



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **91402331.2**

(51) Int. Cl.⁵ : **H01Q 17/00, H01B 1/12**

(22) Date de dépôt : **29.08.91**

(30) Priorité : **30.08.90 FR 9010821**

(43) Date de publication de la demande :
04.03.92 Bulletin 92/10

(84) Etats contractants désignés :
BE CH DE GB LI NL

(71) Demandeur : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE**
31-33, rue de la Fédération
F-75015 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Olmedo, Laurent**
9 rue Delaville Leroux
F-37260 Monts (FR)
Inventeur : **Raimond, Paul**
36 rue Jules Jagaissse
F-94400 Vitry (FR)
Inventeur : **Tanguy, Jean**
4 rue Alphonse Bertillon
F-75015 Paris (FR)

(74) Mandataire : **Lhoste, Catherine et al**
BREVATOME 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un écran absorbant à base de polymère conducteur électronique.**

(57) Procédé de fabrication d'un écran absorbant à base de polymère conducteur électronique.
Ce procédé permet l'obtention d'un écran absorbant comportant une ou plusieurs couches (1, n) d'un polymère organique conducteur électronique, dopé par un anion, et d'un polymère organique thermoplastique isolant électrique interpénétrés. Il consiste, pour chaque couche, à faire croître in situ et en solution le polymère conducteur dans le polymère isolant pour former un alliage, à faire précipiter sous forme d'une poudre l'alliage et à mouler cette poudre pour former une couche d'alliage de 1 à 10 mm d'épaisseur et ayant une conductivité électrique inférieure à 0,1S/ cm.

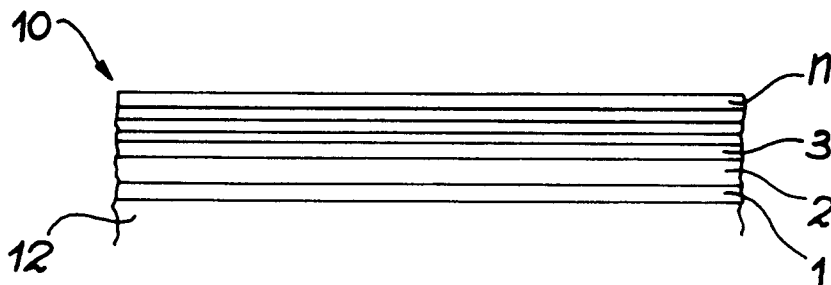


FIG. 3

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un écran à base de polymère conducteur électronique destiné à absorber les hyper-fréquences dans un grand domaine de fréquences allant de 1 à 30GHz.

Il peut être utilisé comme revêtement d'une chambre anéchoïde (chambre sans écho) pour l'expérimentation ou comme absorbant sur les navires, dans le domaine aéronautique utilisant des matériaux composites légers, ainsi que dans les aéroports.

Dans les aéroports à proximité de grandes villes et entourés de grandes constructions, les ondes hyper-fréquences émises et reçues par les tours de contrôle sont fortement perturbées. Aussi, la faible réflectivité des bâtiments des aéroports est essentielle afin de pouvoir diriger avec sûreté les avions sur les pistes d'atterrissage et d'envol. Actuellement, plusieurs grands aéroports internationaux sont concernés par ce problème.

Dans le domaine de la télévision, l'absorption de micro-ondes est aussi un problème crucial comme cela ressort clairement du document Proceedings of the International Conference on Ferrites, septembre-octobre 1980, Japon, "Countermeasures against TV Ghost Interference Using Ferrite" de Keiichi Akita, p. 885-889.

Dans la suite du texte, on parlera de micro-ondes pour indiquer des ondes dont la longueur d'onde est comprise entre 30cm et 1cm.

Les matériaux destinés à absorber les micro-ondes avaient, jusqu'à présent, fait appel aux propriétés qu'avaient certains composés à engendrer des pertes diélectriques et/ou magnétiques liées à leur nature chimique.

Ces matériaux se présentent sous forme de couches minces réalisées avec des matériaux magnétiques denses tels que le ferrite ou à partir de la dispersion d'une charge de perméabilité magnétique et/ou permittivité électrique élevées (poudre de ferrite ou fer) dans un liant organique approprié (voir les documents EP-A-243 162, EP-A-90 432).

Ces solutions qui ont débouché sur un certain nombre d'applications industrielles et commerciales présentent cependant des limitations. Ainsi, l'emploi de composés magnétiques denses tels que le ferrite engendre des masses élevées directement liées à la forte densité de ces composés, limitant leur domaine d'application et les excluant notamment du domaine aéronautique.

De plus, l'utilisation de fer sous la forme d'une poudre dispersée dans une matrice isolante présente certaines limitations dans la mesure où il est toujours nécessaire de conserver un caractère isolant au matériau final.

Par ailleurs, les composés à pertes diélectriques, tels que les systèmes où sont dispersées des charges conductrices minérales du type noir de carbone, graphite, poudres métalliques dans un liant, nécessitent de maîtriser le taux de charge et les phénomènes d'aggrégation des particules avec un niveau de reproductibilité extrêmement poussé. En effet, le fonctionnement de ces matériaux diélectriques est lié au fait que la courbe des propriétés (diélectriques) et donc absorbantes se situe dans la zone de percolation (continuité d'une propriété diélectrique, conductivité ou permittivité) où de faibles variations de la concentration de la charge peuvent produire de grands effets sur la propriété (σ ou ϵ) étudiée (courbe en "S").

Les matériaux absorbants composites du type à charge minérale dispersée dans un liant sont obtenus par mélange d'une poudre d'un composé magnétique ou diélectrique et d'une poudre de liant puis compression du mélange. Dans une telle technique, le seuil de percolation de la charge se situe généralement entre 30 et 40% en masse. Cette quantité élevée de charge est nuisible à l'homogénéité et donc à la solidité du matériau et conduit souvent à des matériaux lourds les excluant du domaine spatial.

De plus, les matériaux absorbant les micro-ondes à charge diélectrique minérale présente une bande "passante" (bande d'absorption) relativement étroite, ce qui limite encore leur domaine d'application.

Par ailleurs, il existe des polymères organiques conducteurs de l'électricité formant une classe de matériaux ayant de nombreuses applications, aussi bien du fait de leur propriété électronique (bonne conductivité électrique) que de leur propriété électrochimique (dopage réversible). Comme polymères organiques conducteurs de l'électricité connus, on peut citer les polyacétylènes, les polypyrroles et les polyanilines.

A ce jour, les polymères conducteurs sont utilisés essentiellement pour leur propriété électrochimique dans des générateurs électrochimiques (batteries) ou des cellules électrochromes.

Ces polymères conducteurs de l'électricité présentent l'inconvénient de manquer de tenue mécanique et de posséder une conductivité électrique très importante, de l'ordre de 10 à 100 ohms⁻¹.cm⁻¹.

Aussi, de nombreuses études ont été faites jusqu'à ce jour pour tenter d'améliorer la tenue mécanique des polymères organiques conducteurs de l'électricité ; elles ont conduit à la réalisation de matériaux composites dans lesquels on améliore la tenue mécanique des polymères en les associant à un autre matériau ayant de meilleures propriétés mécaniques. Ce matériau peut être constitué en un support tel que du papier sur lequel est déposé le polymère conducteur de l'électricité, comme il est décrit dans le document Journal of Electronic Materials, vol. 13, n°1, 1984, "Some properties of polypyrrole-paper composites".

Il est aussi possible de disperser le polymère conducteur de l'électricité dans une matrice isolante de polychlorure de vinyle (PVC) comme décrit dans le document US-A-4 617 353 ou d'un copolymère de styrène-vinyl-sulfonate, de styrène-acide acrylique ou de styrène-butadiène-acide acrylique comme décrit dans le document FR-A-2 616 790.

5 Par le document EP-A-O 357 059, il est en outre connu de réaliser des blindages électromagnétiques, soit par solubilisation d'un polymère isolant et d'un monomère, soit par gonflement du polymère isolant, puis par exposition de l'ensemble à des vapeurs d'un agent oxydant du monomère. On obtient ainsi un dépôt en surface de polymère conducteur.

10 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un nouvel écran absorbant les micro-ondes à base de polymère conducteur électronique permettant notamment de remédier aux inconvénients ci-dessus. En particulier, l'écran obtenu est relativement léger, ce qui permet son utilisation dans le domaine aéronautique. En outre, il présente une bande passante beaucoup plus large que celles des écrans conventionnels à charge conductrice inorganique, ce qui permet son utilisation dans des domaines non accessibles à l'art antérieur.

15 De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un écran absorbant les micro-ondes comportant au moins une couche d'un polymère organique conducteur électronique, dopé par un anion, et d'un polymère organique thermoplastique isolant électrique interpénétrés, consistant, pour chaque couche :

- a) - à former une solution ou une suspension colloïdale du polymère organique isolant dans un solvant compatible avec la réaction chimique d'obtention du polymère conducteur dopé, cette solution ou suspension renfermant un dopant anionique oxydant ;
- 20 b) - à ajouter à la solution ou suspension au moins un monomère liquide polymérisable par oxydation sous forme dudit polymère conducteur dopé, ce monomère comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées et étant ajouté à raison de 1 à 30 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère isolant ;
- c) - à laisser réagir l'ensemble jusqu'à oxydation complète du monomère et obtenir ainsi sa polymérisation in situ ;
- 25 d) - à coprécipiter le polymère isolant et le polymère conducteur pour former une poudre d'un interpénétré polymère isolant-polymère conducteur ayant une conductivité électrique inférieure à 0,1 S/cm ;
- e) - à mouler cette poudre d'interpénétré pour former une couche épaisse d'interpénétré de 1 à 10 mm d'épaisseur.

30 Dans l'écran obtenu, le polymère conducteur a une concentration comprise entre 1 et 25% en poids de la couche d'alliage. Ainsi, la quantité de polymère conducteur, dispersée dans le polymère isolant est beaucoup plus faible que celle utilisée dans les écrans à charge minérale, ce qui facilite la fabrication de l'écran et améliore ses propriétés mécaniques. En outre, en jouant sur cette quantité de polymère conducteur, il est possible de moduler la conductivité électrique de l'écran suivant l'application envisagée.

35 Après l'étape d) du procédé de l'invention, on obtient une poudre de matériau composite, parfaitement homogène et directement utilisable pour la préparation de l'écran absorbant, ce qui permet d'éviter les opérations de mélange du polymère conducteur à de la poudre de polymère isolant selon la technologie classique des écrans absorbants à charge minérale qui conduit à des concentrations en phase conductrice beaucoup trop importantes.

40 En particulier, le polymère isolant dans la solution ou suspension se présente sous forme de micro-particules ayant une granulométrie moyenne de 0,1 à 1 µm.

L'émulsion ou la solution, formée au cours de l'étape c), est cassée par ajout d'un agent co-tensioactif comme les alcools primaires ayant de 1 à 10 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le n-butanol, etc. Après filtrage, rinçage et séchage la poudre obtenue peut être compactée à froid ou à chaud, injectée ou extrudée pour former la ou les couches absorbantes de l'écran.

45 L'injection est une technique de fabrication de couche, séduisante puisqu'elle permet d'obtenir des formes diverses, en un temps court (1 à 3 minutes), permettant de limiter les dégradations éventuelles du matériau.

Les pressions appliquées sont choisies de 1 à 300 MPa.

50 De plus, en jouant sur le nombre de rinçages et sur la nature de l'agent de lavage, on peut moduler les caractéristiques radioélectriques de l'écran.

Pour qu'un écran soit absorbant, il faut qu'il présente une faible conductivité électrique ε et une épaisseur e suffisamment élevée de sorte que le coefficient de réflexion R satisfasse à l'équation :

$$55 \quad |R| = \left| \frac{Z_s - 1}{Z_s + 1} \right|$$

où Z_s est l'impédance de surface du matériau absorbant avec $Z_s = \sqrt{\mu \varepsilon} \cdot \tanh(-j(2ne/\lambda_0)\sqrt{\varepsilon \mu})$ où e est l'épaisseur du matériau, λ_0 est la longueur d'onde incidente, j^2 est le nombre complexe valant -1 et μ est la perméabilité magnétique du matériau.

Cette expression montre que pour que $|R|$ tende vers 0, il faut que Z_s tende vers $1-j_0$. Or $\tanh(x)$ tend vers 0 lorsque x tend vers 0. Ceci explique pourquoi il convient de ne pas trop faire décroître le rapport e/λ_0 sous peine de voir tendre Z_s vers 0. Des ordres de grandeur de e de 1 à 10mm sont communément admis pour les fréquences micro-ondes considérées.

De plus, cette équation (universelle quelle que soit la gamme de fréquences utilisée) indique qu'une condition d'accord d'absorption ne peut pas être trouvée quel que soit le niveau de (ε, μ) .

Dans le cas d'un matériau à pertes diélectriques, il n'existe qu'un seul couple $(\varepsilon', \varepsilon'')$, pour un rapport e/λ_0 donné, conduisant à un accord de l'écran. Ainsi, dans le cas d'un blindage électrique, il est nécessaire de n'utiliser qu'une faible épaisseur de matériau (quelques dizaines de μm) d'une part et d'autre part un niveau de conductivité aussi élevé que possible car on ne mesure que le rapport entre l'énergie transmise et l'énergie incidente.

Un écran absorbant n'a donc rien à voir avec un blindage électromagnétique qui doit être conducteur et de faible épaisseur de façon à réfléchir l'onde incidente. De plus, la fabrication de ces blindages de faible épaisseur n'est pas compatible avec la fabrication d'écrans absorbants de forte épaisseur.

Avec le procédé de l'invention, il est possible de réaliser un écran multicouche. Dans ce cas, on forme plusieurs couches d'interpénétré en répétant à chaque fois les étapes a) à e) et en changeant à chaque fois la nature et/ou la concentration du monomère et/ou la nature du polymère isolant de façon à obtenir des couches de conductivités électriques différentes et on empile ces différentes couches. En particulier, on peut réaliser les étapes suivantes : formation d'une première poudre de conductivité donnée et compression à froid de cette poudre pour former la première couche ; formation d'une seconde poudre, comme décrit précédemment, de conductivité différente de la première, étalement de cette seconde poudre sur la première couche puis compression à froid de l'ensemble et ainsi de suite.

Il est aussi possible de réaliser un écran multicouche à gradient de conductivité électrique. Autrement dit, l'écran comprend plusieurs couches empilées de conductivités électriques différentes, la conductivité électrique de cet empilement de couches décroissant de la première couche à la dernière couche. La couche inférieure est en général supportée par un support conducteur de l'électricité et la couche supérieure est en général au contact de l'air. On obtient ainsi une adaptation d'impédance dans l'épaisseur de l'écran, ce qui augmente encore sa bande "passante" (ou bande d'absorption).

Le support conducteur peut être une plaque métallique, un textile de fibres de carbone, un film polymérique métallisé ou encore une peinture conductrice. Dans le cas de peinture et de textile, la rigidité de l'ensemble est due aux couches polymériques à base de polymère conducteur.

Pour des concentrations en monomère dans la solution ou la suspension, inférieures à 1 partie en poids pour 100 parties de polymère isolant (ce qui correspond à des concentrations inférieures à 1% en poids de polymère conducteur dans l'alliage), l'écran est transparent aux micro-ondes et pour des concentrations en monomère supérieures à 30 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère isolant (ce qui correspond à des concentrations supérieures à 25% en poids de polymère conducteur dans l'alliage), les propriétés d'absorption se dégradent et l'écran joue alors le rôle d'un réflecteur micro-onde.

Il est en outre possible, contrairement à l'art antérieur, de moduler les propriétés diélectriques de l'écran absorbant de l'invention en jouant sur la quantité de dopant dans la solution ou suspension et donc sur le taux de dopage du polymère conducteur électronique par l'anion, sur la morphologie du polymère conducteur obtenu (nature et structure macromoléculaire différentes des polymères) ou sur son degré d'oxydation, pour une concentration déterminée de polymère conducteur dans la couche absorbante.

Les polymères organiques conducteurs électroniques utilisables dans l'invention peuvent être des copolymères ou des homopolymères élaborables en milieu liquide et notamment en milieu aqueux à partir d'un ou plusieurs monomères.

A titre d'exemple de tels polymères, on peut citer les polypyrroles, les polyanilines et les polythiophènes, qui sont fabriqués par oxydation chimique des monomères correspondants en milieu solvant. On précise que le terme "polypyrroles" désigne ici les homopolymères et les copolymères de pyrrole et/ou de dérivés du pyrrole tels que ceux mentionnés dans les documents FR-A-2 616 790 et EP-A-0 105 768.

Il en est de même pour le terme "polyanilines" et le terme "polythiophènes".

En particulier, le monomère comporte un hétéroatome dans la chaîne cyclique et de préférence est choisi parmi le pyrrole, le thiophène, le bithiophène ou un alkyl-3-thiophène ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

Le seuil de percolation du polymère conducteur dans le polymère isolant dépend de la nature du polymère conducteur.

Pour l'obtention du polypyrrole par voie chimique, on utilise des agents oxydants pour polymériser le pyrrole

en solution dont le potentiel Redox est proche de celui du pyrrole.

A titre d'exemple de tels agents oxydants, on peut citer le perchlorate ferrique, le sulfate ferrique, le chlorure de fer ou de cuivre, le nitrate double d'ammonium et de cérium, le persulfate d'ammonium et des sels de cations ou radicaux cations organiques, par exemple le perchlorate de méthyl-10-phénothiazinium.

5 Les solvants utilisés peuvent être très divers. Ainsi, on peut utiliser de l'eau, des solutions aqueuses acides telles que l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et des solvants organiques comme l'acétonitrile, le nitrobenzène, le chloroforme et le dichlorométhane. On peut aussi utiliser les solvants cités dans le document US-A-4 617 353. Ces solvants doivent être compatibles avec la réaction de polymérisation du monomère choisi.

De préférence, on utilise l'eau ou des solutions aqueuses acides pour la polymérisation du pyrrole et de l'aniline, et on utilise de l'acétonitrile, du chloroforme ou du nitrobenzène pour la polymérisation du thiophène, du bithiophène et des alkyl-3-thiophènes.

Selon l'invention, le polymère organique conducteur de l'électricité peut également être un polymère azoté tel que ceux décrits dans FR-A-2 588 007, qui peuvent être préparés également par oxydation par voie chimique, de préférence dans un milieu acide contenant des ions fluorure.

15 Les polymères organiques conducteurs de l'électricité sont, contrairement aux charges minérales, compatibles avec tous les thermoplastiques conventionnels. Ainsi, ils peuvent être mis en oeuvre par les techniques classiques de pressage, d'injection, d'extrusion, etc. minimisant ainsi leur coût de fabrication. En outre, ces polymères conducteurs électroniques ont une forte aptitude filmogène permettant ainsi la réalisation de feuillets multicouches.

20 Les polymères isolants utilisables dans l'invention doivent présenter de bonnes caractéristiques thermomécaniques et doivent être émulsionnables par exemple dans l'eau, car on réalise la réaction de polymérisation du polymère conducteur électronique en milieu aqueux. Ces polymères isolants peuvent être des homopolymères ou des copolymères.

A titre d'exemple de polymères isolants, on peut citer le polytétrafluoroéthylène (PTFE) communément appelé téflon, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le polychlorure de vinylidène (PVDC) qui sont insolubles dans la plupart des solvants organiques et qui peuvent être mis en suspension dans l'eau sous la forme de particules très fines ou d'émulsion.

On peut aussi utiliser le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polystyrène, le polychlorure de vinyle (PVC), les polycarbonates, les oxydes de polyphénylène, les polysulfones, et tous les polymères isolants cités dans le document US-A-4 617 353, qui sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Une troisième famille de polymères isolants, à la fois solubles dans les solvants usuels et émulsionnables dans l'eau, tels que les latex d'élastomère usuels (chloroprène, styrène-butadiène, copolymère isobutylène-isoprène, caoutchouc naturel, butadiène-acrylonitrile,...) peut être utilisée.

De préférence, le polymère isolant est un polymère perhalogéné et en particulier un polymère perfluoré et/ou perchloré.

La fabrication d'un écran monocouche absorbant les micro-ondes selon l'invention consiste à faire réagir un monomère comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées avec un oxydant dans une suspension de micro-particules du polymère isolant.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente l'évolution de la conductivité électrique (σ), exprimée en $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ en fonction de la concentration de polypyrrole (PoPy), exprimée en pourcentage en poids, dopé aux ions perchlorate, dans du polytétrafluoroéthylène ;
- la figure 2 représente les variations du coefficient de réflexion R, exprimé en décibels, d'un écran absorbant en fonction de la fréquence F de l'onde incidente, exprimée en GHz : la courbe a est relative à un écran obtenu selon l'invention constitué d'une couche de 5mm environ de polypyrrole-téflon à 5,57% en poids de polypyrrole, la courbe b est relative à un écran absorbant selon l'art antérieur de 5mm d'épaisseur environ, constitué d'un mélange de résine époxyde et de noir de carbone à 30% en poids, et la courbe c d'un écran absorbant selon l'art antérieur de 5mm d'épaisseur environ constitué d'un mélange de polychloroprène et de ferrite spinelle à 70% en poids de ferrite ;
- la figure 3 représente un écran absorbant multicouche obtenu par le procédé conforme à l'invention ;
- la figure 4 représente les variations du coefficient de réflexion R, exprimé en décibels, d'un écran absorbant multicouche obtenu selon l'invention en fonction de la fréquence F de l'onde incidente, exprimée en GHz ;
- les figures 5 et 6 donnent les variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence F de l'onde incidente (GHz) pour deux modes de fabrication différents (compression et injection) d'un même écran, et
- les figures 7 et 8 donnent les variations du coefficient de réflexion R(dB) en fonction de la fréquence F de l'onde incidente (GHz) pour les deux modes de fabrication correspondant aux figures 5 et 6.

La figure 1 représente l'évolution de la conductivité σ en fonction de la concentration, % en masse, en polypyrrole dopé aux ions ClO_4^- d'un écran monocouche conforme à l'invention, le polymère isolant étant du polytétrafluoroéthylène.

Le seuil de percolation du polypyrrole dans un écran conforme à l'invention est inférieur à 2% en masse. Cette propriété est tout à fait caractéristique des matériaux où la croissance de la phase conductrice se fait in situ à l'inverse de ceux obtenus par simple mélange d'une poudre conductrice dans une phase isolante pour lesquels le seuil de percolation se trouve autour de 30 à 40% en masse.

Cette courbe montre que l'on peut obtenir des échantillons dont la conductivité électrique est modulable dans une plage de valeurs inférieure à $1 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, permettant une utilisation en hyperfréquence. Elle montre en outre, qu'une conductivité inférieure à $1 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est obtenue pour une concentration en polypyrrole inférieure à 10% en poids, le polypyrrole étant dopé par des ions ClO_4^- à une concentration de 33% en mole environ.

La courbe a de la figure 2 représente les variations du coefficient de réflexion R en fonction de la fréquence incidente F d'un écran absorbant selon l'invention, constitué d'une plaque de 5mm d'épaisseur environ d'alliage de polypyrrole-téflon à 5,57% de polypyrrole en poids, dopé à 33% en mole en ions ClO_4^- .

La courbe b représente les variations du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence incidente pour un matériau agrégataire diélectrique de 5mm environ, constitué d'un mélange de résine époxy et de noir de carbone à 30% en poids de noir de carbone.

La courbe c représente les variations du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence d'un matériau agrégataire magnétique de 5mm environ, constitué d'un mélange de polychloroprène et de ferrite spinelle à 30% en volume de ferrite spinelle.

On constate d'après ces courbes que l'écran absorbant de l'invention présente des caractéristiques en bande passante, proches de celles du matériau magnétique, ce qui peut paraître a priori surprenant pour un matériau diélectrique. Un tel comportement s'explique par la nature de la variation en fréquence de la permittivité électrique qui présente dans le cas des polymères conducteurs, une décroissance plus importante que celle des composés minéraux, ceci entraîne un élargissement de la bande passante comme cela ressort clairement des courbes a et b.

Cet élargissement de la bande passante permet un élargissement du domaine d'application des écrans absorbants conformes à l'invention par rapport à ceux de l'art antérieur.

On donne ci-après des exemples de préparation d'un écran absorbant monocouche à base de polypyrrole dopé, conforme à l'invention.

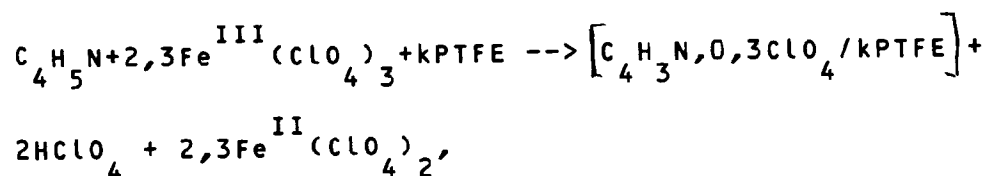
EXEMPLE 1

Ecran absorbant à base de polypyrrole et de polytétrafluoroéthylène.

On prépare tout d'abord 500ml d'une solution d'eau distillé contenant 0,2 mole/l de perchlorate ferrique qui sera utilisé comme agent oxydant pour la polymérisation. On ajoute ensuite à cette solution 84g d'une suspension aqueuse de polytétrafluoro-éthylène (PTFE) à 60% en poids, ayant une granulation moyenne de $0,3 \mu\text{m}$. La solution obtenue a ainsi une concentration en PTFE de 8,6% en poids et est désoxygénée par un balayage à l'argon.

On lui ajoute ensuite, tout en agitant énergiquement, 1,95ml de pyrrole, soit 3,7 parties en poids de pyrrole pour 100 parties en poids de téflon sec.

On laisse se poursuivre la polymérisation du pyrrole en présence de PTFE pendant une heure sous argon, selon la réaction suivante :



où k désigne la concentration molaire en PTFE dans le composite ; ceci donne un précipité noir pulvérulent obtenu par ajout au milieu réactionnel de 500ml d'éthanol.

On filtre ensuite le produit pulvérulent obtenu, on le rince avec un mélange eau-éthanol à 50/50 et enfin on le sèche à l'étuve à 40°C . On forme alors une plaque homogène de 300mm^2 de surface et de 5mm d'épaisseur environ, par compression à froid de la poudre sèche, sous une pression de 100MPa.

L'analyse chimique quantitative de l'écran obtenu donne %N=1,2 et %F=65,6, soit une concentration en polypyrrole de 5,57% en masse dans l'alliage. Les variations de son coefficient de réflexion en fonction de la fréquence sont celles de la courbe a de la figure 2.

La conductivité électrique σ de cet écran est de $6,5 \times 10^{-5} \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et les parties réelle et imaginaire ε' et ε'' à 4GHz valent respectivement 10,0 et 8,0.

La mesure de la conductivité a été faite sur un disque de 50mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur, obtenu par compression à froid de la poudre sèche ci-dessus à 100MPa, puis métallisé à l'or par évaporation, au moyen d'un électromètre Keithley 617 entre chaque face. Cette mesure était parfaitement reproductible.

10 EXEMPLES 2 à 7

Six écrans monocouches ont été fabriqués comme dans l'exemple 1 pour des quantités de polypyrrole différentes. Le tableau I, ci-après, donne la conductivité électrique σ et les caractéristiques radioélectriques des écrans obtenus et en particulier les parties réelle et imaginaire ε' , ε'' de leur permittivité électrique, en fonction de la concentration en polypyrrole dans l'écran, donnée en % en masse et de la quantité de pyrrole dans la solution, donnée en parties en poids pour 100 parties en poids de téflon. Ce tableau donne en outre l'épaisseur d'accord de ces écrans en fonction de la fréquence. La concentration en polypyrrole dans l'alliage est donnée pour un taux de dopage en ions perchlorate de 33% en mole environ.

On notera que le taux massique en polypyrrole dans l'alliage est toujours supérieur au taux initial en pyrrole en solution en raison de la fixation de ClO_4^- pour 4 pyrroles.

La mesure de la conductivité a été faite comme dans l'exemple 1, la concentration en polypyrrole a été déterminée à partir du rapport %N alliage/%N pyrrole.

L'examen de ce tableau I permet de tirer les conclusions suivantes :

- à l'inverse des résultats obtenus avec les noirs de carbone, ce mode de synthèse conduit à une excellente homogénéité que ce soit à l'intérieur d'un même lot (lots 2 et 3) ou sur deux lots différents (lots 4 et 5). Cette propriété est particulièrement remarquable puisque la reproductibilité sur ε est de l'ordre de quelques % entre deux lots.
- les conditions de rinçage permettent de moduler les caractéristiques radioélectriques de manière extrêmement fine pour une composition donnée (lots 5 à 7).

EXEMPLES 8 et 9

Comme dans l'exemple 1, on a fabriqué des films absorbants à base de polypyrrole dont les caractéristiques radioélectriques et les conductivités électriques, déterminées comme précédemment, sont données dans le tableau.

Ces couches absorbantes ne peuvent être utilisées que dans des écrans multicouches ; ε'' étant supérieur à ε' , contrairement aux exemples 1 à 7, il n'existe pas d'épaisseur d'accord.

Ces exemples permettent en outre de montrer que le mode opératoire décrit conduit à une similitude de propriétés dès qu'on multiplie par 5 les quantités synthétisées (lots 8 et 9).

EXEMPLE 10

Préparation d'un écran absorbant à base de polypyrrole dopé avec FeCl_3 anhydre et de PVC.

On prépare tout d'abord une solution de 100ml de nitrobenzène contenant 5g de PVC à haute masse moléculaire. 6g de FeCl_3 anhydre sont rajoutés à la solution qui est agitée une dizaine de minutes. 0,4ml de pyrrole est introduit au mélange, ce qui entraîne une polymérisation instantanée du pyrrole. La polymérisation est poursuivie pendant 45 minutes sous flux d'azote.

Le mélange réactionnel obtenu est alors versé goutte à goutte dans 1000ml d'éthanol. Il y a alors précipitation de l'alliage polypyrrole-PVC qui est ensuite filtré et rincé à l'éthanol sur fritté. La poudre est séchée sous vide et est mise en oeuvre par pressage à froid. La concentration en polypyrrole dans le produit obtenu est de 8% en poids environ.

Les caractérisations radioélectriques donnent les valeurs suivantes :

- $f = 130 \text{ MHz}$: $\varepsilon = 6,5-j8,8$
- $f = 1 \text{ GHz}$: $\varepsilon = 4,5-j1,9$
- $f = 4 \text{ GHz}$: $\varepsilon = 3,9-j0,8$
- $f = 10 \text{ GHz}$: $\varepsilon = 3,7-j0,4$.

On dispose donc dans ce cas d'un matériau présentant un caractère absorbant jusqu'à 10GHz et un carac-

rière transparent aux ondes radioélectriques à partir de 10GHz.

On peut bien entendu accroître la concentration en polypyrrole dans le mélange et obtenir des niveaux de permittivité plus élevés.

L'écran absorbant les micro-ondes conforme à l'invention peut être un écran monocouche comme décrit dans les exemples 1 à 7 et 10 ou bien un écran multicouche comme représenté sur la figure 3. Cet écran multicouche comporte plusieurs couches 1, 2, 3, ..., n empilées, éventuellement sur un support conducteur 12 présentant des conductivités électriques décroissant de la couche 1 à la couche n.

L'exemple suivant concerne un tel écran multicouche.

10 EXEMPLE 11 :

La couche inférieure ou première couche peut être constituée d'une couche de 2mm d'épaisseur selon l'exemple 8, la seconde couche peut être constituée d'une couche de 1,3mm d'épaisseur selon l'exemple 4 et la troisième couche être constituée d'une couche de 2,7mm d'épaisseur selon l'exemple 10.

15 Les courbes d, e et f de la figure 4 sont relatives à l'évolution du coefficient de réflexion R (exprimé en décibels) avec la fréquence F (exprimée en GHz) pour respectivement les première, seconde et troisième couches seules et la courbe g est relative à cette même évolution pour l'écran multicouche constitué de ces trois couches. Un tel empilement donne un écran qui présente une atténuation à -10dB entre 4,8 et 20 GHz.

20 D'une manière générale, le nombre de couches et l'épaisseur de chacune des couches est fonction de l'application envisagée, l'épaisseur totale de l'écran peut varier de 1 à 10 mm.

EXEMPLE 12

Ecran absorbant à base de polycarbonate et de polypyrrole.

25 200g de polycarbonate sont dissous dans 5 litres de chloroforme à température ambiante. L'agent oxydant (324g de chlorure ferrique anhydre) est ajouté en solution dans l'éther éthylique au mélange précédent. Le pyrrole (60 ml) est ajouté en une fois dans le réacteur. La solution obtenue contient 29 parties en poids de pyrrole pour 100 parties en poids de polycarbonate.

La polymérisation du pyrrole se fait sous agitation, sous atmosphère inerte pendant 1 heure.

30 La précipitation s'effectue dans 30 litres de méthanol à un débit de 50ml/min. Après filtration et lavage au méthanol, la poudre est séchée sous vide à 20°C. La poudre possède une granulométrie de 120 µm et une conductivité de $3,4 \cdot 10^{-2}$ ohms $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante.

Les mesures radioélectriques effectuées sur la poudre pressée à 200°C sous 18.10⁷PA (1800 bars) pendant 50 minutes donnent une valeur de ϵ à 4GHz=23-j47.

35

EXEMPLES 13 et 14

Ecran absorbant à base de PVC et de polypyrrole dopé par FeCl₃ hexahydraté.

40 200g de PVC en poudre sont dissous dans 5 litres de nitrobenzène à température ambiante. 300g de FeCl₃ · 6H₂O sont ajoutés au mélange sous agitation.

Une fois la solution devenue limpide, 32 ml de pyrrole (soit 15,4 parties en poids de pyrrole pour 100 parties en poids de PVC) sont alors ajoutés d'un coup dans le réacteur puis la réaction se poursuit sous agitation pendant 1 heure.

45 Le mélange est alors transféré dans un deuxième réacteur contenant 30 litres d'éthanol. Le transfert est effectué à un débit de 50ml/min, sous une agitation énergétique, ce qui permet de contrôler la taille des particules formées au cours de la précipitation.

Le mélange est ensuite transféré sur un filtre sous pression et rincé à l'éthanol jusqu'à obtention d'une solution de rinçage incolore.

50 La poudre est séchée sous vide à 20°C, puis désagglomérée pour constituer une poudre fluide constituée de sphères de diamètre 150µm présentant une interpénétration de grains de polypyrrole dans les sphères de PVC.

Afin d'obtenir une poudre présentant des caractéristiques de mise en oeuvre optimales, celle-ci est stabilisée à l'aide d'un anti-oxydant commercial (2%) (composé organométallique de l'étain) Irgastab M 70 de chez Cyba Geigy et contient un agent de mise en oeuvre commercial Paraloid 4M 355 de chez Rohm et Haas permettant d'abaisser la viscosité à l'état fondu (4%). La concentration en polypyrrole mesurée dans l'alliage est de 10% en volume.

Deux types de mise en oeuvre ont été essayés et ont mis en évidence des comportements radioélectriques tout à fait différents.

Exemple 13 : Pressage uniaxial de la poudre

La poudre est introduite dans un moule préalablement chauffé à 170°C, de dimensions permettant, après refroidissement, d'extraire une éprouvette coaxiale compatible avec le système de mesure utilisé.

Le moule est ensuite mis sous pression avec une vitesse de montée en pression de $3,8 \cdot 10^7$ Pa/ min jusqu'à une pression maximale de $18 \cdot 10^7$ Pa (1800 bars). La pression est alors maintenue pendant 3 minutes puis le moule est extrait de la machine pour être refroidi. L'échantillon est alors prêt pour la mesure radioélectrique.

Exemple 14 : Injection de la poudre.

La poudre est introduite dans la trémie d'une presse à injecter, la température de la vis étant réglée par zone entre 150 et 180°C et le moule étant préchauffé à 60°C. La pression de moulage est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^8$ Pa avec un temps total de cycle de 3 minutes.

Dans le tableau II ci-après, on donne les caractéristiques obtenues sur un alliage pressé ou injecté selon les exemples 13 et 14.

Les figures 5 et 6 sont respectivement relatives à l'écran des exemples 13 et 14. Les courbes h et j des figures 5 et 6 donnent l'évolution de ε' avec la fréquence et les courbes i et k des figures 5 et 6 donnent l'évolution de ε'' avec la fréquence.

- Matériau pressé, (figure 5)

La microstructure créée au moment de la synthèse n'est pas détruite ; (on retrouve celle du polypyrrole téflon) puisqu'on observe un comportement classique, c'est-à-dire une variation de ε'' avec la fréquence F selon la loi $\varepsilon'' = (\sigma_0/\varepsilon_0)(2\pi F)^{-s}$, où σ_0 est la conductivité statique du matériau et ε_0 est la permittivité du vide (avec ici l'exposant s valant -0,48).

- Matériau injecté, (figure 6)

Parallèlement à une diminution globale du niveau de ε' (courbe j) imputable à une légère dégradation de l'alliage au cours de l'injection, on note l'apparition d'un phénomène nouveau. Il y a présence vers 5 GHz d'une relaxation diélectrique. Celle-ci semble imputable à une modification de la microstructure du matériau. Les agrégats formés au cours du procédé de croissance sont détruits et des grains de polypyrrole se réarrangent pour percoler avec une taille inférieure à celle obtenue dans l'exemple 13.

On dispose donc, avec un même type d'alliage PVC-polypyrrole, de deux familles de matériaux dont les propriétés sont exclusivement liées au mode de mise en oeuvre.

Les courbes des figures 7 et 8 donnent l'évolution du coefficient de réflexion R (en dB) en fonction de la fréquence de l'onde incidente (en GHz) pour respectivement les écrans des exemples 13 et 14 et pour différentes épaisseurs. Les courbes l et q concernent des couches de 1mm ; les courbes m et r des couches de 2mm ; les courbes n et s des couches de 3mm ; les courbes o et t des couches de 4mm et les courbes p et u des couches de 5mm.

On note que le matériau pressé (figure 7) est difficilement accordable en monocouche ; un tel matériau présente surtout un intérêt dans une structure à gradient de conductivité avec une structure tricouche du type :

- couche interne avec $\varepsilon' < \varepsilon''$ dans tout le domaine de fréquence,
- couche médiane avec $\varepsilon' > \varepsilon''$ dans une partie du domaine de fréquence comme dans l'exemple 13 (figure 5),
- couche externe du type plan transparente en polymère isolant de l'alliage (ici le PVC, dont ε vaut 2,7).

Le matériau injecté (exemple 14) présente un comportement tout à fait remarquable puisque d'une part il demeure résonnant dans un domaine de fréquences très important (4-16 GHz), ce qui permet un emploi en monocouche dans une large gamme d'épaisseurs et d'autre part des bandes passantes tout à fait importantes (35% à 10 dB) avec conservation de quelques dB jusqu'à 20 GHz (figure 8). En effet, on note qu'un absorbant classique présente un pic d'absorption relativement symétrique alors que le matériau injecté, en épaisseur de 2mm par exemple (courbe r) présente une montée ne dépassant pas les -6dB, ce qui le rend intéressant dans des applications le mettant en association avec des couches isolantes ne fonctionnant plus dans ce domaine de fréquence.

T A B L E A U I

Lot N°	Concentration en		Quantité synthétisée	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ϵ' 4GHz	ϵ'' 4GHz	épaisseur d'accord (mm)	Observations
	Polypyr- role (en % en masse)	Pyrrrole (en par- ties en poids)						
2	5,1	3,3	250 g	$2,2 \times 10^{-5}$	11,7	7,0	4,2	Homogénéité d'un lot
3	5,1	3,3	250 g	$2,2 \times 10^{-5}$	11,2	6,5	4,1	Homogénéité d'un lot
4	4,8	3,1	250 g	$1,2 \times 10^{-5}$	11,1	6,4	4,8	Rincé 1 fois Rincé 2 fois Rincé 3 fois
5	4,7	3,1	250 g	$6,0 \times 10^{-5}$	10,9	6,7	4,8	
6	4,5	3,1	250 g	$2,3 \times 10^{-5}$	8,9	4,0	5,2	
7	4,3	3,1	250 g	$1,1 \times 10^{-6}$	7,9	2,8	6,0	
8	6,0	3,9	50 g	$9,2 \times 10^{-5}$	11,1	25,8	-	
9	6,1	3,9	250 g	$8,5 \times 10^{-5}$	14,1	19,4	-	

T_A_B_L_E_A_U_ _ _ _ _ I I

	FREQUENCE (GHz)	MATERIAU PRESSE (Exemple 13)	MATERIAU INJECTE (Exemple 14)
5			
	0,13	55,0-j64,3	15,5-j0,9
10	1,0	26,1-j19,7	14,0-j2,5
	2,0	20,8-j14,5	12,7-j3,1
	4,0	16,4-j11,0	11,0-j3,5
15	6,0	14,1-j9,5	10,0-j3,5
	8,0	12,7-j8,6	9,3-j3,4
	10,0	11,6-j7,9	8,9-j3,3
20	20,0	9,3-j4,9	7,3-j2,8

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un écran (10) absorbant les micro-ondes comportant au moins une couche (1, n) d'un polymère organique conducteur électronique, dopé par un anion, et d'un polymère organique thermoplastique, isolant électrique, interpénétrés, consistant, pour chaque couche :
 - a) - à former une solution ou une suspension colloïdale du polymère organique isolant dans un solvant compatible avec la réaction chimique d'obtention du polymère conducteur dopé, cette solution ou suspension renfermant un dopant anionique oxydant ;
 - b) - à ajouter à la solution ou suspension au moins un monomère liquide polymérisable par oxydation sous forme dudit polymère conducteur dopé, ce monomère comportant au moins une chaîne carbonée cyclique à doubles liaisons conjuguées et étant ajouté à raison de 1 à 30 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère isolant ;
 - c) - à laisser réagir l'ensemble jusqu'à oxydation complète du monomère et obtenir ainsi sa polymérisation in situ ;
 - d) - à coprécipiter le polymère isolant et le polymère conducteur pour former une poudre d'un interpénétré polymère isolant-polymère conducteur ayant une conductivité électrique inférieure à 0,15/cm ;
 - e) - à mouler cette poudre d'interpénétré pour former une couche épaisse d'interpénétré de 1 à 10mm d'épaisseur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape e) consiste en un compactage ou en une injection.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est un polymère émulsionnable dans l'eau.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère isolant est un polymère perhalogéné.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polychlorure de vinyle, le polytétrafluoroéthylène et les polycarbonates.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le monomère comporte un hétéroatome dans la chaîne cyclique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi le pyrrole, le thiophène, le bithiophène et un alkyl-3-thiophène.
- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, de fabrication d'un écran multicouche absorbant les micro-ondes, caractérisé en ce que l'on forme plusieurs couches d'interpénétré en répétant à chaque fois les étapes a) à e) et en changeant à chaque fois la nature et/ou la concentration du monomère et/ou la nature du polymère isolant de façon à obtenir des couches de conductivités électriques différentes et en ce que l'on empile ces différentes couches.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on empile les différentes couches de sorte que la conductivité électrique de l'empilement de couches décroît de la première couche (1) à la dernière couche (n).
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'un support conducteur (12) est placé au contact de la ou des couches d'interpénétré pour supporter cette ou ces couches.

20

25

30

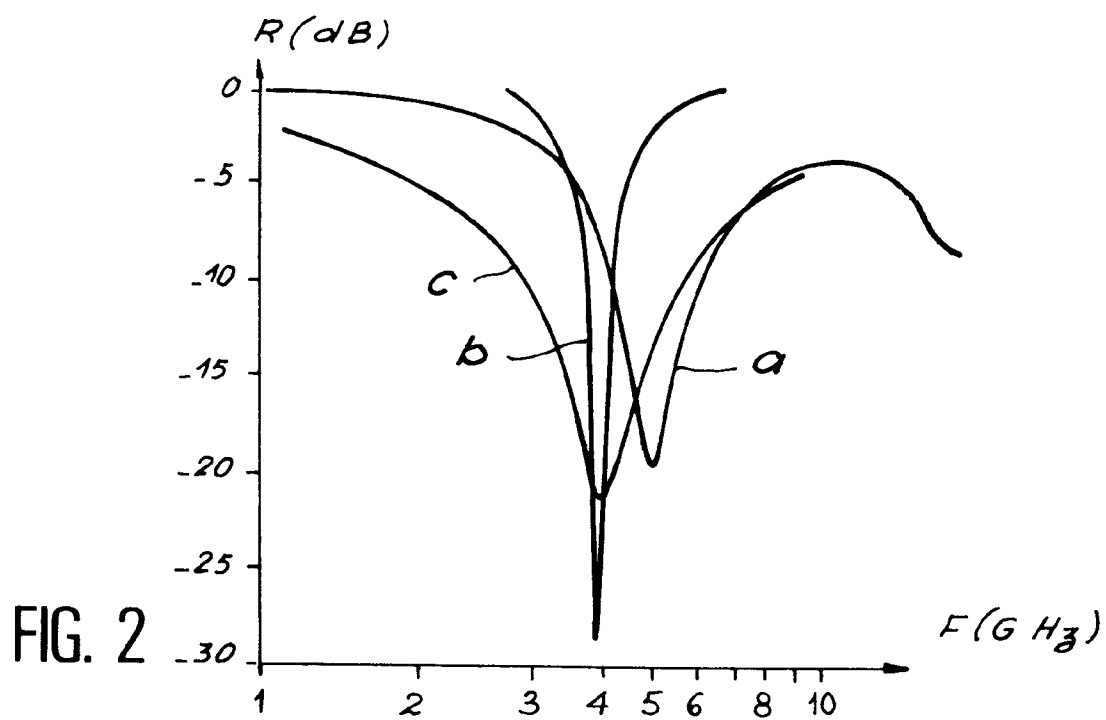
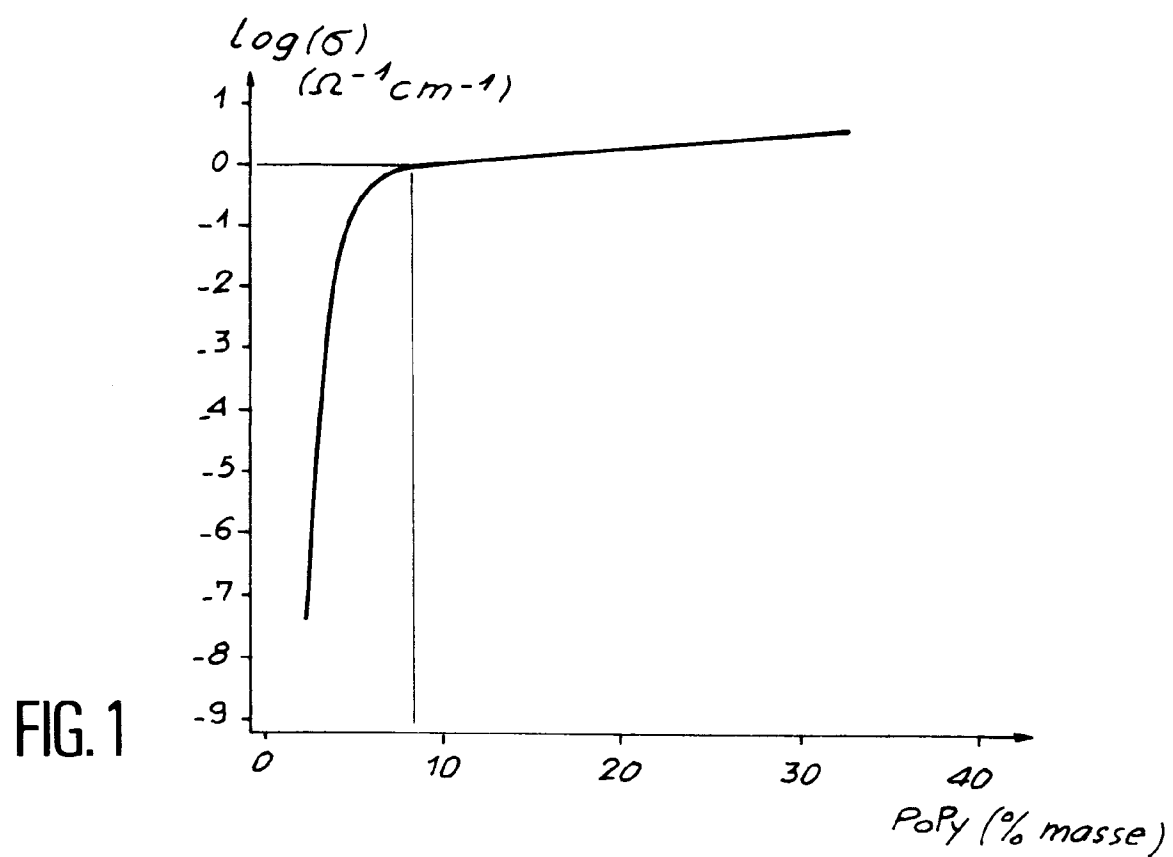
35

40

45

50

55



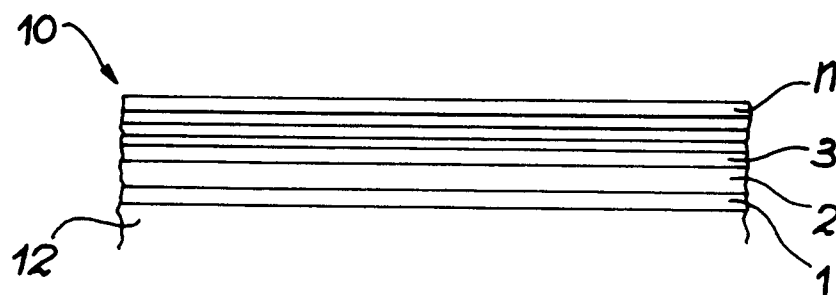


FIG. 3

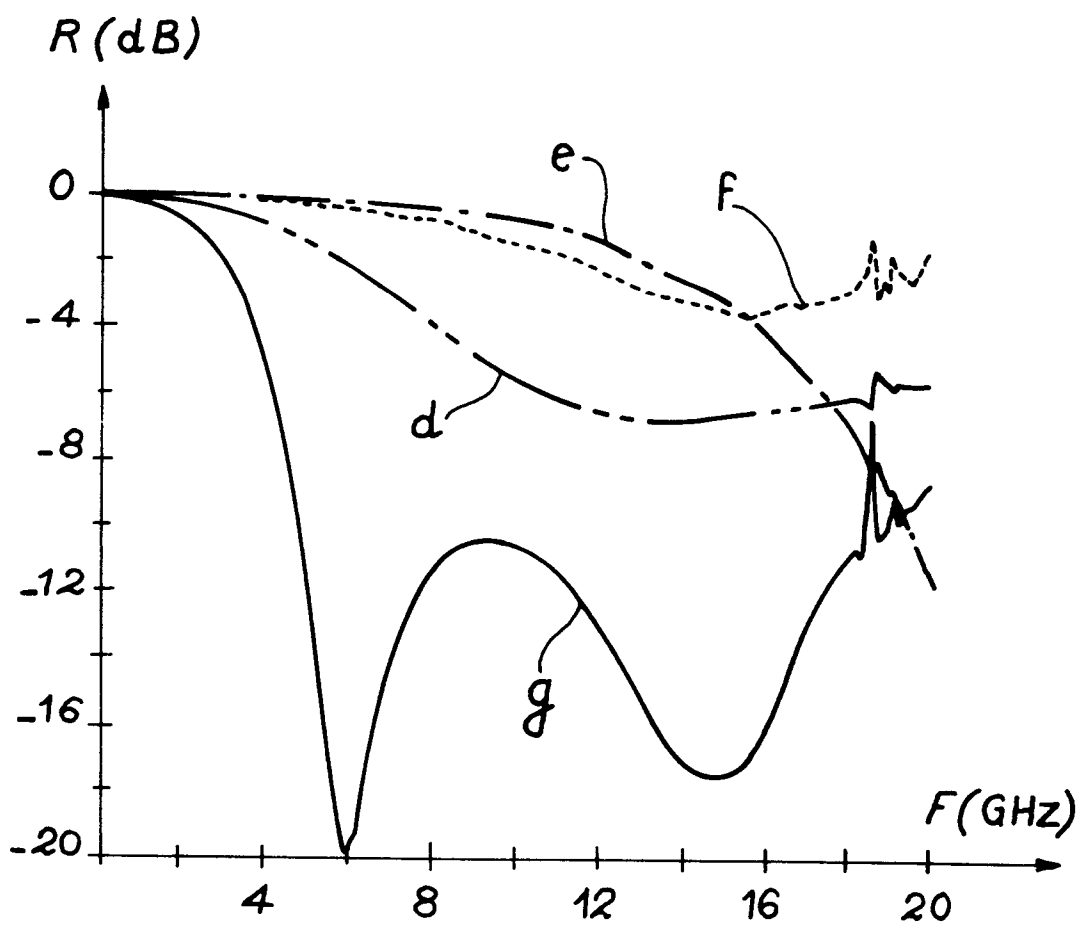
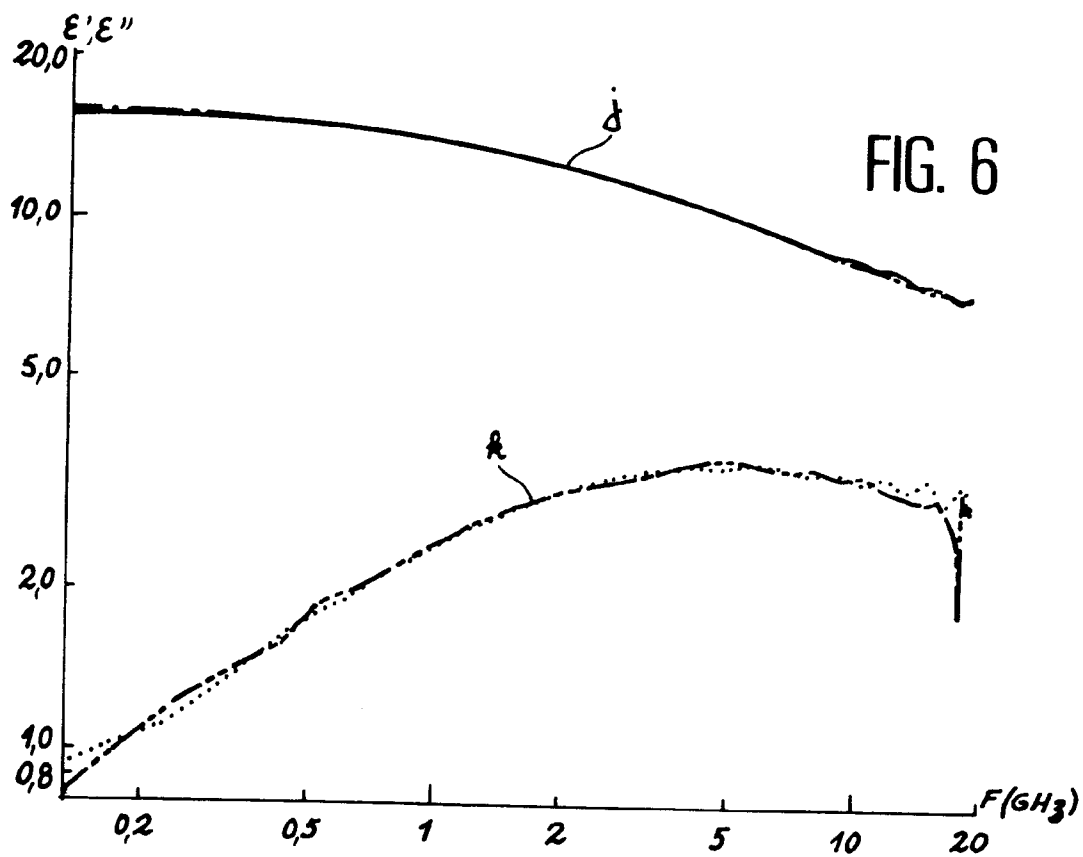
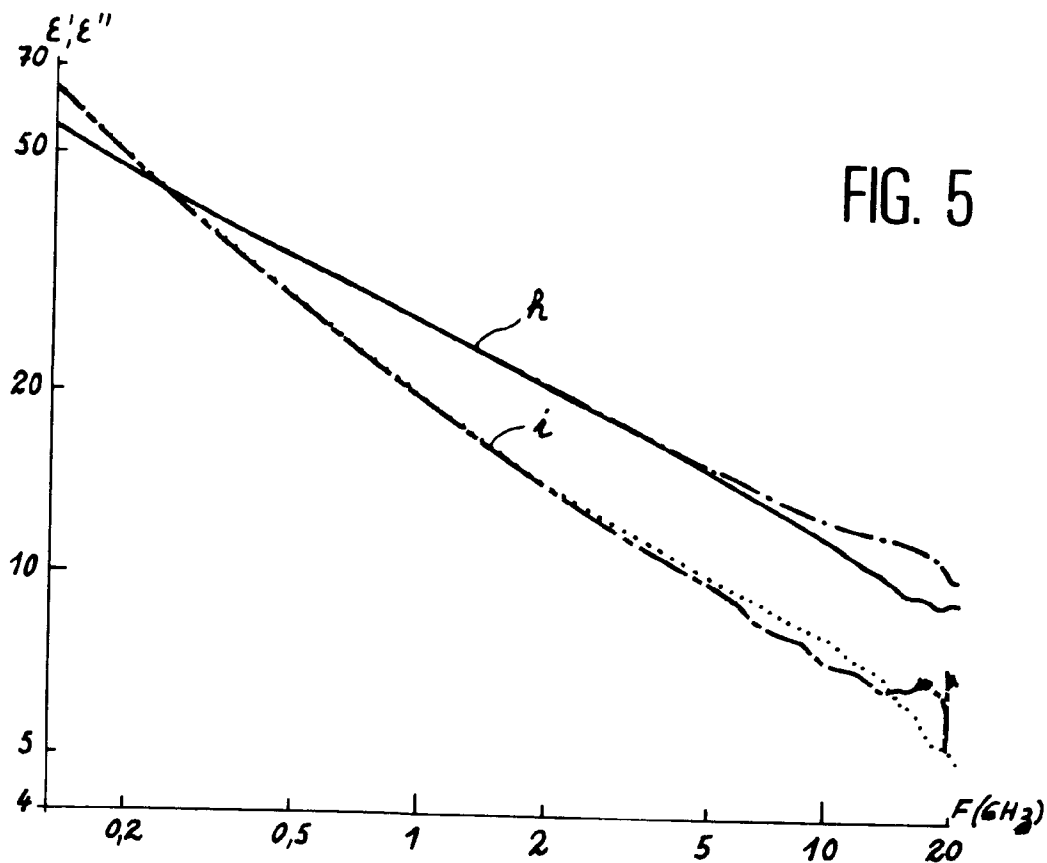
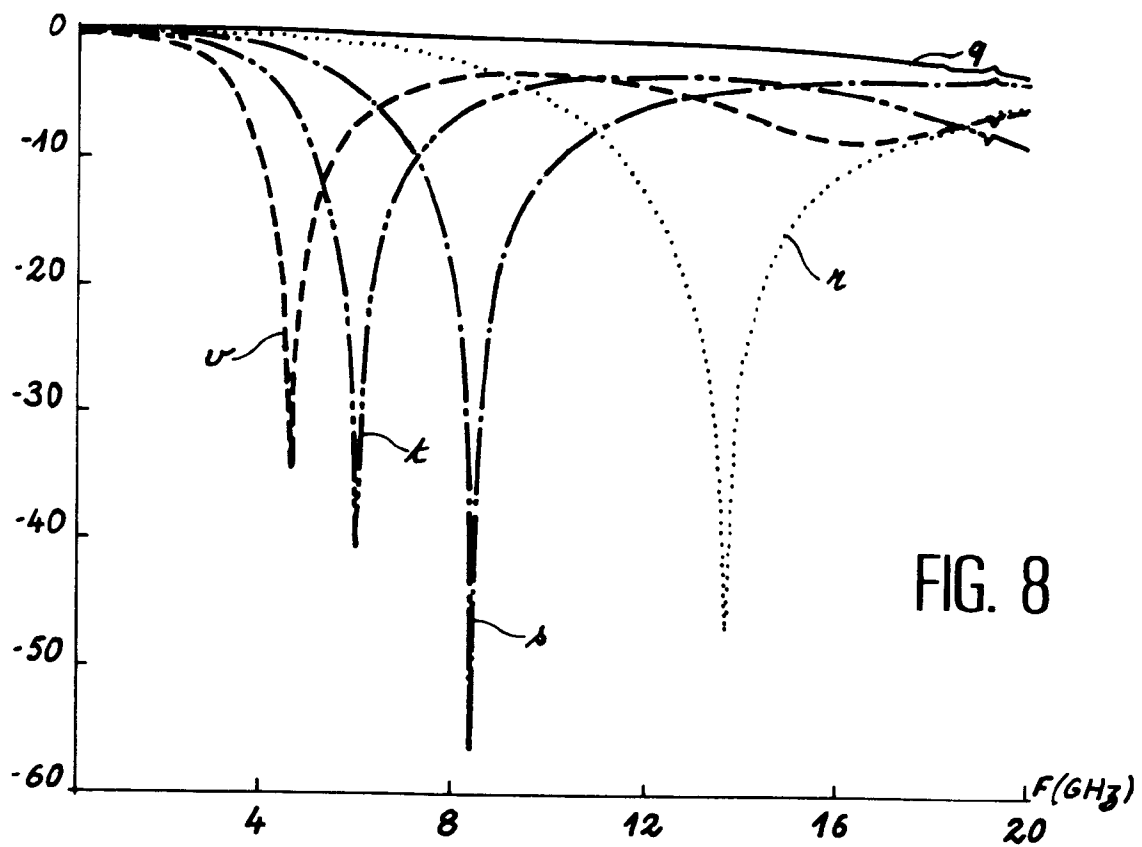
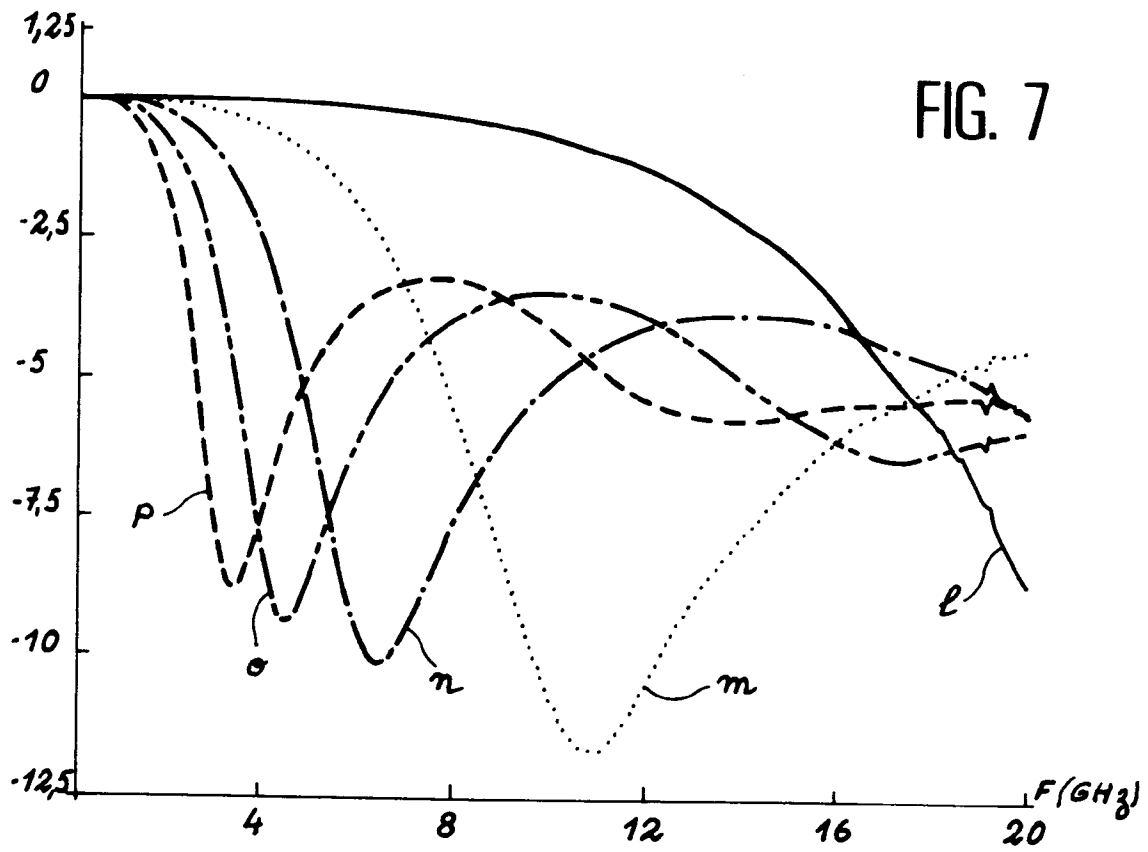


FIG. 4







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 2331

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 357 059 (WACKER-CHEMIE GMBH) * le document en entier * ---	1-10	H01Q17/00 H01B1/12
A	EP-A-0 147 871 (POLSKA AKADEMIA NAUK CENTRUMBADAN MOLEKULARNYCHI MAKROMOLEKULARNYCH) * le document en entier * ---	1-10	
A	WO-A-8 800 954 (ALLIED CORPORATION) * le document en entier * ---	1-2	
A	WO-A-8 907 631 (LOCKHEED CORPORARTION) * le document en entier * ---	1	
A	FR-A-2 632 979 (CEA) * le document en entier * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			H01Q H01B G01R
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 OCTOBRE 1991	Examineur TOUSSAINT
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)