾
16	PI-g-PSS01	80%	20%		50%	8.2%	100-200, 300-500
17	PI-g-PSS02	90%	10%		50%	3.7%	100-120 ⁴
18	PI-g-PSS03	80%		20%	50%	4.5%	(4)
19	PI-g-PSS04	90%		10%	50%	2%	(4)

1) Versus EDOT 2) per isoprene unit, 3) calculated by TEM after analyzing several images, 4) agglomerated particles.

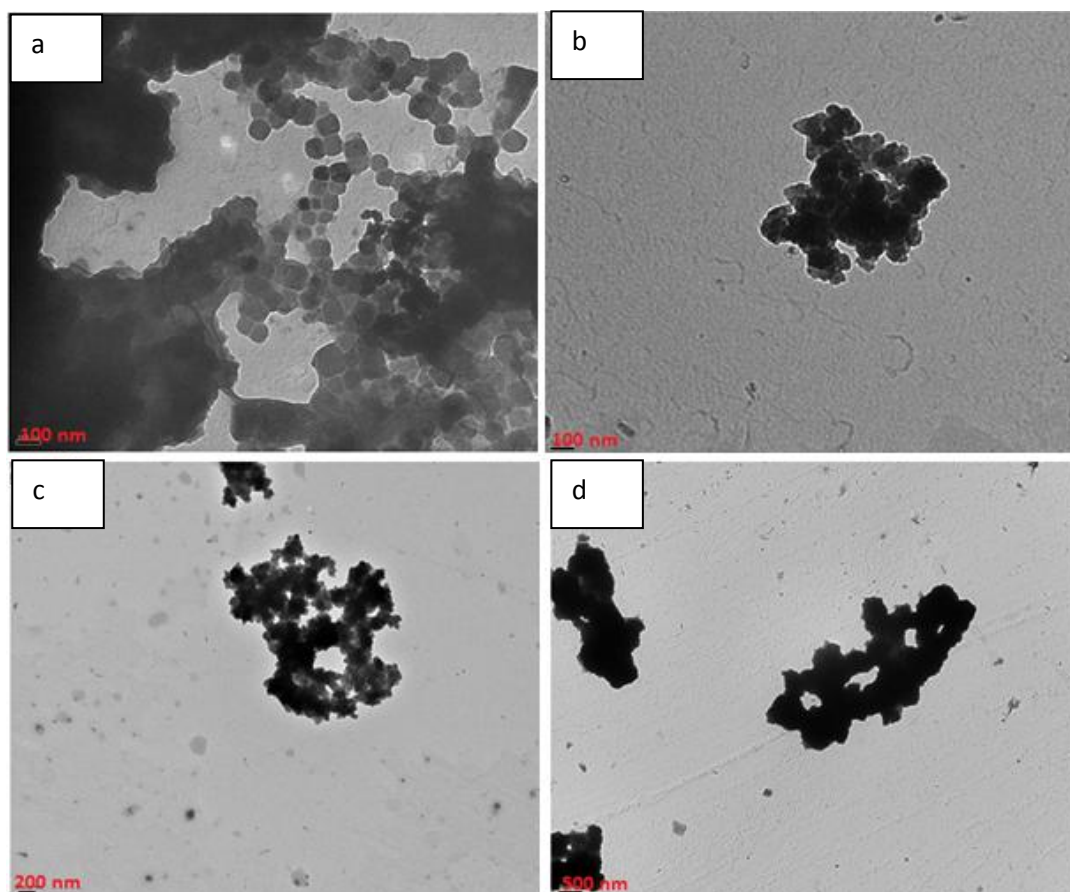


Figure IV-9. PEDOT latex prepared in the presence of different PI-g-PSS.

a) PI-g-PSS01 (Run 3, Tables IV-6), b) PI-g-PSS02 (Run 4, Tables IV-6), c) PI-g-PSS03 (Run 5, Tables IV-6), d) PI-g-PSS04 (Run 6, Tables IV-6).

TEM images (Figure IV-9) show that PEDOT particles obtained with PI-g-PSS02, PI-g-PSS03 and PI-g-PSS04 are intensively agglomerated. The shape and the size of the particles could not be distinguished in the images. Figure IV-9-d shows that well-defined spherical particles of 50-100 nm diameter begin to appear with the stabilizer having the highest sulfonate group content (PI-g-PSS01) (Run 3, Tables IV-6). As there is a competition between PI-g-PSS sulfonate groups and those of the oxidant, $\text{Fe}(\text{DBS})_3$, versus oxidized PEDOT, a high sulfonate group content is needed for PI-g-PSS to be efficient as a stabilizer of PEDOT particles. Figure IV-10 shows that size distribution of PEDOT particles is not very narrow. Particles of 300-500 nm diameter could be seen in addition to smaller particles of 50-100 nm.

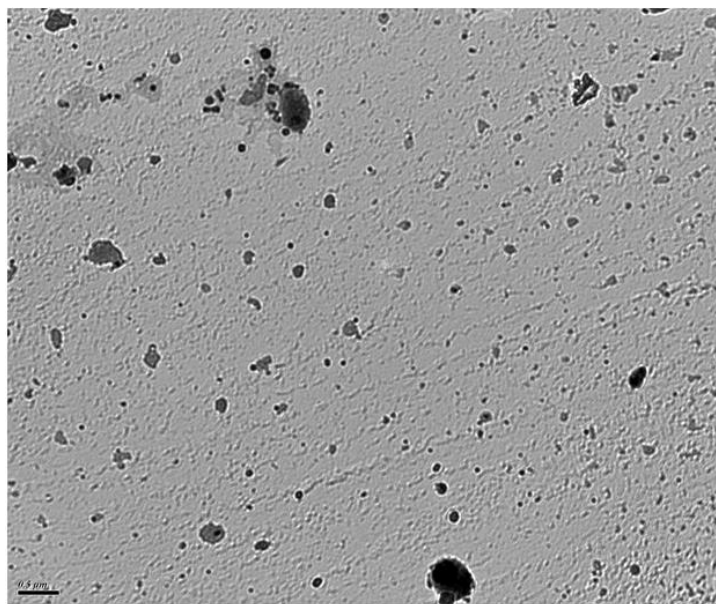


Figure IV-10 PEDOT latex prepared in the presence of PI-g-PSS04 (Run 6, Tables IV-6). Scale indicates 500 nm.

The previous study shows that the efficiency of the reactive and electrostatic polyisoprene-based co-stabilizers for the preparation of PEDOT latex is limited when $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ is used as an oxidant in cyclohexane. This observation leads us to test FeCl_3 as an oxidant at the place of $\text{Fe}(\text{DBS})_3$. Polyisoprene-based stabilizers have shown better efficiency for stabilizing PEDOT particles with this oxidant in toluene/2-propanol in comparison to $\text{Fe}(\text{DBS})_3$.

III. Preparation of PEDOT latex using FeCl_3 as an oxidant in a mixture cyclohexane/butanol

The main issue for the preparation of PEDOT latex in cyclohexane is the lack of soluble commercial oxidant in that solvent. In the first part of this chapter, we tried to prepare a soluble oxidant by modifying FeCl_3 with long aliphatic chains which enhance its solubility in cyclohexane. Another strategy is to use a mixture of solvents in which FeCl_3 is soluble. To that purpose, cyclohexane was blended with another solvent such as butanol. This solvent mixture dissolves EDOT, FeCl_3 and polyisoprene stabilizer. EDOT was thus polymerized in this solvent mixture (cyclohexane/butanol) in the presence of PI-based stabilizer to produce PEDOT latex.

III-1. Study of EDOT polymerization in cyclohexane/butanol

III-1-1. Choice of the solvent mixture

Solubility tests of FeCl_3 and polyisoprene in the mixture cyclohexane/butanol show that FeCl_3 becomes soluble when the volume fraction of butanol exceeds 15% and polyisoprene precipitates when it is more than 50%. This means that the volume fraction of butanol in the mixture should be comprised between 15% and 50%. Besides, we have seen in previous chapters that EDOT polymerization in alcohol is very slow because of complexation of Fe^{III} with the solvent.¹² So, the volume fraction of butanol should be minimized in order to accelerate the reaction. Consequently, we decided to use cyclohexane/butanol : 85/15 v/v as a solvent for PEDOT preparation.

III-1-2. Choice of the reaction temperature

Due to the addition of butanol, the reaction becomes very slow at room temperature. When the reaction was done at room temperature very low yield could be obtained (less than 10% after 24 hours of the reaction). Increasing the temperature can help to accelerate the reaction. However, increasing the temperature too much can lead to crosslinking of polyisoprene based stabilizer. We observed that the reaction carried out at 60°C leads to a good yield (70-80% after 22 hours) without damaging polyisoprene.

As with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ the molar ratio $\text{FeCl}_3/\text{EDOT}$ was fixed at 2.3 in order to obtain doped PEDOT. The effect of different parameters such as the molar mass of the reactive stabilizer and the sulfonation level of the steric/electrostatic stabilizer on the size, morphology and conductivity of PEDOT particles were studied.

III-2. Preparation of PEDOT latex using ω -functional polyisoprene-based reactive stabilizer in cyclohexane/butanol

PEDOT was prepared in the presence of polyisoprene based reactive stabilizer terminated by one functional moiety. The effects of the molar mass and the terminal end moiety on the morphology of PEDOT particles were studied. Four kinds of polyisoprene

terminated with four different units were used as stabilizers for PEDOT latex (ω -Py-PI, ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI and ω -MeTh-PI). The results of this study are summarized in Tables IV-7.

Tables IV-7. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 60° C in the presence of polyisoprene-based reactive stabilizer.

run	PI-X	Mn(stabilizer) (g/mole)	Wt% of stabilizer introduced ^a	Particle diameter (nm) ^b
1	ω -Py-PI	3800	50%	2000-4000 + sedimentation
2	ω -Py-PI	10000	50%	40-50
3	ω -Py-PI	16100	50%	40-50
4	ω -Py-PI	47000	50%	40-60
5	ω -Py-PI	62000	50%	40-60
6	ω -Py-PI	116000	20%	180-200
7	ω -Flu-PI	116000	20%	50-120 200-300 ^c
8	ω -MeTh-PI	116000	20%	50-70 150-200 ^c
9	ω -3Th-PI	116000	20%	50-100 200-300 ^c

a) Versus EDOT b) determined by TEM after analyzing several images, c) presence of 2 populations.

Tables IV-7 shows that EDOT polymerization in the presence of low molar mass (3800g/mole) of ω -Py-PI (Run 1, Tables IV-7) leads to large PEDOT particles in addition to sedimentation. This was confirmed by TEM image (Figure IV-11-a) which shows particles of 2-4 μ m diameter. Such particles cannot be stable and will tend to precipitate. This confirms the results obtained for PEDOT latex prepared with Fe(DBS)₃ in toluene (Chapter II) and those prepared with FeCl₃ (Chapter III) in the mixture toluene/2-propanol. In order to obtain PEDOT particles, the molar mass of the stabilizer should exceed a critical value. Similar result was obtained for PEDOT preparation in aqueous solvent.¹³⁻¹⁵ When the molar mass of ω -Py-PI was increased to 10000 g/mole (Run 2, Tables IV-7), small agglomerated particles of 40-50 nm diameter were observed. Although the particle size is very small, the shape of the constituting particles is not very well-defined. Similar size and shape but less agglomerated particles were obtained with ω -Py-PI having a molar mass of 16100 g/mole (Run 3, Tables IV-7). This can be observed by TEM (Figure IV-11-b) which shows spherical

particles at the edge of the agglomerate. However, well-defined spherical particles of 40-60 nm diameter were obtained with ω -Py-PI having a molar mass of 47000 g/mole and 62000g/mole respectively (Runs 4 and 5, Tables IV-7). As expected, the efficiency of polyisoprene based reactive stabilizer increases with the increase in its molar mass. Similar results were obtained with PEDOT prepared in toluene with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ (Chapter II), PEDOT prepared in toluene/methanol with FeCl_3 (Chapter III) and for the preparation of PEDOT in aqueous media.¹³⁻¹⁵

Except for run 1, PEDOT prepared in the presence of ω -Py-PI with different molar masses leads to very small PEDOT nano-particles. This demonstrates that ω -Py-PI is well efficient as stabilizer for PEDOT when the reaction is carried out in a mixture of cyclohexane and butanol, with FeCl_3 as an oxidant, while this efficiency is very low when PEDOT is prepared with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ in cyclohexane. We have also observed that EDOT polymerization in cyclohexane is very fast and finishes in less than three hours, while the reaction lasts nearly 1 day in cyclohexane/butanol. This different kinetics explains the higher stabilizing efficiency of ω -Py-PI in cyclohexane/butanol.

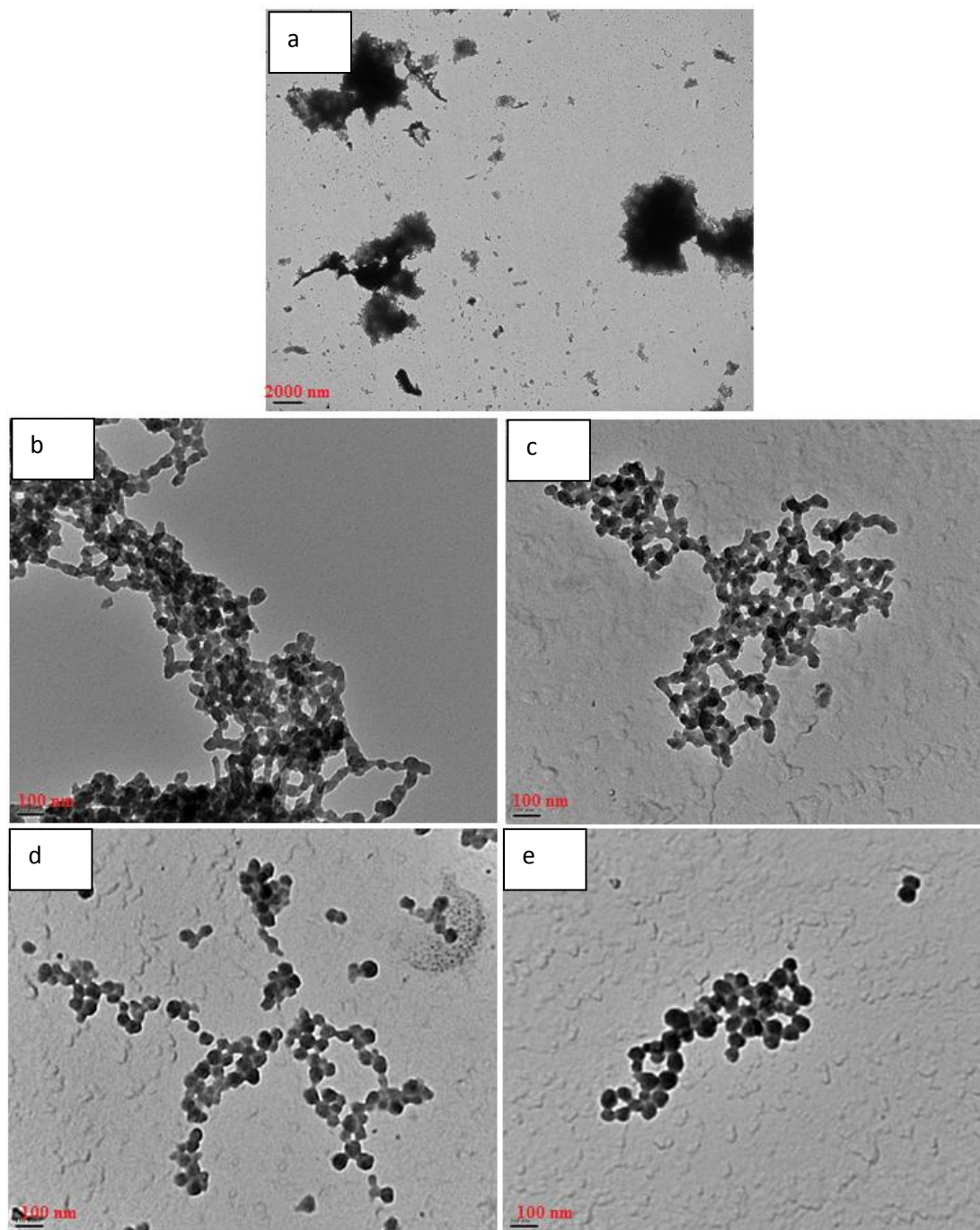


Figure IV-11 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt% of ω -Py-PI having different molar mass in cyclohexane/butanol using FeCl_3 as an oxidant. (a) $M_n = 3800$ g/mole (Run 1, Tables IV-7) (b) $M_n=10000$ g/mole (Run 2, Tables IV-7), (c) $M_n = 16100$ g/mole (Run 3, Tables IV-7), (d) $M_n = 47000$ g/mole (Run 4, Tables IV-7) and (e) $M_n = 62000$ g/mole (Run 5, Tables IV-7).

-effect of the end functional moiety

The effect of the end functional moiety on the morphology of PEDOT particles prepared in cyclohexane/butanol was studied. PEDOT was prepared in the presence of four kinds of polyisoprene based reactive stabilizer having the same molar mass, the same concentration but four different terminal moieties: ω -Py-PI, ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI and ω -MeTh-PI. Tables IV-7 and TEM images (Figure IV-12) show the result of this study.

When ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI and ω -MeTh-PI were used as stabilizers (Runs 7-9, Tables IV-7), spherical PEDOT particles were obtained proving the efficiency of these stabilizers. The smallest particle size is obtained with ω -MeTh-PI (50-70nm and 150-200 nm) (Figure IV-12-a). Nevertheless, two populations were obtained with this stabilizer and with the two other stabilizers (ω -3-Th-PI, ω -Flu-PI) (Figures IV-12-b and IV-12-c, respectively). When ω -Py-PI was used as a stabilizer, spherical particles of 180-200 nm diameter with narrow size distribution were obtained (Figure IV-12-d). This is explained by the low oxidation potential of pyrrole end moiety. Low oxidation potential permits to ω -Py-PI to be easily oxidized at the beginning of the reaction and consequently to be easily incorporated to PEDOT growing chains, thus leading to narrow PEDOT particles size distribution. The other terminal units (MeTh, Th and Flu) will be oxidized gradually during the reaction leading to a larger distribution of PEDOT particles.

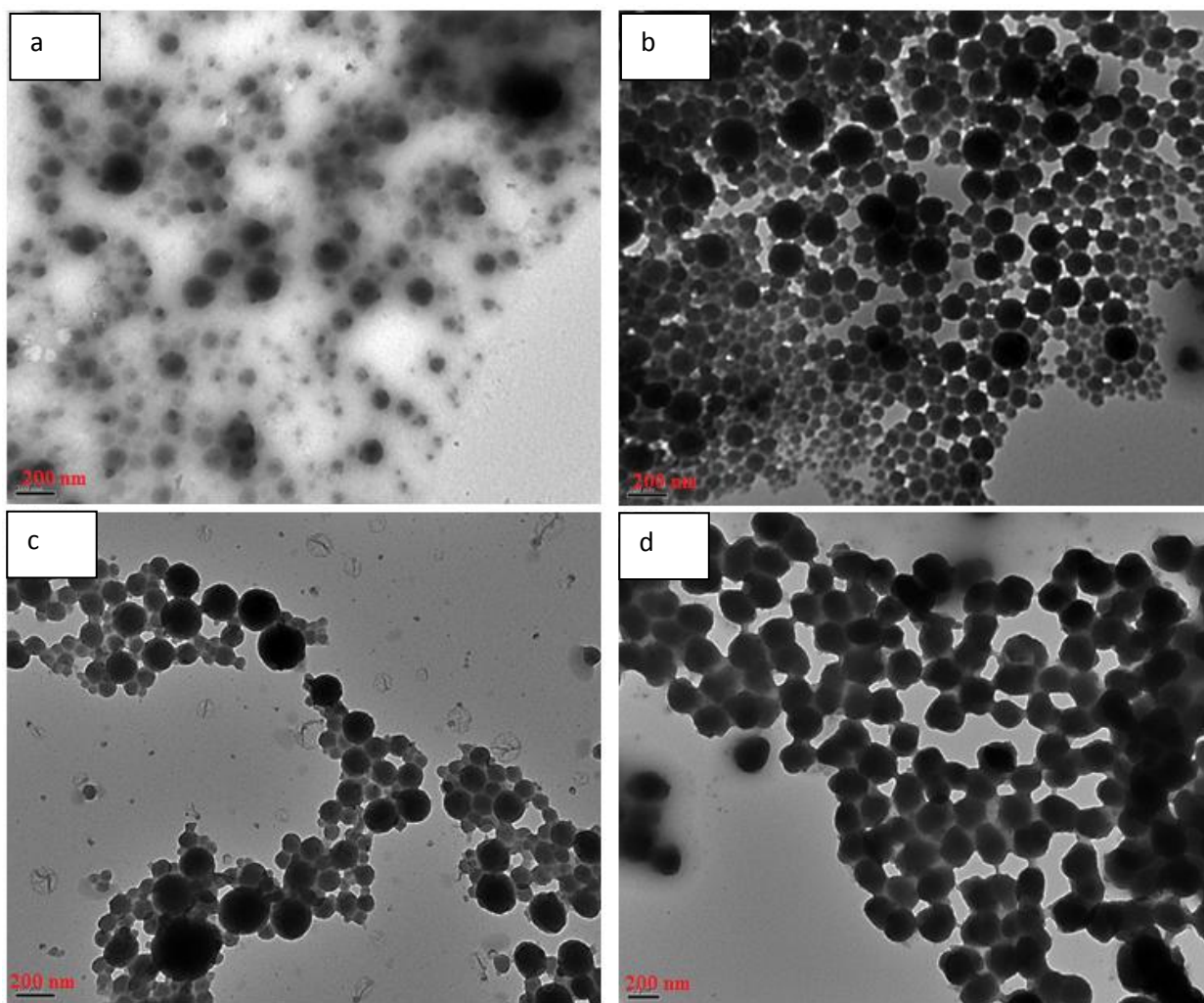


Figure IV-12: TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20wt% (vs. EDOT) PI based reactive stabilizer (ω -R-PI) having same molar mass (116000 g/mole) and different terminal units (a) ω -MeTh-PI Run 8, Tables IV-7), (b) ω -Th-3-PI Run 9, Tables IV-7), (c) ω -Flu-PI Run 7, Tables IV-7) and (d) ω -Py-PI: Run 6, Tables IV-7).

III-3. Preparation of PEDOT latex using steric/electrostatic stabilizers

III-3-1. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene end-capped with one sulfonate group as steric/electrostatic stabilizer

PEDOT was prepared in the presence of PI-SO₃Li having different molar masses in cyclohexane/butanol 85/15 v/v, using FeCl₃ as an oxidant. The results are presented in Tables IV-8.

Tables IV-8. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 60°C in the presence of PI-SO₃Li.

Run	oxidant	stabilizer	Stabilizer Mn (g/mol)	Stabilizer introduced (wt%) ^a	Particle diameter (nm) ^b
10	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	54000	50%	100-200 300-500
11	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	75000	50%	200-300
12	FeCl ₃	PI-SO ₃ Li	116000	20%	50-150 250-450

a) versus EDOT

b) determined by TEM after analyzing several images.

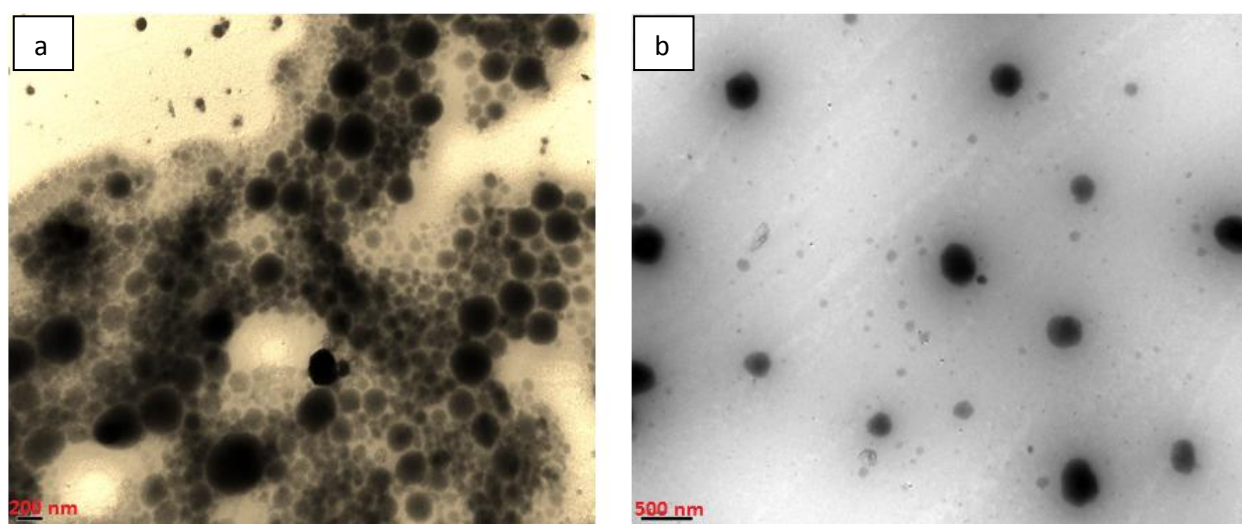


Figure IV-13 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 50 wt%. of PI-SO₃Li having different molar masses (a) Mn=54000 g/mole (Run 10, Tables IV-8), (b) Mn = 75000 g/mole (Run 11, Tables IV-8).

TEM images (Figure IV-13) show that well-defined spherical PEDOT particles were obtained with PI-SO₃Li having a molar mass of 54000 g/mole and 75000 g/mole respectively proving the efficiency of this stabilizer in the mixture cyclohexane/butanol 85/15 v/v. The effect of the stabilizer molar mass is shown in Figure IV-13. PEDOT particles prepared in the presence of PI-SO₃Li having a molar mass of 54000/mole (Run 10, Tables IV-8) have two size distributions around 100-200 nm and 300-500 nm diameter. One particle size distribution of 200-300 nm was obtained with PI-SO₃Li having a molar mass of 75000 g/mole (Run 11-Tables IV-8) which proves the higher efficiency of PI-SO₃Li with higher molar mass.

In order to compare sulfonate end-capped polyisoprene to polyisoprene-based reactive stabilizer, PEDOT was prepared in cyclohexane/butanol at 60°C in the presence of 20 wt% versus EDOT of PI-SO₃Li having a molar mass of 116000 g/mole (Run 12-Tables IV-8). The obtained PEDOT particles were characterized by TEM (see Figure IV-14).

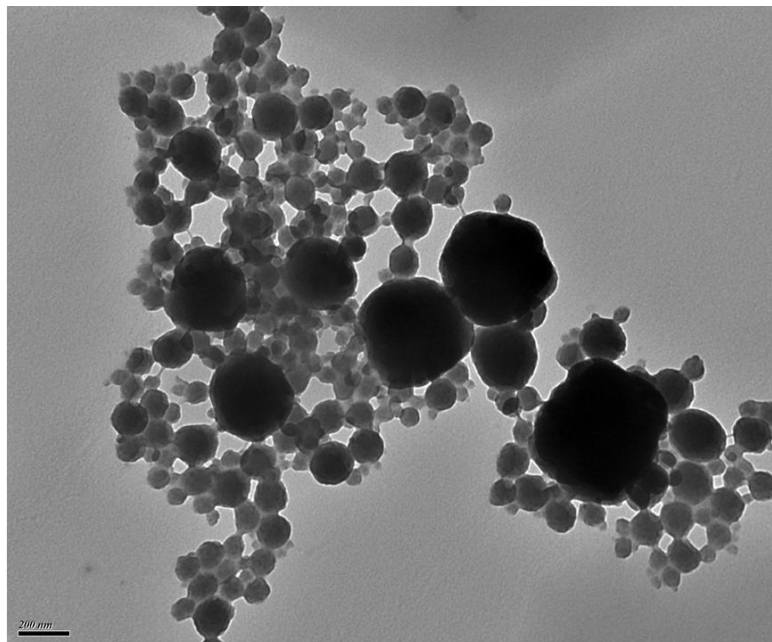


Figure IV-14 : TEM images of PEDOT particles prepared in the presence of 20 wt%. of PI-SO₃Li having a molar mass of 116000 g/mole (Run 12, Tables IV-8).

TEM image shows two particle size distributions of 50-150 nm and 250-450 nm diameters. Similar particle size distributions were obtained with ω -3Th-PI and ω -Flu-PI, while smaller particles (with two particle size distributions) were obtained with ω -MeTh-PI. However, one population of PEDOT particle with a narrow distribution was obtained with ω -Py-PI. This proves again that ω -Py-PI and ω -MeTh-PI have a better efficiency as PEDOT stabilizer than PI-SO₃Li. Similar result was obtained in toluene/propanol with FeCl₃ as an oxidant (Chapter III). As a consequence, among end-capped polyisoprene based stabilizers, polyisoprenes end-capped with reactive moieties, in particular pyrrole, are the best stabilizers for PEDOT in organic solvent, as compared to polyisoprene terminated with a sulfonate moiety that were dedicated to interact electrostatically with oxidized PEDOT.

III-3-2. Preparation of PEDOT latex in the presence of partially sulfonated polyisoprene (PIS) as steric stabilizers

Partially sulfonated polyisoprenes (PIS) with different molar masses and different sulfonation levels were used as PEDOT stabilizer in cyclohexane/butanol 85/15: v/v with FeCl₃ as an oxidant. The results are summarized in Tables IV-9.

Tables IV-9. Preparation of PEDOT particles using FeCl₃ as an oxidant in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 50°C.

Run	Mn(PI before sulfonation) (g/mole)	Sulfonation level of PIS	Wt% of stabilizer introduced ^a	Particle diameter (nm) ^b
13	36000	20 mole%	50%	100-110 nm
14	36000	5 mole%	50%	Agglomerate + particles 150-250 nm
15	20000	20 mole%	50%	150-250

a) Versus EDOT, b) Calculated from TEM images after analyzing several images, c) molar mass: FeCl₃/EDOT=2.34 mole/mole.

TEM images (Figure IV-15-b) show that well-defined spherical PEDOT particles with narrow size distribution (100-110 nm diameter) were obtained with 20% sulfonated PIS (Run13, Tables IV-9), while large agglomerates were observed with 5% sulfonated PIS (Run 14, Tables IV-9) (Figure IV-15-a). As we explained before, higher efficiency of PIS stabilizer is obtained with higher sulfonate group content.

The effect of the PIS molar mass was investigated (Figure IV-15-b and IV-15-c). PEDOT particle size increases from 100-110 nm to 150-250 nm when the molar masse of PI (before sulfonation) goes from 36000 g/mole to 20000 g/mole. In addition, PEDOT particles obtained with PIS of 20000 g/mole are ill-defined and exhibit a large size distribution.

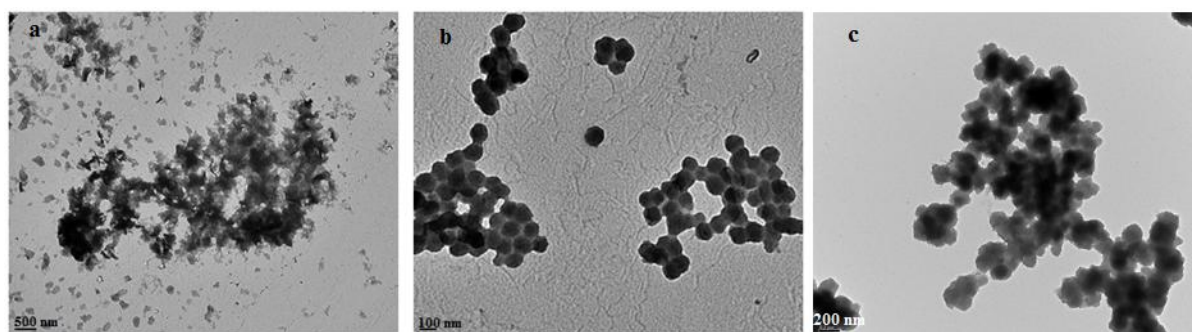


Figure IV-15. PEDOT particles prepared in the presence of PIS with different molar masses and different sulfonation levels: a) Mn (PI) =36000 g/mole, SL= 5% (Run 13, Tables IV-9), b) Mn(PI) =36000 g/mole, SL= 20% (Run 14, Tables IV-9), c) Mn(PI) =20000 g/mole, SL= 20% (Run 15, Tables IV-9)

III-3-3. Preparation of PEDOT latex in the presence of polyisoprene grafted polystyrene sulfonate (PI-g-PSS) and polyisoprene grafted polyisoprene sulfonate (PI-g-PIS) as steric stabilizers

EDOT was polymerized in the presence of PI-g-PIS and PI-g-PSS with different sulfonated part/stabilizing part ratios. Tables IV-10 and IV-11 shows the results of this study.

Tables IV-10. Preparation of PEDOT latex in the presence of PI-g-PSS in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 60° C

Run	Stabilizer	PI-N(CH ₃) ₂ wt%	PSS 83% sulfonated wt%	PSS 35% sulfonated wt%	Wt% of PI-g-PSS introduced ⁽¹⁾	Sulfonate group content ⁽²⁾	Particle size (nm) ⁽³⁾
16	PI-g-PSS01	80%	20%		50%	8.2%	50-70
17	PI-g-PSS02	90%	10%		50%	3.7%	30-50
18	PI-g-PSS03	80%		20%	50%	4.5%	45-60, 100-200
19	PI-g-PSS04	90%		10%	50%	2%	200-500

1) versus EDOT, 2) per isoprene units, 3) determined by TEM after analyzing several images.

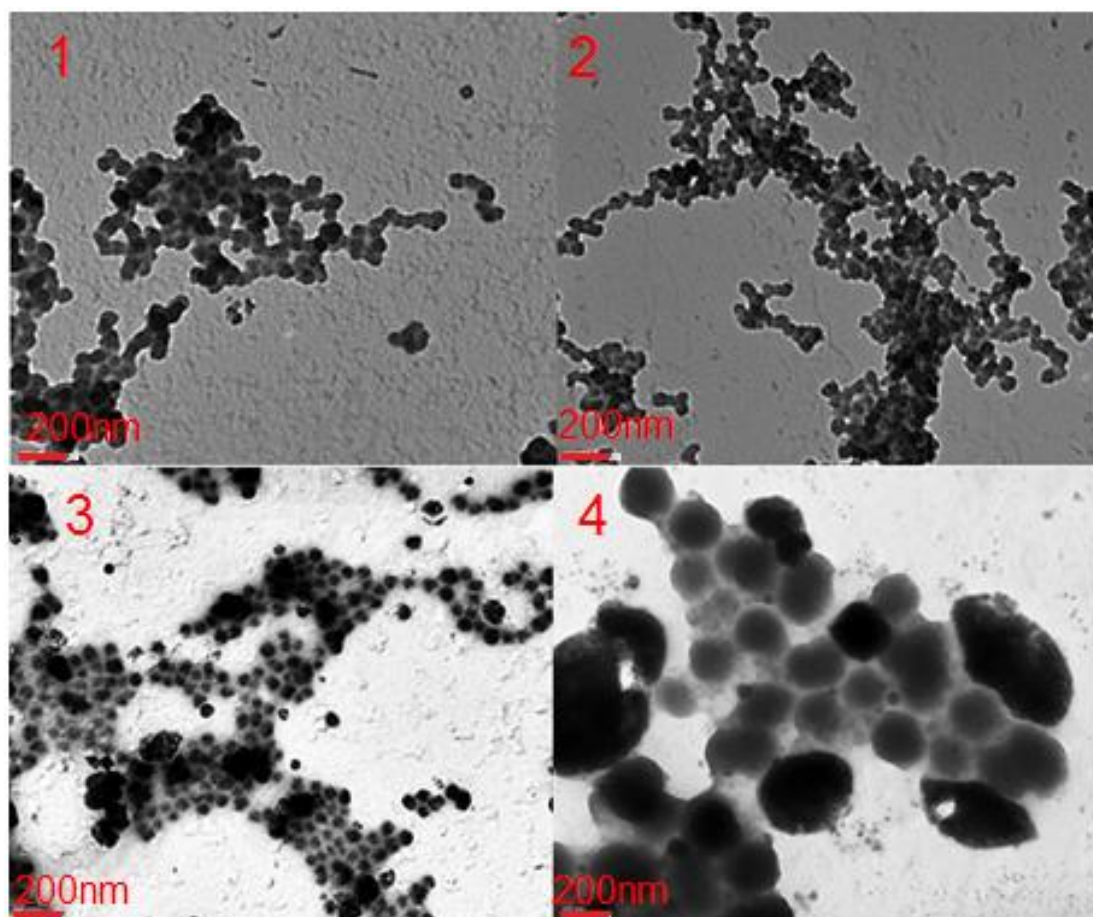


Figure IV-16 PEDOT latex prepared in the presence of different PI-g-PSS: 1) PI-g-PSS01 (Run 16, Tables IV-10), 2) PI-g-PSS02 (Run 17, Tables IV-10), 3) PI-g-PSS03 (Run 18, Tables IV-10), 4) PI-g-PSS04 (Run 19, Tables IV-10).

The morphology of PEDOT particles prepared in the presence of PI-g-PSS was studied by TEM (Figure IV-16). TEM images show that well defined PEDOT spherical particles were obtained in the presence of each PI-g-PSS based stabilizers in cyclohexane/butanol with FeCl_3 as an oxidant.

Figure IV-16 shows that particles obtained with PI-g-PSS01, PI-g-PSS02 and PI-g-PSS03 (Run 16-18, Tables IV-10) have a diameter lower than 100 nm diameter, while particles obtained with PI-g-PSS04 are bigger (200-500 nm diameter) (Run 19, Tables IV-10). PI-g-PSS04 has the lowest sulfonate group content. As the sulfonate groups are the active part in the stabilizer, the decrease in sulfonate group content will reduce the efficiency of the stabilizer and consequently, will lead to larger particle size. Nevertheless, particles obtained with PI-g-PSS01, PI-g-PSS02 and PI-g-PSS03 are slightly agglomerated. DLS measurements (Figure IV-4) show that these stabilizers are not completely soluble in the

polymerization solvent (cyclohexane/butanol 85/15 v/v) at the concentration and the temperature of the polymerization reaction. Micellar aggregations are observed meaning that the dispersion conditions are not completely respected. This may explain the slight agglomeration of PEDOT particles.

The particle size decreases from 50-70 nm (Run 16, Tables IV-10) to 30-50 nm (Run 17, Tables IV-10), when the percentage of the polyisoprene part increases from 80 to 90 wt%. As expected, increasing the stabilizing part ratio increases the efficiency of the stabilizer and decreases PEDOT particle size. In fact, when the ratio of PI-N(CH₃)₂ part increases, more polyisoprene chains will be grafted onto PSS leading to a higher stabilizer molar mass and consequently higher efficiency.

Tables IV-11 Preparation of PEDOT latex in the presence of PI-g-PIS in cyclohexane/butanol 85/15 v/v at 60° C

Run	Stabilizer	PI-N(CH ₃) ₂ wt%	PIS 80% sulfonated wt%	Wt% of PI-g-PIS introduced ⁽¹⁾	Particle size (nm) ⁽²⁾
20	PI-g-PIS01	80%	20%	50%	agglomerated particles 200-300 nm
21	PI-g-PIS02	90%	10%	50%	agglomerated particles 200-300 nm

1) versus EDOT, 2) determined by SEM after analyzing several images.

PEDOT particles prepared in the presence of PI-g-PIS were analyzed by SEM (Figure IV-17). SEM images show particles of 200-300 nm diameter that aggregate to form bigger particles. Particles prepared with PI-g-PSS are smaller in size and not so agglomerated. The glass transition temperature of polyisoprene (T_g) is about -70°C, in comparison to 100°C for PS. At the reaction temperature (60°C), the backbone of PI-g-PIS is soft in comparison to that of PI-g-PSS which is rigid and can explain the observation.

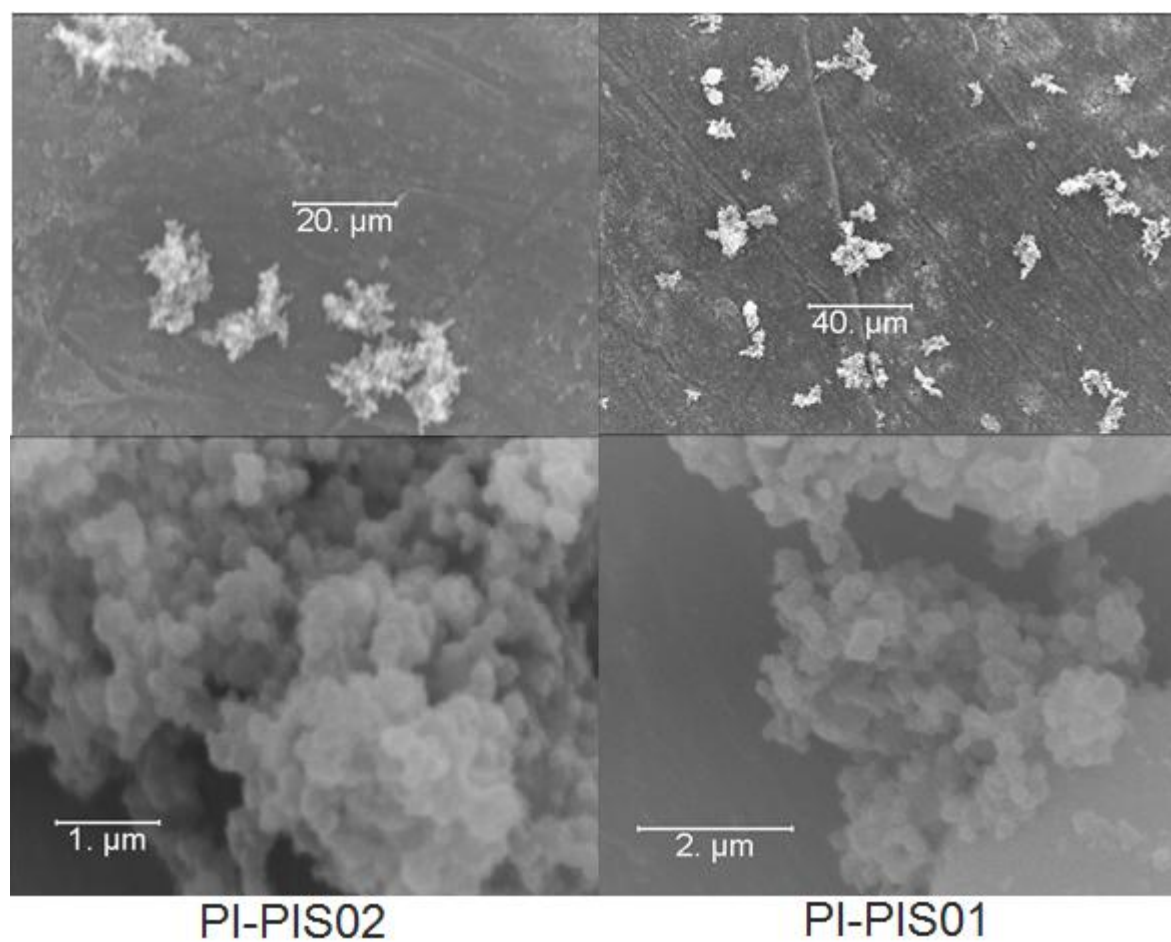


Figure IV-17 PEDOT latex prepared in the presence of different PI-g-PIS: a) PI-g-PIS02 (Run 20, Tables IV-11), b) PI-g-PSS01 (Run 21 Tables IV-11).

III-2-4. Comparison between particles obtained with FeCl_3 and those obtained with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ in the presence of polyisoprene-based steric/electrostatic stabilizer

Tables IV-12 and TEM images (Figure IV-13-b) show that well-defined spherical PEDOT particles were obtained with FeCl_3 in cyclohexane/butanol 85/15 v/v in the presence PI- SO_3Li having a molar mass of 75000 while agglomerated particles were obtained in cyclohexane using $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ (Figure IV-7). One can also observe that PEDOT particles obtained in the presence of 20% sulfonated PIS in cyclohexane/butanol 85/15 v/v with FeCl_3 have a diameter of 100-110 nm (Figure IV-15-b), while larger particles of 140-160 nm diameter were obtained in cyclohexane with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ (Figure IV-8-a). Similar results were also obtained with all PI-g-PSS as shown in Tables IV-12. These observations prove that all polyisoprene-based electrostatic stabilizers are more efficient in cyclohexane/butanol with FeCl_3 as an oxidant than in cyclohexane with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$. As we explained before, slower EDOT polymerization in cyclohexane/butanol leads to higher stabilizer efficiency. In addition, with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$, there is a competition between sulfonate groups of the oxidant and

those of stabilizer versus oxidized PEDOT, as we also mentioned before. This competition reduces the efficiency of the stabilizer.

Tables IV-12. Comparison of PEDOT particle features obtained with FeCl₃ as an oxidant in cyclohexane/butanol 85/15 at 60°C or with Fe(DBS)₃ in cyclohexane at room temperature in the presence of polyisoprene-based steric/electrostatic stabilizers

Stabilizer	Mn(stabilizer) (g/mole)	Particle diameter with Fe(DBS) ₃ (nm) ^a	Particle diameter with FeCl ₃ (nm) ^a
PI-SO ₃ Li	75000	Ill-defined particles	200-300
PIS	20000 ^b	Ill-defined particles	100-250
PIS	36000 ^b	140-160	100-110
PI-g-PSS01	c	100-200, 300-500	50-70
PI-g-PSS02	c	Ill-defined particles	30-50
PI-g-PSS03	c	Ill-defined particles	45-60, 100-200
PI-g-PSS04	c	Ill-defined particles	200-500

a) determined by TEM after analyzing several images, b) Mn(PI before sulfonation), c) see Tables IV-3.

IV. Conductivity measurements

The conductivity of PEDOT samples was measured using the conventional four-probe technique on dried pressed pellets. PEDOT prepared in the presence of 50% vs EDOT of functionalized polyisoprene in cyclohexane/butanol using FeCl₃ as oxidant exhibit conductivity similar to PEDOT prepared in toluene/2-propanol. Low conductivity (10^{-8} S/cm) was measured. Low conductivity is explained by low doping level of PEDOT. Addition of dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) to the reaction results in higher PEDOT doping level and consequently, higher conductivity. Samples prepared in the presence of 50mole% vs EDOT of DBSA show a conductivity of 5×10^{-5} S/cm. This procedure (DBSA addition) is not possible with PEDOT prepared in the presence of steric stabilizer. DBSA addition decreases the efficiency of the electrostatic stabilizer because of the competition between sulfonate groups of the steric stabilizer and those of DBSA. PEDOT prepared in cyclohexane using Fe(DBS)₃ as an oxidant has a conductivity of 5×10^{-4} S/cm.

V. Conclusion

In conclusion, PEDOT particle latex were successfully obtained in cyclohexane using Fe(DBS)₃ as an oxidant and in cyclohexane/butanol using FeCl₃ in the presence of polyisoprene-based reactive stabilizers. In cyclohexane/butanol, pyrrole end-capped polyisoprene showed higher efficiency than fluorene, thiophene and methylthiophene end-

capped polyisoprene (ω -Flu-PI, ω -3-Th-PI, ω -MeTh-PI), due to low oxidation potential of pyrrole.

PEDOT particles were also obtained when polyisoprene polymers having sulfonate groups were used as stabilizers in the previous solvents. In addition to stabilizer molar mass, there are two other parameters which affect the efficiency of polyisoprene-based electrostatic stabilizers:

- The sulfonate group content which is the active part of the stabilizer responsible of the electrostatic interactions between PEDOT and the stabilizer. Consequently, higher efficiency will be obtained with higher sulfonate group content.
- The percentage of the stabilizing part (for PI-g-PSS). This part ensures the particle stabilization thanks to its solubility in the dispersant phase. So, higher stabilizer efficiency will be obtained with higher percentage of the stabilizing part.

All polyisoprene-based stabilizers show a higher efficiency in cyclohexane/butanol using FeCl_3 as an oxidant than in cyclohexane with $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ as an oxidant.

References

- 1) R. Heger, W.A. Goedel. *Progr Colloid Polym Sci*, 1997, 105,167.
- 2) P. Vanhoorne, G. V. Bossche, F. Fontaine, R. Sobry, R. Jerome, M. Stamm. *Macromolecules*, 1994, 27, 836.
- 3) K. Sotiriou, S. Pispas, N. Hadjichristidis. *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 55.
- 4) Y. Tamada, M. Murata, T. Hayashi, K. Goto. *Biomaterials*, 2002, 23, 1375.
- 5) K. Szczubiałka, K. Ishikawa, Y. Morishima. *Langmuir* 2000, 16, 2083.
- 6) Z. Zhou, E. Long, A. Eisenberg. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27, 657.
- 7) R. A. Weiss, S. Sasongko. *Macromolecules*, 1991, 24, 2271.
- 8) H. S. Markowski, R. D. Lundberg, G. S. Singhal. *U. S. Patent* 3,870,841 1975
- 9) Y. Tran, P. Auroy. *J. Am. Soc.* 2001, 123, 3644.
- 10) C. C. Chu, Y. -W. Wang, C. -F. Yeh, L. Wang. *Macromolecules*, 2008, 41, 5632.
- 11) M. J. Park, N. P. Balsara. *Macromolecules*, 2008, 41, 3678.
- 12) T. K. Mandal, B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1999, 37, 3723.
- 13) M. Mumtaz, E. Ibarboure, C. Labruge, E. Cloutet, H. Cramail, *Macromolecules* 2008, 41, 8964.
- 14) M. Mumtaz, A. Cuendias, J. L. Putaux, E. Cloutet, H. Cramail, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1446.
- 15) M. Mumtaz, C. Labrugère, E. Cloutet, H. Cramail, *Langmuir*, 2009, 25, 13569.
- 16) J.Y. Hwang, M. S. Cho, H. J. Choi, M. S. Jhon. *Synth. Met.* 2003, 135, 21.

Chapter V

Experimental Section

I. Materials

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and dodecylbenzenesulfonic acid 70 wt % solution in 2-propanol were purchased from Aldrich and used without further purification. Fluorene-2-carboxaldehyde (Aldrich) is dried by azeotropic distillation with benzene or toluene solution under vacuum. Pyrrole-2-carboxaldehyde (Aldrich), thiophene-3-carboxaldehyde (Aldrich) and 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde (Aldrich) were distilled before use. Toluene was dried over sodium. Isoprene was distilled over CaH_2 and then over dibutyl magnesium or over n-butyl lithium at 0°C . Iron (III) chloride technical grade, was purchased from Reidel- de Haën.

II. Preparation of iron(III)dodecylbenzenesulfonate $\text{Fe}(\text{DBS})_3$

The oxidant iron(III) dodecylbenzenesulfonate ($\text{Fe}(\text{DBS})_3$) was prepared by mixing iron (III) chloride (4.5g, 27,7 mmol) with dodecylbenzenesulfonic acid (38.8g, 83.2 mmol) in 2-propanol. HCl was removed by heating at 120°C . Finally, the solvent was evaporated under vacuum.

III. Synthesis of the polyisoprene based reactive stabilizer

III.1. Synthesis of ω -N-methylpyrrole polyisoprene (ω -Py-PI)

Polyisoprene was synthesized via anionic living polymerization in toluene. Isoprene (6 ml) was dissolved in toluene (40 ml). Then the required amount of sec-butyl lithium was added to initiate the polymerization. The reaction mixture was heated to 40°C for 5 hours. After this, N-methylpyrrole-2-carboxaldehyde (at least 5-fold excess to the initiator concentration) was added at room temperature to functionalize the polymer at the position 2 of the pyrrole ring. Finally, degassed methanol was introduced to terminate the reaction. The polymer was precipitated in methanol twice and dried under vacuum.

400MHz ^1H NMR (CDCl_3) 5.06 ppm (m, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH_2), 1.61 ppm (m, 3H, CH_3), 6.00 ppm (m, 2H, CH), 6.50 ppm (m, 1H, CHN), 3.57-3.61 ppm (m, 3H, NCH_3).

III.2. Synthesis of ω -fluorene-polyisoprene (ω -Flu-PI)

The method used for the synthesis of ω -Py-PI was repeated. Living PI chains were terminated with fluorene-2-carboxaldehyde to functionalize polyisoprene with fluorene terminal unit at the position 2 of fluorene.

400MHz ^1H NMR (CD_2Cl_2) 5.06 ppm (s, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH_2), 1.61 ppm (m, 3H, CH_3), 7.3-8 ppm (m, 7H, CH)

III.3. Synthesis of ω -methylthiophene-polyisoprene (ω -MeTh-PI)

The method used for the synthesis of ω -Py-PI was repeated. Living PI chains were terminated with 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde to functionalize polyisoprene with methylthiophene terminal unit at the position 2 of the thiophene ring.

400MHz ^1H NMR (CD_2Cl_2) 5.057 ppm (s, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH_2), 1.61 ppm (m, 3H, CH_3), 6.68 ppm (m, 1H, CH), 7.05 ppm (1H, CHS).

III.4. Synthesis of ω -3-thiophene-polyisoprene (ω -3-Th-PI)

The method used for the synthesis of ω -Py-PI was repeated. Living PI chains were terminated with thiophene-3-carboxaldehyde to functionalize polyisoprene with thiophene terminal unit at the position 3 of the thiophene ring.

400MHz ^1H NMR (CD_2Cl_2) 5.057 ppm (s, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH_2), 1.61 ppm (m, 3H, CH_3), 7.09 ppm (m, 1H, CH), 7.21 ppm (1H, CHS), 7.56 ppm (1H, CHS).

III.5. Synthesis of functionalized polyisoprene with different terminal groups and same molar mass

In order to prepare functionalized polyisoprene terminated with different terminal units and same molar mass, isoprene was mixed with *s*-BuLi in dry toluene at 40°C four five hours. Aliquots were taken for molar mass characterization. The reactive chains were then divided into

five parts in five flamed flasks. To four of the five parts a carboxaldehyde (*i.e.* *N*-methylpyrrole-2-carboxaldehyde, 3-methylthiophene-2-carboxaldehyde, thiophene-3-carboxaldehyde or fluorene-2-carboxaldehyde) was added in order to end-functionalize PI with reactive moiety. To the fifth part 1,3-cyclopropane sultone was added to end-functionalize PI with SO₃Li. Each reaction was terminated with methanol. By this way five end capped PI stabilizers with identical molar mass were obtained terminated by five different functional units.

IV. Synthesis of ω -lithium sulfonate-polyisoprene (PI-SO₃Li)

The method used for the synthesis of ω -Py-PI was repeated. Living PI chains were terminated with 1,3-cyclopropane sultone to functionalize polyisoprene with sulfonate terminal-moiety.

400MHz ¹H NMR (CD₂Cl₂) 5.057 ppm (s, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH₂), 1.61 ppm (m, 3H, CH₃), 2.28 ppm (m, 2H, CH₂SO₃Li).

V. Synthesis of amine-terminated polyisoprene (PI-N(CH₃)₂)

The method used for the synthesis of ω -Py-PI was repeated. Living PI chains were terminated with dimethylaminopropyle chloride to terminate polyisoprene with amine terminal-group.

400MHz ¹H NMR (CD₂Cl₂) 5.057 ppm (s, 1H, CH), 1.97 ppm (m, 4H, CH₂), 1.61 ppm (m, 3H, CH₃), 2.17 ppm (m, 6H, (CH₃)₂-N).

VI. Synthesis of sulfonated polyisoprene

In a typical procedure, 1.00 g of polyisoprene was dissolved in 30 ml of dried dioxane. A complex of sulfuric acid and dioxane was added dropwise at room temperature. The substitution was controlled by the molar ratio of sulfuric acid per isoprene units. The reaction was terminated with methanol.

When the sulfonation level was inferior to 20% the PIS was extracted by precipitation in methanol. When the sulfonation level was 80% the reaction was dialyzed against distilled water.

VII. Synthesis of sulfonated polystyrene

Sulfonation agent, acetyl sulfonate was prepared by mixing acetic anhydride (10.2 mL, 0.108 mmol) and sulfuric acid (3.6 mL, 0.064 mmol) in distilled ethylene chloride (DCE: 49,8 mL) in an ice bath and then used as stock solution. 1.00 g of polystyrene was dissolved in 30 ml DCE and then purged with nitrogen. Acetyl sulfonate was added and the reaction was vigorously stirred for 24 h at room temperature. The reaction was terminated with methanol and dialyzed against distilled water.

VIII. Preparation of PI-g-PSS

0.10 g of PSS was mixed with 0.90 g of amine-terminated polyisoprene in 2-pentanone. The solvent was evaporated under vacuum at room temperature.

IX. Synthesis of the PEDOT dispersion

In a typical procedure, PEDOT dispersion was prepared as follow: EDOT (400 mg, 2.8 m mole) was put in a specially designed three necked flask equipped with mechanical stirrer and containing the solution of the required amount of the oxidant ($\text{Fe}(\text{DBS})_3$ or FeCl_3) and the stabilizer dissolved in 40 ml of an organic solvent. The reaction mixture was heated to 50°C for 7 hours. The PEDOT particles were separated by centrifugation, washed several times with methanol and finally redispersed in an appropriate organic solvent.

X. Characterization

^1H NMR spectra were recorded using a Bruker AC-400 NMR spectrometer. Molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) equipped with three columns set of TSK gel TOSOH (G4000, G3000, G2000 with pore sizes of 20, 75, and 200 Å respectively, connected in series) calibrated with polystyrene standards with THF as eluent (1 mL/min) and trichlorobenzene as a flow marker at 40°C, using both refractometric and UV detectors (Varian). Conductivity of PEDOT product (pressed pellet) was measured by the 4 probes method. TEM images of PEDOT samples were taken using a JEOL 2000 FX

transmission electron microscope. AFM images were recorded in air with a Nanoscope IIIa microscope operating in tapping mode (TM). Scanning electron microscopy (SEM) images of PEDOT particles were taken using JEOL JSM-5200 and JEOL 6700F scanning microscope

Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed using an ALV laser goniometer, which consists of a 22 W HeNe linear polarized laser with a 632.8 nm wavelength, and ALV-5000/EPP Multiple tau digital correlator with 250 ns initial sample time. The samples were kept at temperature 25°C. The accessible scattering angle range is from 40° up to 150°. The solutions were introduced to 10 nm diameter glass cells. Data acquisition was obtained with ALV-correlator Control software. Solutions were prepared using the following method: the solvent was filtered through a 0.45 µm poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) membrane and added to the polymer (stabilizer or PEDOT). The solution was left under stirring for several days at room temperature.

TGA measurements were taken using PERKIN ELMER thermogravimetric analyser (TGA 7).

L'objectif de ce travail de thèse étant de développer de PEDOT dans des solvants organiques (*i.e.* en absence d'eau) et de contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules de PEDOT. Les avantages des dispersions organiques de polymères semi-conducteurs en regard des dispersions aqueuses, viennent notamment de la facilité d'évaporation des solvants organiques et de la variété du choix de la phase dispersante. Enfin, en absence d'eau, les problèmes de court circuit, de corrosion et de dégradation des circuits électroniques peuvent, a priori être évités.

Dans cet objectif, nous avons synthétisé un oxydant soluble dans plusieurs solvants organiques, $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ en substituant les trois chlorures de FeCl_3 par des chaînes dodécylbenène sulfonate. Grâce à la solubilité de cet oxydant, nous avons réussi à polymériser l'EDOT dans différents solvants organiques : toluène, cyclohexane, THF et dichlorométhane. Des particules de PEDOT obtenues dans le toluène présentent des tailles inférieures à 100 nm. La morphologie et la conductivité du latex de PEDOT sont affectées par la concentration en $\text{Fe}(\text{DBS})_3$. Une meilleure conductivité et des particules de plus petites taille (inférieur à 100 nm) sont obtenues lorsque le rapport molaire $\text{Fe}(\text{DBS})_3/\text{EDOT}$ est compris entre 2.3 et 2.7 mole/mole. Bien que dispersibles dans plusieurs solvants organiques comme le toluène, l'acétone et le méthanol, les particules de PEDOT tendent à s'agglomérer. La morphologie des particules de PEDOT peut être

contrôlée en ajoutant un co-stabilisant réactif, de type polyisoprène fonctionnalisé par une unité terminale pyrrole, thiophène ou fluorene. Dans ces conditions, des particules de PEDOT sphériques, bien calibrées avec un diamètre 300-450 nm sont obtenues en présence de seulement, 10 wt% (vs EDOT) de polyisoprène “fonctionnalisé” pyrrole (ω -Py-PI) de masse molaire de 62000 g/mole. La taille des particules de PEDOT peut être ajustée en modulant la masse molaire et la concentration en co-stabilisant. De façon attendue, des particules plus petites ont été obtenues en augmentant la masse molaire ou la concentration en ω -Py-PI. Des particules sphériques de PEDOT ont également été synthétisées en présence de ω -Flu-PI, de ω -MeTh-PI et de ω -3-Th-PI comme agents stabilisants réactifs, mais ω -Py-PI s’est révélé plus efficace en raison du plus faible potentiel d’oxydation du pyrrole.

Dans la deuxième partie de cette thèse (chapitre III), une autre stratégie de polymérisation de l’EDOT dans des solvants organiques. Cette stratégie consiste à utiliser comme phase dispersante, un mélange de solvants organiques permettant la solubilisation de FeCl_3 . Selon cette méthode, nous avons réussi à polymériser l’EDOT dans un mélange toluène/2-propanol à 50°C en présence de différents stabilisants à base de polyisoprène fonctionnalisé, lorsque la fraction volumique en 2-propanol dans le mélange est inférieure à 20%. ω -Py-PI a montré une meilleure efficacité lorsque la fraction volumique de 2-propanol dans la phase dispersante est de 10%. Les influences de la masse molaire, de la concentration et de la nature de l’unité terminale du stabilisant sont similaires à celles trouvées avec $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ dans le toluène. Une différence majeure entre les polymérisations réalisées avec FeCl_3 comme oxydant dans le toluène/2-propanol à la place de $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ dans le toluène est la taille des particules de PEDOT obtenues (50-80 nm au lieu de 300-450 nm). Pourtant dans tous les cas, la dispersion en taille des particules de PEDOT reste étroite, ce qui montre l’efficacité du stabilisant dans tous les milieux.

Nous avons également testé un polyisoprène portant un groupe sulfonate en bout de chaîne (PI- SO_3Li) comme stabilisant. Grâce au groupe sulfonate, PI- SO_3Li joue le rôle de contre-ion pour le PEDOT oxydé assurant par cette méthode des interactions électrostatiques entre celui-ci et le stabilisant. L’efficacité de PI- SO_3Li s’est révélé comparable à celle de ω -Flu-PI, ω -MeTh-PI et de ω -3-Th-PI, mais inférieure à celle de ω -Py-PI.

Dans le troisième partie de cette thèse (chapitre IV), notre objectif était de choisir un milieu organique, tel le cyclohexane, le moins toxique possible. Nous avons ainsi préparé des latex de PEDOT dans le cyclohexane avec $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ comme oxydant ou dans un mélange cyclohexane/butanol 85/15 v/v avec FeCl_3 . Différents types de stabilisants réactifs et stérique/électrostatiques à base de polyisoprène fonctionnel ont été utilisés. Nous avons élargi la gamme de stabilisants en préparant et testant des polyisoprènes portant plusieurs groupes sulfonates comme stabilisants stérique/électrostatiques. Ces polyisoprènes ont été obtenus par sulfonation partielle du polyisoprène ou par greffage du polyisoprène sur un “ polysulfonate ”. Tous les stabilisants à base de polyisoprène ont montré une meilleure efficacité dans le mélange cyclohexane/butanol avec FeCl_3 que dans le cyclohexane avec $\text{Fe}(\text{DBS})_3$. Les influences de la masse molaire, de la concentration et de la nature de l’unité terminale du stabilisant sont comparables à celles trouvées précédemment. Deux paramètres se sont avérés importants pour contrôler la morphologie des particules de PEDOT en présence des “ stabilisants sulfonates ” : Le pourcentage massique de la partie stabilisante (polyisoprène) et le taux de groupes sulfonates. Les groupes sulfonates assurent des interactions électrostatiques entre les particules de PEDOT et le stabilisant. L’augmentation de la proportion des groupes sulfonates dans le stabilisant permet d’accroître son efficacité. De même, un plus grand pourcentage de polyisoprène augmente l’efficacité du stabilisant.

Quelque soient les méthodes de préparation de latex de PEDOT, les conductivités obtenus restent faibles. Une conductivité de 1S/cm est obtenue pour les échantillons de PEDOT préparés avec $\text{Fe}(\text{DBS})_3$ en absence de co-stabilisant. Cette conductivité diminue à 10^{-4} S/cm lorsque la polymérisation est réalisée en présence de 50% de co-stabilisant, du fait de la nature isolante du stabilisant. Une très faible conductivité de 10^{-8} S/cm est obtenue lorsque FeCl_3 est utilisé, ce qui indique un faible taux de dopage. L’addition de DBSA lors de la réaction de polymérisation de l’EDOT permet d’augmenter cette valeur jusqu’à 5×10^{-5} S/cm, valeur qui reste cependant très faible.

En résumé, dans cette étude nous avons démontré qu’il était possible de préparer des latex de PEDOT dans plusieurs solvants organiques et de contrôler la taille des particules de PEDOT entre 50 et 500 nm. En perspectives à cet étude le mélange de ces particules avec des nanotubes de carbone (NTC) peut être envisagé afin d’accroître les valeurs de conductivité. La

Conclusion générale

préparation de films de PEDOT à partir de ces latex reste aussi des travaux qu'il faudra réaliser dans l'avenir.