

## CARACTÉRISTIQUES DIÉLECTRIQUES DU POLYPARAPHÉNYLÈNE

J. L. DUROUX,<sup>1</sup> A. MOLITON,<sup>1</sup> G. FROYER<sup>2</sup> et F. MAURICE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Electronique des Polymères sous Faisceaux Ioniques, U.E.R. des Sciences, 87060 Limoges

et <sup>2</sup>Laboratoire de ROC/TIC, CNET, 22301 Lannion, France

(Reçu le 7 novembre 1985)

**Résumé**—Dans cet article, nous présentons les caractéristiques diélectriques du PPP (polyparaphénylène): une série de produits présentant différents degrés de purification montre que la conductivité diélectrique ( $\sigma_{dmax} \approx 4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) doit être attribuée à un processus  $\beta$  de relaxation intramoléculaire (dû à un dipôle halogéné). Les bonnes propriétés diélectriques relevées permettent sans aucun doute l'utilisation du PPP (compacté en plaquettes) en tant que substrat.

### INTRODUCTION

Parmi les polymères électroactifs qui suscitent ces dernières années de nombreuses recherches, le polyparaphénylène (PPP) présente l'intérêt particulier, tout en étant stable à l'air libre, d'être isolant à l'état intrinsèque et conducteur à l'état dopé à la suite d'une implantation ionique appropriée [1]. Ce double aspect permet d'envisager l'utilisation de plaquettes compactées de PPP pour la réalisation de circuits hybrides, le substrat correspondant au produit intrinsèque isolant, le circuit conducteur étant obtenu après une irradiation à travers un cache. Une telle utilisation impose toutefois de connaître les caractéristiques diélectriques du matériau et c'est cette étude que nous présentons ici.

### NATURE DU MATÉRIAU

Jusqu'à maintenant, le PPP n'a été obtenu que sous forme de poudres, qu'il est possible de compacter (sous une pression de l'ordre de 740 MPa) pour obtenir finalement une plaquette qui présente une bonne résistance mécanique. Deux méthodes de synthèse différentes permettent en réalité d'obtenir les poudres. La première, mise au point par Kovacic [2] consiste à faire une polymérisation cationique du benzène; elle permet d'obtenir un PPP à longues chaînes, globalement linéaires, mais non dépourvues de défauts (liaisons C-Cl fixées aléatoirement sur le cycle). La pureté chimique du PPP est améliorée à la suite de lavages multiples avec HCl bouillant ou par recuit; de cette façon on a pu obtenir les différents produits suivants: E<sub>d</sub> contenant environ 3% Cl; AK qui a subi une élimination draconienne des impuretés et qui contient environ 0,9% de Cl; AA obtenu comme le précédent pour ne contenir finalement que 0,3% de Cl.

La deuxième méthode, décrite par Yamamoto [3], résulte de la polycondensation d'un organomagnésien (qui provient de l'action du magnésium sur un dérivé bromé): le PPP obtenu est à chaînes plus courtes, bien linéaires, comportant à une extrémité

une liaison C-Br (et donc un dipôle) dans l'axe de la chaîne. Les trois poudres suivantes, présentant des degrés de purification différents, ont été synthétisées: Z contenant environ 15% de Br; AB contenant environ 9,7% de Br; V contenant environ 4% de Br.

### RÉSULTATS DIÉLECTRIQUES

Des mesures de rigidité diélectriques ont été effectuées, à l'aide d'un banc d'essai d'isolement et de rigidité diélectrique ACEE de type BCM 9250, sur des éprouvettes d'épaisseurs comprises entre 0,2 et 1 mm.

Les pastilles de PPP obtenu selon la méthode de Kovacic présentent une rigidité diélectrique de l'ordre de 20 kV/mm, bien supérieure à celle relative aux pastilles obtenues à l'aide de PPP de type Yamamoto et qui est de l'ordre de 5 kV/mm. Au niveau des possibilités d'utilisation, on a donc intérêt à choisir les plaquettes de PPP synthétisé selon la méthode de Kovacic qui présentent en outre une bien meilleure résistance mécanique.

Par ailleurs, l'étude de l'absorption diélectrique a été réalisée à l'aide d'une chaîne de mesure HP-IB et de systèmes d'asservissements propres au laboratoire [4]: la plage de fréquence s'étend de 500 Hz à 1 MHz pour des températures continuellement variables entre 77 et 380 K. Nous donnons de façon détaillée et pour quatre fréquences fixes les spectres diélectriques relatifs au PPP de type E<sub>d</sub> (qui est celui que nous avons utilisé le plus couramment); la Fig. 1 correspond à  $\epsilon' = f(T)$  et les Fig. 2 représentent  $\epsilon'' = f(T)$  avec deux échelles différentes: la Fig. 2b met particulièrement en évidence le processus de conductivité haute température d'origine ionique (dû essentiellement à l'eau et qui tend à disparaître après séchage du matériau; ce comportement est général pour tous les PPP et est représenté sur la Fig. 3 pour le composé AK).

Sur la Fig. 3, nous présentons de façon comparative, et pour la même fréquence de 10 kHz, les courbes d'absorption diélectriques obtenues entre 80 et 380 K pour les différents échantillons dont les

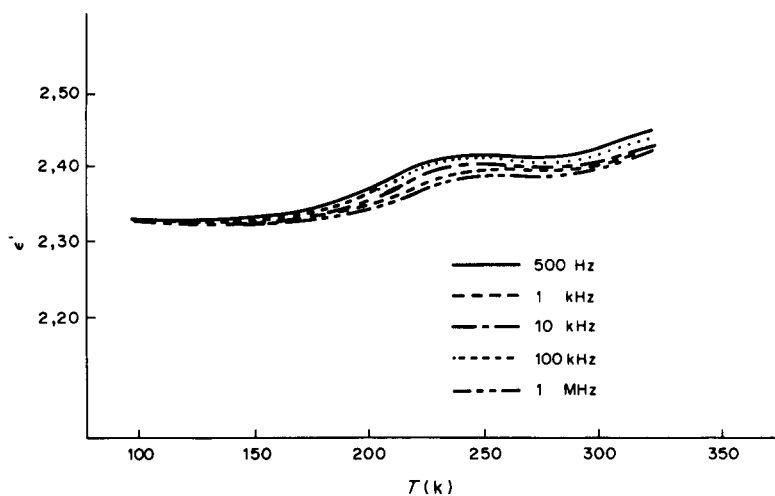


Fig. 1. Courbes de dispersion électrique  $\epsilon' = f(T)$  pour le composé de type  $E_d$ .

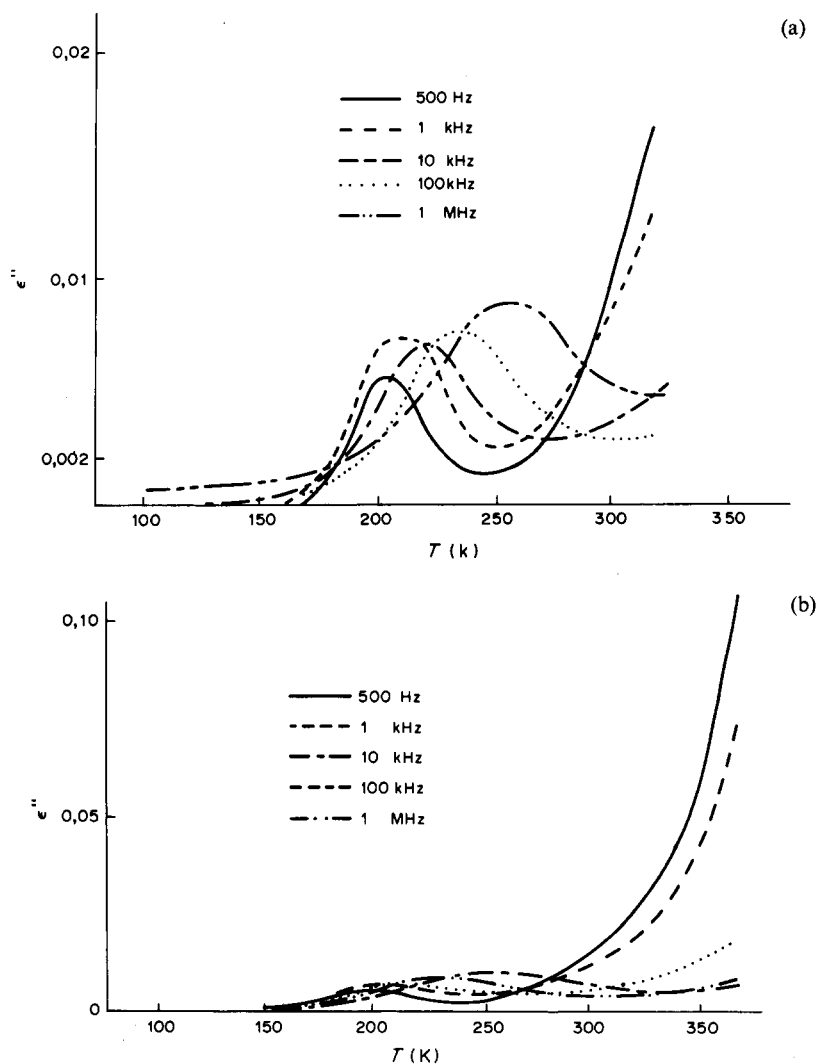


Fig. 2. Courbes d'absorption diélectrique  $\epsilon'' = f(T)$  pour le composé de type  $E_d$ : (a) échelle mettant en évidence la relaxation  $\beta$ ; (b) échelle montrant la conduction ionique (eau résiduelle).

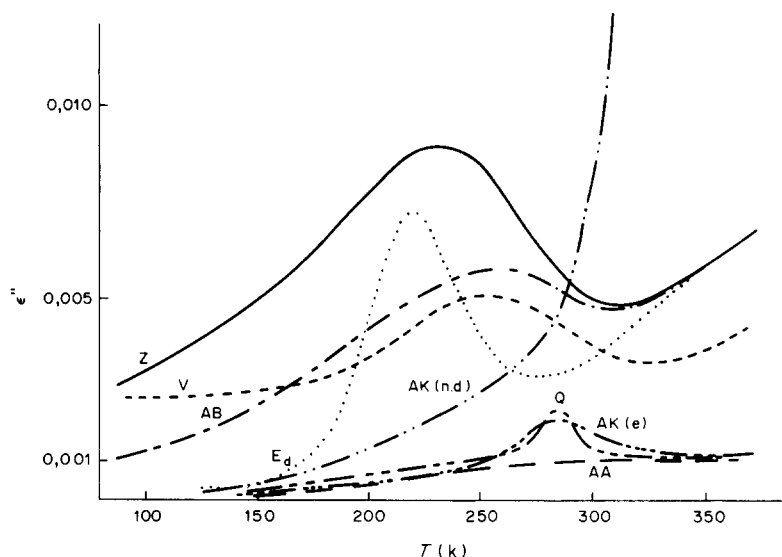


Fig. 3. Courbes comparatives d'absorption diélectrique à 10 kHz pour les échantillons de PPP repérés: Z (15% Br),  $E_d$  (3% Cl), AB (9% Br), V (4% Br), AK (n.d) (0,9% Cl non desséché), AK (e) (0,9% Cl, étuvé), Q (quaterphényl), AA (0,3% Cl).

caractéristiques ont été données au paragraphe précédent; nous y avons adjoint également les résultats que nous avons obtenus avec un échantillon de quaterphényl (exempt de résidus halogènes mais présentant sans doute des traces superficielles d'eau caractérisées [5] par le faible pic d'absorption diélectrique situé à environ 273 K).

Dans le paragraphe suivant, nous allons analyser l'origine du massif d'absorption diélectrique qui apparaît vers 230 K avec une valeur maximale  $\epsilon''_{\max} \approx 8 \cdot 10^{-3}$ ; la conductivité diélectrique correspondante est  $(\sigma_d)_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

#### INTERPRÉTATION DE L'ORIGINE DE L'ABSORPTION DIÉLECTRIQUE

Différentes origines peuvent être envisagées pour cette relaxation diélectrique:

1. Une polarisation interfaciale (de type Maxwell-Wagner) qui donne, comme c'est le cas, une courbe  $\epsilon'' = f(T)$  légèrement asymétrique et qui peut correspondre:

(a) À des défauts de structure, mis en évidence par RPE dans le cas du PPP obtenu par la méthode de Kovacic [6]. La relaxation diélectrique persistant dans le cas du PPP de type Yamamoto (qui lui n'a pratiquement pas de tels défauts) et disparaissant dans le cas de l'échantillon AA (de type Kovacic purifié) ne peut pas être attribuée à ces défauts de structure (ou à la présence d'impuretés engagées dans ces défauts).

(b) À une polarisation interfaciale de type "joints de grain": puisque l'absorption disparaît dans le cas du composé de type AA pourtant compacté lui aussi à partir de poudres, cette interprétation n'est pas acceptable.

2. Une relaxation intermoléculaire (mouvement externe: réorientation de toute la chaîne du polymère): l'absorption diélectrique disparaissant dans le cas du composé de type AA de même structure que

le  $E_d$  par exemple (avec donc le même type d'énergie d'interaction entre molécules qui ne fait intervenir essentiellement que les interactions de type H-H [7]) ce type d'attribution ne peut pas être retenu.

3. Une relaxation intramoléculaire: relaxation généralement dénommée  $\beta$  dans les polymères [8]. Elle correspond au mouvement d'orientation dans le champ électrique d'un groupe polaire de la chaîne de la molécule.

Compte-tenu de la présence de résidus halogènes sur les chaînes:

importants dans le PPP de type Z (15% de Br), AB (9% de Br), V (4% de Br),  $E_d$  (3% de Cl);

faibles dans le PPP de type AK (moins de 0,9% de Cl) ou très faibles dans le PPP de type AA (0,3% de Cl);

inexistants dans l'échantillon de quaterphényl;

cette dernière explication peut être logiquement retenue; de plus, la large distribution du pic d'absorption dans le cas de produits de type Yamamoto (type Z, AB, V) est facilement expliquée par une distribution des énergies d'activation (et des temps de relaxation) due à une plus grande distribution des longueurs de chaîne ( $\bar{D}_p \approx 8$ ) dans ces échantillons.

Dans le cas du composé  $E_d$  (faible distribution des longueurs de chaîne) qui présente de la façon la plus pure cette relaxation  $\beta$ , nous avons déterminé l'énergie d'activation mise en jeu; sa valeur: 0,66 eV/molécule est de l'ordre de grandeur de celle généralement trouvée pour ce type de processus [8].

#### CONCLUSION

L'utilisation de produits présentant des degrés de purification variables (et donc des dipôles en nombre variables) nous a permis de montrer que l'origine de l'absorption diélectrique couramment observée avec des plaquettes de PPP était liée à un mouvement de

relaxation intramoléculaire du dipole halogéné (C-Cl ou C-Br) créé lors de la synthèse.

L'intensité de cette absorption diélectrique n'altère pas de façon importante ( $\epsilon''_{\max} \simeq 0,8 \cdot 10^{-3}$ ) le caractère diélectrique du matériau qui présente également une rigidité diélectrique permettant une large utilisation.

Cette étude montre qu'il est tout à fait raisonnable d'envisager l'utilisation de plaquettes de PPP (notamment de type Kovacic purifié) comme substrat dans la réalisation de circuits hybrides dont le tracé pourrait être réalisé à l'aide d'un dopage par implantation ionique [9].

#### BIBLIOGRAPHIE

1. J. L. Duroux, A. Moliton, G. Froyer et F. Maurice, *Journées "Films Organiques"*, Orsay, juin (1985).
2. P. Kovacic et J. Oziomek, *Macromol. Synth.* **2**, 23 (1966).
3. T. Yanamoto et A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 353 (1977).
4. A. Moliton, F. Decossas et J. P. Moliton, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1563 (1980).
5. R. Freymann et M. Soutif, *La Spectroscopie Hertzienne*. Dunod, Paris (1960).
6. G. Froyer, F. Maurice, P. Bernier et P. McAndrew, *Polymer* **23**, 1103 (1982).
7. F. Decossas, A. Moliton et E. Marchal, *J. Polym. Sci.* **18**, 683 (1980).
8. P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Hilger, Bristol (1977).
9. A. Moliton, J. L. Duroux, A. Hejduk, J. P. Moliton, G. Froyer et F. Maurice, *30th IUPAC International Symposium on Macromolecules*, The Hague (1985).

**Abstract**—We present the dielectric characteristics of polyparaphenylene (PPP): products of a series with different degrees of purification show that the dielectric conductivity ( $\sigma_{d\max} \simeq 4 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) must be attributed to a  $\beta$  intramolecular process (related to a halogen dipole). The good dielectric properties certainly permit the utilization of compacted PPP as substrates.