

**UNIVERSITE LOUIS PASTEUR – STRASBOURG**

---

**2005**

**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR**

Discipline : Physico-chimie des polymères

par

**Bruno SCHMALTZ**

---

**ORGANISATION A L'ECHELLE NANOMETRIQUE  
D'ETOILES A CŒUR C<sub>60</sub> PAR AUTO-ASSEMBLAGE  
DE COPOLYMERES A BLOCS**

---

Soutenue le 24 juin 2005

Devant la commission d'examen composée de :

Professeur **Mir Wais HOSSEINI**  
Professeur **Philippe CHAUMONT**  
Docteur **Sébastien LECOMMANDOUX**  
Professeur **Yves HOLL**  
Docteur **Claude MATHIS**  
Docteur **Martin BRINKMANN**

Président du Jury  
Rapporteur externe  
Rapporteur externe  
Rapporteur interne  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse





*A mon grand-père (Pep's),*

*à mes parents, à Rémi mon frère et à Stéphanie.*

## **Remerciements**

Ce travail a été effectué à l'Institut Charles Sadron (Strasbourg) dirigé par le Docteur Jean-Claude Wittmann puis par le Professeur Jean-François Legrand. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut.

Je remercie aussi les Professeurs Phillippe Chaumont, Yves Holl et Sébastien Lecommandoux pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail, et au temps qu'ils y ont consacré. Mes remerciements s'adressent également au Professeur Mir Wais Hosseini pour avoir accepté d'assister à ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement mes directeurs de thèse les Docteurs Claude Mathis et Martin Brinkmann qui m'ont épaulé durant ces quatre années de thèse et dont le soutien m'a permis de mener ce projet dans les meilleures conditions.

J'aimerais également remercier de nombreuses personnes de l'ICS. Le Docteur Richard Nuffer, Monsieur « soufflage de verre », qui était toujours disponible pour me préparer des tubes et des ballons indispensables pour les réactions d'ATRP et d'ATRA. Merci aussi à Odile Gavet, l'ACMO, qui pris de son temps pour effectuer quelques manip pour moi. Je tiens à remercier François Izel pour ses conseils précieux et ses astuces de paillasse, Fabien Schnell pour sa gentillesse et son efficacité pour les résultats SAXS, Alain Rameau, Roger Meens (« Monsieur BD ») et Catherine Foussat (« Madame CD ») qui ont été très patients et conciliants lorsque je leur amenais mes dizaines de produits à analyser, Suzanne Zehnacker (« une vraie crème ») pour les analyses en DSC, Robert Schirrer qui m'a permis l'accès au cryo-microtome (sinon pas de TEM !) et bien sûr Marc Schmutz (« Monsieur TEM ») pour ses bons conseils en microscopie électronique. Je tiens également à exprimer mes remerciements au Docteur Michel Rawiso dont les discussions fructueuses m'ont permis de mieux comprendre mes résultats SAXS ainsi qu'au Docteur Sylvie Choua et au Professeur Phillippe Turek pour leurs explications concernant les mesures par voltampérométrie cyclique.

Je voudrais aussi remercier les gens avec qui j'ai pu recharger mes batteries en déconnectant de temps en temps ! Maryline (« je ne répèterai pas ! »), Armelle (le Mister Freeze rouge dans le chemisier blanc !), Ibrahim (un ailier fort qui joue trop souvent intérieur), Vincent (de Rennes), Fix (Vive le Foot et allez le RCS!), mon premier voisin de bureau Thierry (la force calme et rangée), mon nouveau voisin de bureau (la force bordelique vers l'entropie totale), Katia (« Madame DVD/VHS ») et sa culture exclusivement nipponne, Damien (pour de nombreux prêts d'outils) et tous les autres (thésards, stagiaires, DEA...) qui ont, à des degrés divers, contribué à l'aboutissement de ce projet.

Bien sûr, je n'oublie pas mes compagnons d' « avant » Cédric, Julien, Bertrand (merci pour l'inspiration !) et Jérôme qui m'ont appris à démarrer la vie scientifique (Cirque, Chaise de bureau et vin chaud).

Un grand merci enfin à ma « préférée », Stéphanie, dont l'attention et le soutien m'ont été précieux durant ces quatre dernières années...



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE C<sub>60</sub></b>	<b>5</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2. Présentation de la molécule de C<sub>60</sub></b>	<b>6</b>
<b>3. Propriétés physico-chimiques</b>	<b>7</b>
3.1. Structure électronique, spectroscopie vibrationnelle et électronique	7
3.2. Propriétés rédox	8
3.3. Solubilité du C <sub>60</sub>	9
<b>4. Le C<sub>60</sub> dans le solide</b>	<b>10</b>
<b>5. Réactivité chimique du C<sub>60</sub></b>	<b>13</b>
5.1. Cycloaddition	14
5.2. Additions de radicaux	15
5.3. Additions nucléophiles	15
5.4. Autres réactions sur le C <sub>60</sub>	15
<b>6. Incorporation du C<sub>60</sub> dans les polymères</b>	<b>16</b>
6.1. Addition de carbanions sur le C <sub>60</sub>	17
6.1.1. Carbanions le long de la chaîne	17
6.1.2. Carbanions portés en bout de chaîne	18
6.2. Réactions radicalaires sur le C <sub>60</sub>	23
6.2.1. Polymérisation radicalaire « classique »	23
6.2.2. Polymérisation radicalaire « vivante »	24
6.3. Réaction avec des polymères fonctionnalisés	29
6.3.1. Cycloaddition	29
a) Réaction de Diels-Alder	29
b) Réaction avec les azotures	29
6.3.2. Réaction d'hydroamination	32
6.3.3. Polycondensation	33
<b>Conclusion</b>	<b>34</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>36</b>
<b>CHAPITRE II. SYNTHÈSE D'ÉTOILES C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> PAR VOIE ANIONIQUE ET RADICALAIRE</b>	<b>45</b>
<b>1. Synthèse anionique d'étoiles à 6 branches polymères</b>	<b>46</b>
1.1. Rappels des principaux résultats sur la synthèse d'étoiles à cœur C <sub>60</sub>	46
1.2. Synthèse d'étoile C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub> par voie anionique	47
1.2.1. Polymérisation anionique du styrène	47

1.2.2. Addition de carbanions sur le C <sub>60</sub>	47
a) Ajout de C <sub>60</sub> sous forme solide : conditions de pureté améliorées	47
b) Caractéristiques des étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub> synthétisées	50
1.3. Synthèse de copolymères PS-b-PI et d'étoiles copolymères C <sub>60</sub> (PS-b-PI) <sub>6</sub>	53
1.3.1. Synthèse d'un copolymère à blocs PS-b-PI	53
1.3.2. Synthèse d'étoiles copolymère à blocs de type C <sub>60</sub> (PS-b-PI) <sub>6</sub>	53
<b>2. Addition de macroradicaux sur le C<sub>60</sub> : synthèse d'étoiles à 2 et 4 branches de polystyrène</b>	<b>57</b>
2.1. Rappels de quelques résultats importants	57
2.2. Synthèse d'étoiles à 2 et 4 chaînes polystyrène C <sub>60</sub> (PS) <sub>2</sub> et C <sub>60</sub> (PS) <sub>4</sub>	58
2.2.1. Recherche des conditions de réaction optimales et synthèse d'étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>2</sub>	59
2.2.2. Synthèse d'étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>4</sub> par voie radicalaire « vivante »	65
<b>3. Etude de la stabilité thermique d'étoiles à cœur C<sub>60</sub> préparées par ATRA</b>	<b>67</b>
3.1. Rappels de quelques résultats sur la dégradation thermique d'étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub>	67
3.2. Etude de la stabilité thermique d'étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>4</sub>	69
3.3. Influence de la taille des greffons sur la stabilité thermique des étoiles	71
3.4. Etude des vitesses de dégradation	72
3.5. Influence de la température sur la vitesse de dégradation	75
3.6. Détermination des énergies d'activation	78
<b>4. Etude des propriétés électroniques des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> par voltampérométrie cyclique</b>	<b>80</b>
<b>Conclusion</b>	<b>83</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>85</b>
<b>CHAPITRE III. CONDITIONS D'ORGANISATION DU C<sub>60</sub> DANS LES SYSTEMES BINAIRES FORMES PAR DES ETOILES C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> (f = 2, 4, 6) ET UNE MATRICE STRUCTURANTE COPOLYMERE A BLOCS</b>	<b>89</b>
<b>Motivations</b>	<b>89</b>
<b>1. Rappels de quelques résultats importants sur les mélanges copolymère PS-b-PI / homopolystyrène linéaire</b>	<b>90</b>
<b>2. Effet de la masse molaire des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> sur les microstructures formées dans les mélanges binaires</b>	<b>94</b>
2.1. Systèmes désordonnés : microstructures des mélanges comportant des étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub> avec $M_w^*/M_w^{PS} \geq 3.5$	95
2.2. Systèmes ordonnés : microstructures des mélanges comportant des étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub> avec $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$	98
2.2.1. Mise en évidence du gonflement sélectif des lamelles de PS par des étoiles C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub> pour $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ et $pm\% \leq 40\%$	99
2.2.2. Microstructures des mélanges pour $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ à fort taux en étoiles ( $pm\% > 40\%$ )	104
a) Décomposition spinodale : obtention de micelles désordonnés avec ST <sub>6</sub> 18 et ST <sub>6</sub> 27	104
b) Conservation de la structure lamellaire : cas particulier de ST <sub>6</sub> 60	107
c) Origine cinétique des fluctuations de l'épaisseur lamellaire	112

d) Rôle de la diffusion des étoiles dans les lamelles de PS	113
2.3. Solubilisation des petites étoiles $C_{60}(PS)_6$ avec $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$	114
2.4. Régimes de solubilisation des étoiles $C_{60}(PS)_6$ dans le copolymère à blocs	118
2.4.1. Solubilisation homogène et localisée : description des deux régimes	118
2.4.2. Caractérisation des régimes de gonflement par SAXS et TEM	119
a) Caractérisation qualitative par MET et SAXS	119
b) Loi de variation de la périodicité lamellaire avec la fraction volumique d'étoiles dans le mélange	120
2.5. Diagramme de phase : résumé des morphologies des systèmes binaires $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_6M_w^*$	123
<b>3. Rôle de la fonctionnalité des étoiles à cœur <math>C_{60}</math> sur les morphologies des systèmes binaires</b>	<b>125</b>
3.1. Effet de la masse molaire des étoiles $C_{60}(PS)_f$ avec $f = 2$ et $4$	126
3.1.1. Systèmes organisés : structures lamellaires gonflées	126
3.1.2. Séparation macrophase	129
3.2. Rôle de la fonctionnalité des étoiles sur la masse limite de solubilisation dans les lamelles de PS	131
<b>Conclusion</b>	<b>134</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>
<b>CHAPITRE IV. ORGANISATION DU <math>C_{60}</math> PAR GREFFAGE DE COPOLYMERES A BLOCS : ETOILES COPOLYMERES DE TYPE <math>C_{60}(PS\text{-}b\text{-}PI)_6</math></b>	<b>141</b>
<b>Introduction</b>	<b>141</b>
<b>1. Quelques résultats importants concernant les morphologies d'étoiles copolymères de type <math>(PS\text{-}b\text{-}PI)_n</math> ou <math>(PI\text{-}b\text{-}PS)_n</math></b>	<b>141</b>
<b>2. Caractéristiques morphologiques des étoiles</b>	<b>144</b>
2.1. Morphologies lamellaires	146
2.1.1 Localisation du $C_{60}$ au centre de lamelles dans une morphologie lamellaire	146
2.1.2. Influence de l'architecture étoile sur la période des lamelles	151
2.2. Morphologies cylindriques	152
2.2.1. Structure hexagonale de cylindres de PI et localisation du $C_{60}$ dans la matrice de PS	153
2.2.2. Structure hexagonale de cylindres de PS et localisation du $C_{60}$ dans les cylindres	156
2.3. Morphologie gyroïde	159
2.3.1. Historique	159
2.3.2. Description de la structure gyroïde	160
2.3.3. Résultats SAXS de l'étoile $ST_612\text{-}21$	161
2.3.4. Identification de la structure double gyroïde par étude MET	162
2.3.5. Caractéristiques de la microstructure de l'étoile $ST_612\text{-}21$ et organisation des cœurs de $C_{60}$	166
<b>Conclusion</b>	<b>168</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>

<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>175</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>181</b>
<b>1. Voie anionique</b>	<b>181</b>
1.1. Purification des solvants	181
1.1.1. Le toluène et le cyclohexane	181
1.1.2. Le tétrahydrofurane	181
1.2. Purification des monomères	182
1.2.1. Le styrène et l'isoprène	182
1.2.2. Le méthacrylate de méthyle (MMA)	183
1.3. Préparation de l'amorceur : butyllithium secondaire (sec-BuLi)	183
1.4. Purification des réactifs	185
1.4.1. Purification du C <sub>60</sub>	185
1.4.2. Purification du dibromoparaxylène	185
1.5. Synthèse de polymères « vivants » par voie anionique et réaction avec le C <sub>60</sub>	186
1.5.1. Sous argon	186
a) Synthèse d'une étoile à cœur C <sub>60</sub> de type C <sub>60</sub> (PS) <sub>6</sub>	186
b) Synthèse d'une étoile à cœur C <sub>60</sub> de type C <sub>60</sub> (PS-b-PI) <sub>6</sub>	187
1.5.2. Sous vide	189
a) Préparation d'un copolymère à bloc « vivant » de type PI-b-PS-Li	189
b) Addition du PS-b-PI-Li sur le C <sub>60</sub>	192
<b>2. Voie radicalaire</b>	<b>192</b>
2.1. Purification du CuBr	193
2.2. Synthèse de PS-Br par ATRP (Atom Transfert Radical Polymerization)	193
2.3. Synthèse de C <sub>60</sub> (PS) <sub>x</sub> par ATRA (Atom Transfert Radical Addition)	194
2.3.1. Synthèse de C <sub>60</sub> (PS) <sub>2</sub>	194
2.3.2. Synthèse de C <sub>60</sub> (PS) <sub>4</sub>	195
<b>3. Préparation des échantillons pour l'étude MET et SAXS</b>	<b>196</b>
<b>4. Préparation des coupes pour la microscopie électronique à transmission (MET)</b>	<b>196</b>
4.1. Coupe avec l'ultra-cryomicrotome	196
4.1.1. Taille à la lame de rasoir	197
4.1.2. Coupe au couteau de verre	197
4.1.3. Coupe au couteau diamant	198
4.2. Préparation des grilles	199
<b>5. Appareils d'étude des échantillons</b>	<b>199</b>
5.1. Caractérisation des structures par MET	199
5.2. Détermination des températures de transition vitreuse par calorimétrie différentielle	199
5.3. Etude de la périodicité par rayon X aux petits angles	200
<b>Bibliographie</b>	<b>200</b>



## Formulations et abréviations

$\phi$  : Fraction volumique  
 $\chi$  : Paramètre de Flory-Huggins  
%**pm** : Pourcentage en masse  
 $a_j$  : Distance entre les points de jonction à l'interface du copolymère diblocs PS-b-PI  
**ATRP** : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)  
**ATRA** : Addition radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Addition)  
**Bipy** : 2, 2' bipyridine  
**bcc** : Cubique centré (Body centred cubic)  
**CuBr** : Bromure de cuivre  
 $D_{C_{60}-C_{60}}$  : Distance entre les  $C_{60}$   
**DG** : Double Gyroïde  
**DSC** : Calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry)  
**DVB** : Divinylbenzène  
**f** : Fonctionnalité  
**hPS** : Homopolystyrène  
 $I_p$  : Indice de polymolécularité  
**OBDD** : Ordred Bicontinuous Double Diamond  
**PA** : polyacétylène  
**PB** : Polybutadiène  
**PI** : Polyisoprène  
**PMMA** : poly(méthylméthacrylate)  
**POE** : polyoxyde d'éthylène  
**PPVS** : poly(phénylvinylnsulfoxide)  
**PS** : Polystyrène  
**PVP** : poly(p-vinylphénol)  
**MET** : Microscopie Electronique à Transmission  
 $M_n$  : Masse molaire moyenne en nombre  
 $M_w$  : Masse molaire moyenne en masse  
 $M_w^*$  : Masse molaire de l'étoile  
 $M_w^{hPS}$  : Masse molaire de l'homopolystyrène  
 $M_w^{PS}$  : Masse molaire du bloc PS du copolymère dibloc  
**N** : degré de polymérisation  
**ppm** : Parties par million  
**RI** : Indice réfractométrique (Refractive Index)  
**RMN** : Résonance magnétique nucléaire  
**SAXS** : Diffraction de rayon X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering)  
**s-BuLi** : Sec-butyllithium  
**SEC** : Chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)  
 $ST_2M_w^*$  : Etoile  $C_{60}(PS)_2$  de masse molaire  $M_w^*$   
 $ST_4M_w^*$  : Etoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $M_w^*$   
 $ST_6M_w^*$  : Etoile  $C_{60}(PS)_6$  de masse molaire  $M_w^*$   
**THF** : Tétrahydrofurane  
**TFR** : Transformée de Fourier Rapide  
 $T_g$  : Température de transition vitreuse  
**UV<sub>320</sub>** : Détecteur Ultra-violet à 320nm



# **INTRODUCTION GENERALE**



---

## **Introduction générale**

L'organisation de molécules conjuguées à l'échelle nanoscopique constitue un enjeu essentiel dans le domaine de la science des nouveaux matériaux. Depuis la première synthèse du  $C_{60}$  en 1985, cette molécule a fait l'objet de nombreuses études mettant en évidence ses propriétés électroniques uniques (très bon caractère accepteur d'électrons). Cependant, sa faible solubilité, son incompatibilité et sa forte tendance à l'agrégation limitent les applications. Afin de remédier à ces problèmes, de nombreux dérivés à base de  $C_{60}$  ont été préparés par diverses réactions d'additions (cycloadditions, additions de radicaux, additions de nucléophiles,...). Le greffage de chaînes polymères a permis de préparer des matériaux où les fullerènes sont dispersés à l'échelle moléculaire et présentent d'intéressantes propriétés dans le domaine de l'optique non-linéaire, comme limiteur optique, etc. Les distances entre les  $C_{60}$ , typiquement de l'ordre de grandeur du rayon de gyration des macromolécules contenant le fullerène, sont cependant trop grandes pour d'autres applications (photoélectrique par exemple) qui nécessitent des échanges entre les fullerènes. Il était donc intéressant de voir si des organisations spatiales plus sophistiquées du  $C_{60}$  dans une matrice polymère peuvent être réalisées par des méthodes simples et faciles à mettre en œuvre.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'organiser spatialement le fullerène dans le solide. Pour cela, nous avons associé la synthèse d'architecture de type étoile à cœur  $C_{60}$  et l'auto-organisation des copolymères diblocs en différentes microstructures (lamelles, cylindres,...). Ainsi, nous avons tout d'abord préparé des étoiles à cœur  $C_{60}$  puis nous avons étudié les conditions thermodynamiques et cinétiques permettant un contrôle de l'organisation de ces étoiles dans une matrice copolymère.

Deux approches ont été développées. La première consiste à incorporer des étoiles homopolystyrène  $C_{60}(PS)_f$  dans une matrice hôte telle qu'un copolymère à blocs symétrique PS-b-PI. Dans ce système, il est possible de faire varier la masse molaire des branches, la fonctionnalité des étoiles et la composition du copolymère. La seconde approche est basée sur l'auto-organisation d'étoiles copolymère où le dibloc est greffé directement sur le  $C_{60}$ .

Ce manuscrit de thèse est divisé en 4 chapitres. Le premier est consacré aux rappels des principales caractéristiques du  $C_{60}$  et de sa réactivité chimique. Le chapitre II présente la synthèse des étoiles à cœur  $C_{60}$ , l'étude de la stabilité thermique des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  ainsi que celle des propriétés rédox des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f = 2, 4, 6$ ) par voltampérométrie cyclique. Dans le chapitre III, nous décrivons les conditions d'organisation du fullerène dans les

---

mélanges binaires PS-b-PI + C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub>. Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons les nanostructures organisées de C<sub>60</sub> obtenues à partir d'étoiles copolymères à blocs.

**CHAPITRE I. RAPPELS  
BIBLIOGRAPHIQUES SUR  
LE C<sub>60</sub>**





---

# Chapitre I. Rappels bibliographiques sur le C<sub>60</sub>

## 1. Introduction

1996 : c'est à cette date que H. Kroto, R. Smalley et R. Curl reçurent le prix Nobel de chimie pour leur fabuleuse découverte du C<sub>60</sub>. Pour voir l'origine de l'histoire du C<sub>60</sub>, il faut remonter 30 ans en arrière avec, tout d'abord, les travaux de Jones en 1966 dans lesquels il émet l'hypothèse de l'existence d'une molécule ne contenant que du carbone et ayant la forme d'une cage creuse <sup>1</sup>. Mais c'est surtout le théoricien Osawa qui, quelques années plus tard, proposa pour la première fois une forme sphérique de symétrie I<sub>h</sub> qui pourrait conférer une stabilité tout à fait particulière au C<sub>60</sub> <sup>2,3</sup>.

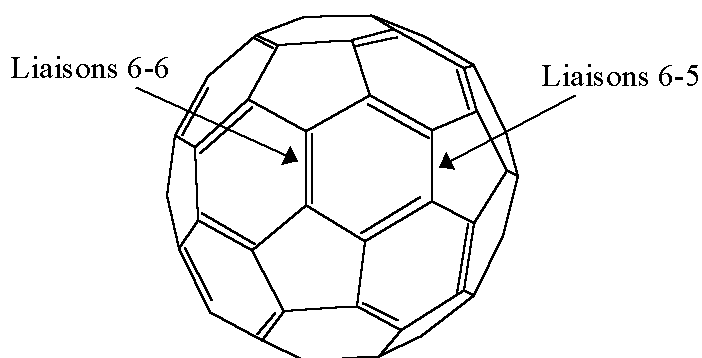
Les premières preuves spectroscopiques de l'existence de la molécule de C<sub>60</sub> (et d'autres fullerènes) ont été publiées en 1984 par Rohling et al. <sup>4</sup>. En effet, c'est en vaporisant du graphite avec un laser qu'ils ont trouvé que de gros clusters de carbone pouvaient être produits. Bien que le C<sub>60</sub> était parmi ces clusters, son identité n'avait pas encore été reconnue. Il faut attendre 1985 pour que la découverte expérimentale du C<sub>60</sub> soit publiée dans Nature <sup>5</sup>. Intéressés par la nucléation du carbone dans l'atmosphère des étoiles géantes rouges, Kroto, Smalley et Curl ont recréé des conditions identiques dans leur laboratoire et ont observé que sous certaines conditions un pic intense de masse atomique 720 attribué au C<sub>60</sub> apparaissait. Les trois hommes se tournèrent alors vers une structure en forme d'icosaèdre tronqué de symétrie I<sub>h</sub>. Ils lui donnèrent le nom de buckminsterfullerène en hommage à l'architecte Buckminster Fuller, fort admiré par les trois chercheurs pour ces structures en dômes géodésiques formés de pentagones et d'hexagones, présentées à l'exposition universelle de Montréal.

Les travaux de Krätschmer et Huffman en 1990 vont permettre au C<sub>60</sub> de prendre une importance considérable dans la communauté scientifique <sup>6,7</sup>. En effet, ces deux chercheurs mirent au point un procédé de production en quantité macroscopique du fullerène en vaporisant du graphite par arc électrique sous atmosphère d'hélium. Cela permis notamment de faire de nombreuses études en spectrométrie de masse, ultra-violet et infra-rouge à transformée de Fourier et en diffraction des rayons X sur de la poudre <sup>6,7</sup>. Il s'en suivit une meilleure caractérisation de la molécule de fullerène qui permis au C<sub>60</sub> d'être élu par la communauté scientifique molécule de l'année 1991.

## 2. Présentation de la molécule de C<sub>60</sub>

Grâce au procédé de Krätschmer qui permet la production de quantités importantes de C<sub>60</sub>, cette molécule est devenue un élément de base d'une nouvelle chimie.

Le C<sub>60</sub> constitue le premier élément d'une famille de molécules en forme de cage, uniquement constituée d'atome de carbone. Chaque fullerène C<sub>n</sub> est constitué de 12 pentagones et de m hexagones obéissant à la règle d'Euler :  $m = \frac{(n-20)}{2}$ <sup>8,9</sup>. La molécule de C<sub>60</sub> est donc constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones.



**Figure I.1** Représentation de la molécule de C<sub>60</sub>.

La diffraction des rayons X a permis de déterminer avec exactitude la symétrie du C<sub>60</sub>. Cette molécule a la forme d'un icosaèdre et appartient au groupe de symétrie I<sub>h</sub>. Ses diamètres extérieur et intérieur sont respectivement de 10.18 et 3.48 Å.

Du fait de la présence de deux types de cycles, le C<sub>60</sub> possède deux types de liaisons<sup>6</sup> qui ont pu être caractérisées par RMN, diffraction des rayons X et des neutrons<sup>10</sup>. Les liaisons communes à deux hexagones, aussi appelées liaisons 6-6, sont plus courtes (1.39 Å) que les liaisons C-C « classiques » et possèdent un caractère de double liaison. Alors que les liaisons communes à un hexagone et un pentagone, appelées liaisons 6-5, sont plus longues que les liaisons 6-6 (1.44 Å). Le spectre RMN <sup>13</sup>C du C<sub>60</sub> ne présentant qu'un seul pic à 144 ppm démontre non seulement que la symétrie est bien I<sub>h</sub> mais aussi que tous les atomes de carbone sont équivalents<sup>11-13</sup>.

Du fait de sa structure particulière, les électrons des doubles liaisons du C<sub>60</sub> ne peuvent pas être délocalisés sur toute la molécule, ce qui lui confère un caractère moins aromatique que prévu. Le C<sub>60</sub> peut alors être vu comme un poly-alcène. Cette réactivité a ouvert la voie à toute une chimie nouvelle basée sur cette molécule.

### 3. Propriétés physico-chimiques

#### 3.1. Structure électronique, spectroscopie vibrationnelle et électronique

Les propriétés physiques et chimiques du C<sub>60</sub> sont étroitement liées à sa symétrie icosaédrique (I<sub>h</sub>). Si on considère sa structure électronique <sup>14</sup>, présentée sur la figure I.2, on peut voir que les 60 électrons  $\pi$  de la molécule de C<sub>60</sub> s'apparient et permettent de remplir les cinq premières couches s, p, d, f et g tout en laissant la couche h incomplète avec 10 électrons pour 11 orbitales moléculaires. Ces dernières sont réparties, du fait de la symétrie I<sub>h</sub>, en trois niveaux d'énergie h<sub>u</sub>, t<sub>1u</sub> et t<sub>2u</sub> dont les dégénérescences sont respectivement 5, 3, 3 et dont h<sub>u</sub> est le plus bas en énergie. Ceci confère au C<sub>60</sub> une structure de couche complète (h<sub>u</sub> complète). L'orbitale de plus haute énergie occupée (HOMO) est donc l'orbitale h<sub>u</sub> tandis que celle de plus basse énergie inoccupée (LUMO) est l'orbitale t<sub>1u</sub> qui peut accepter jusqu'à 6 électrons. La faible différence d'énergie ( $\Delta E \sim 0.8\beta$ ) entre ces deux niveaux est aussi à l'origine du caractère oxydant du C<sub>60</sub> ainsi que de ses propriétés de « piège à radicaux ».

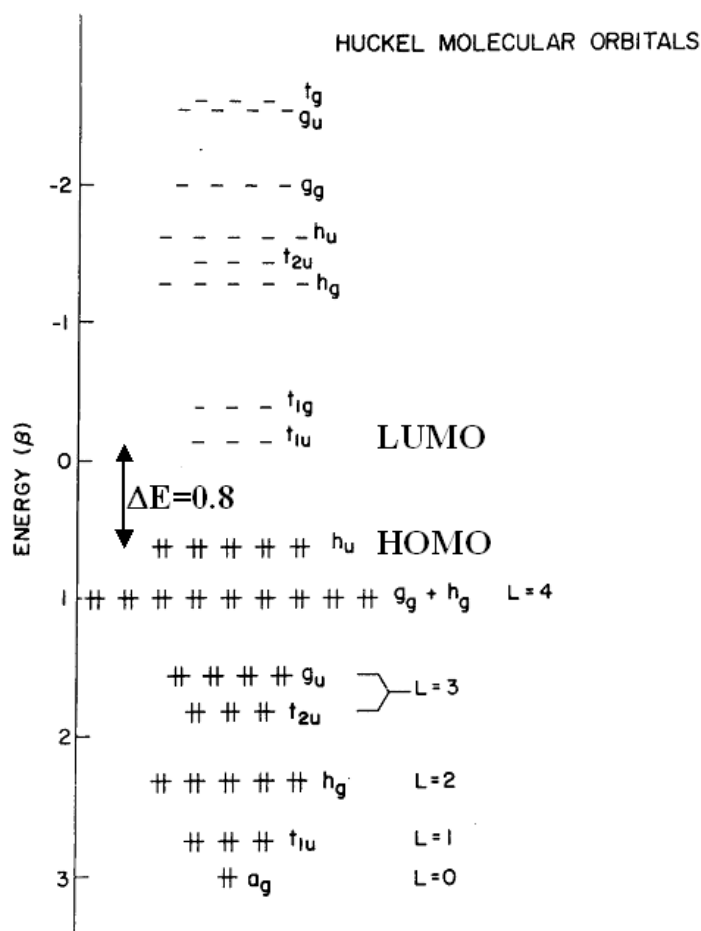


Figure I.2 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du C<sub>60</sub> <sup>14</sup>.

En raison de sa symétrie, la molécule de C<sub>60</sub> possède 174 degrés de liberté donnant lieu à 46 modes de vibrations fondamentaux dont quatre de symétrie t<sub>1u</sub> actifs en spectroscopie infra-rouge et 10 de symétrie a<sub>g</sub> et h<sub>g</sub> actifs en spectroscopie Raman <sup>7,15</sup>. Le spectre infra-rouge à transformée de Fourier du C<sub>60</sub> est constitué de quatre raies, en accord avec les calculs théoriques, à 528, 577, 1183 et 1429 cm<sup>-1</sup> <sup>6</sup>.

Le spectre d'absorption du C<sub>60</sub> est caractérisé par plusieurs absorptions fortes entre 190 et 410 nm (211, 256, 328 et 404 nm) ainsi que des transitions interdites dans la partie visible du spectre <sup>16</sup>. Les absorptions entre 190 et 410 nm sont dues aux transitions permises 1T<sub>1u</sub>-1A<sub>g</sub> tandis que celle entre 410 et 620 nm<sup>-1</sup> sont dues aux transitions interdites singulet-singulet. Ces dernières absorptions dans le visible sont responsables de la couleur violette du C<sub>60</sub> en solution.

### **3.2. Propriétés rédox**

Dès 1985, les propriétés d'oxydo-réduction du C<sub>60</sub> ont été analysées par des théoriciens qui prédirent que la LUMO de la molécule de C<sub>60</sub> était dégénérée trois fois et donc pouvait accepter jusqu'à six électrons <sup>17</sup>. La confirmation expérimentale de cette prédiction théorique fut apportée au début des années 1990. Cinq réductions réversibles à un électron ont d'abord été observées à température ambiante et dans des solvants comme le benzonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane (THF), le benzène ou le toluène. Il a aussi été montré que la stabilité de ces états réduits n'est pas la même pour tous et que seuls les deux premiers ont une bonne stabilité. Cette dernière décroît rapidement pour les états suivants. Le potentiel rédox de la première réduction est compris entre 0.3 et 0.5 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) ou entre 0.8 et 1.0 V par rapport au couple férrocène/ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>) <sup>18</sup>. C'est ensuite dans un mélange acétonitrile / toluène à -10°C que la formation réversible de l'hexa-anion a été mise en évidence par voltampérométrie cyclique. Il en résulte que ces fullerènes sont des agents oxydant et peuvent, par exemple, catalyser l'oxydation de H<sub>2</sub>S en sulfure <sup>19</sup>. Les potentiels rédox du C<sub>60</sub> vont donc de -0.36V pour le mono-anion à -2,8V pour la sixième réduction. Les potentiels de réduction par rapport à ECS et Fc/Fc<sup>+</sup> sont résumés dans le tableau I.1.

	C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>60</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>60</sub> <sup>4-</sup>	C <sub>60</sub> <sup>5-</sup>	C <sub>60</sub> <sup>6-</sup>
E <sub>1/2</sub> par rapport à ECS <sup>a)</sup>	-0,36 V	-0,83 V	-1,42 V	-2,01 V	-2,60 V	-2,80 V
E <sub>1/2</sub> par rapport à Fc/Fc <sup>+b)</sup>	-0,98 V	-1,37 V	-1,87 V	-2,35 V	-2,85 V	-3,26 V

**Tableau I.1** Potentiels de réduction du C<sub>60</sub>. a) Dans le benzène avec 1.2 M (THA)-ClO<sub>4</sub> à 40°C avec un balayage de 0.1 V/s<sup>18</sup>, b) Dans un mélange toluène / acétonitrile à -10°C avec un balayage de 100 mV/s<sup>19</sup>.

De multiples mesures ont alors été faites sur ces anions. Il en ressort qu'ils sont plus solubles que le C<sub>60</sub> neutre. Ils sont, en effet, solubles dans les solvants polaires comme le THF ou la diméthylformamide (DMF), solvant dans lesquels le C<sub>60</sub> est insoluble. Les trois premières espèces réduites (C<sub>60</sub><sup>-</sup>, C<sub>60</sub><sup>2-</sup>, C<sub>60</sub><sup>3-</sup>) présentent une absorption caractéristique dans la région du proche infra-rouge<sup>20</sup> : respectivement 1075, 950 et 720 nm.

Si la réduction de la molécule de C<sub>60</sub> est très facile, il est par contre beaucoup plus difficile de lui ôter des électrons et seule une oxydation à un électron a pu être observé à un potentiel très positif de +1.26 V par rapport au couple Fc/Fc<sup>+</sup> dans le 1,1,2,2 tétrachloroéthane avec 0.1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub><sup>21</sup>.

### 3.3. Solubilité du C<sub>60</sub>

La solubilité du C<sub>60</sub> joue un rôle crucial dans les extractions ou les séparations par chromatographie et est un facteur particulièrement important dans le cadre des synthèses chimiques. Cette solubilité a été étudiée dans une grande variété de solvants organiques<sup>22-26</sup>.

Le tableau suivant donne quelques exemples de solubilité limite.

Solvants	Solubilité (mg/mL)	Solvants	Solubilité (mg/mL)
<b>Polaires</b>		<b>Aromatiques</b>	
Méthanol	0,000	Benzène	1,7
Acétone	0,001	Toluène	2,8
Acétonitrile	0,000	Xylènes	5,2
THF	0,000	Anisole	5,6
<b>Alcanes</b>		Benzonitrile	0,41
n-pentane	0,005	<b>Naphtalènes</b>	
n-hexane	0,043	1-méthylnaphtalène	33
n-decane	0,071	1-phénylnaphtalène	50
Cyclopentane	0,002	1-chloronaphtalène	51
Cyclohexane	0,036	Disulfure de carbone	7,9

**Tableau II.2.** Solubilité du C<sub>60</sub> dans différents types de solvants.

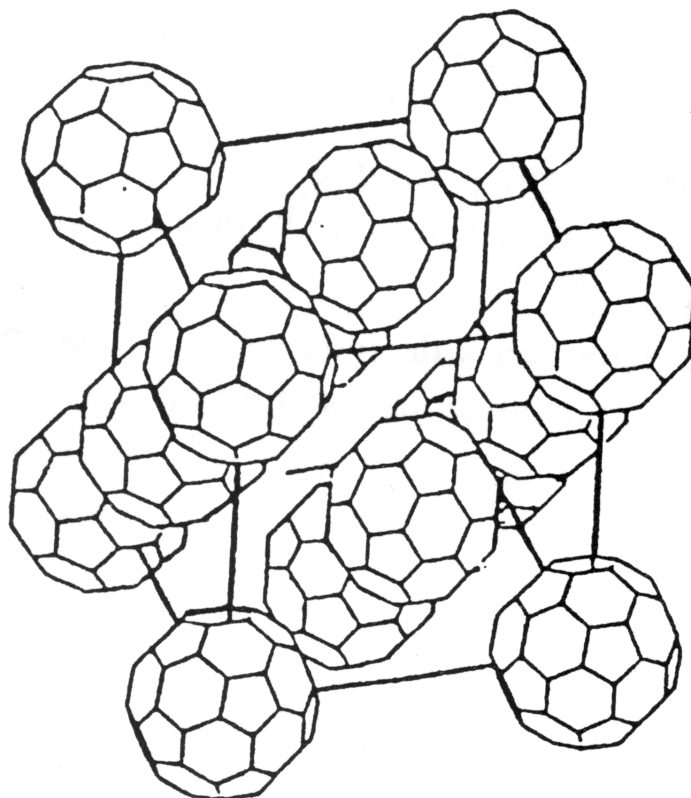
Dans les solvants polaires tels que l'acétone, le THF ou le méthanol, le C<sub>60</sub> est essentiellement insoluble. Il est modérément soluble dans les alcanes et sa solubilité augmente avec le nombre d'atome de carbone. Dans les solvants aromatiques et le disulfure de carbone, une solubilité moyennement bonne est observée. Celle-ci augmente si les solvants aromatiques sont substitués par des groupements donneurs d'électrons (méthyl-, méthoxy-) et diminue si les groupements sont attracteurs d'électrons (nitro-, nitrile). Il faut aussi noter que pour les naphtalènes substitués par un méthyle, un chlore ou un phényle, la solubilité du C<sub>60</sub> est multipliée par un facteur 6 par rapport au CS<sub>2</sub>. Cependant, si on donne l'expression de la solubilité en unité de fraction molaire, le C<sub>60</sub> ne s'avère pas très soluble, même dans les meilleurs solvants.

Après les premiers travaux de Ruoff, d'autres études plus récentes ont été menées. Certains étudient la solubilité en fonction de la température et d'autres en fonction de l'énergie de solvation<sup>27,28</sup>.

#### 4. Le C<sub>60</sub> dans le solide

A partir de poudre de C<sub>60</sub> purifiée, il est possible de faire croître des monocristaux par sublimation. A température ambiante, l'analyse des clichés RX de cristaux de C<sub>60</sub> montre qu'il cristallise selon une structure cubique face centrée (CFC) du groupe de symétrie Fm $\bar{3}$ m<sup>29</sup> (voir figure I.3). Le paramètre de maille de la structure est de 14,2Å. A l'intérieur du cristal, la

distance entre plus proches voisins est de 10.01Å et le diamètre du C<sub>60</sub> est de 7.1Å<sup>29</sup>. La masse volumique du fullerène cristallisé est de 1.67 g/cm<sup>3</sup> ; ce qui est inférieur à celle du graphite (2.3 g/cm<sup>3</sup>). Il a été montré par RMN <sup>13</sup>C que, dans le réseau cristallin, l'orientation des molécules de C<sub>60</sub> présente un désordre statistique. C'est pourquoi, le C<sub>60</sub> se range parmi les cristaux plastiques (comme l'adamantane)<sup>30</sup>.



**Figure I.3** Maille élémentaire d'un cristal de C<sub>60</sub>.

Le diagramme des bandes de valence et de conduction construit à partir des orbitales  $h_u$  et  $t_{1u}$  montre que le C<sub>60</sub> cristallisé est un semi-conducteur à bande étroite (~0.4eV). La largeur de la bande interdite vaut 1.5eV. Le tableau I.3 rassemble les données importantes de la molécule de C<sub>60</sub> et du C<sub>60</sub> solide.

Propriétés	Valeurs
Longueur des liaisons 6-6	1,44 Å
Longueur des liaisons 6-5	1,39 Å
Diamètre de la molécule	7,1 Å
Energie de cohésion par atome	7,4 eV
Paramètre de maille du réseau cristallin CFC	14,2 Å à 300K
Distance entre plus proche voisin	10,01 Å
Masse volumique	1,67 g/cm <sup>3</sup>
Module de compression	18 Gpa
Constante diélectrique statique	4,4
Largeur de la bande interdite	1,5 eV
Affinité électronique	2,65 eV
Potentiel d'ionisation	7,61 eV
Résistivité électrique	~ 10 <sup>14</sup> Ω.cm à 300K

**Tableau I.3** Récapitulatif des données importantes de la molécule de C<sub>60</sub> et du C<sub>60</sub> solide.

Les applications du C<sub>60</sub> sont nombreuses. Ces propriétés accepteur d'électrons sont utilisées notamment dans le domaine des transistors à effet de champs <sup>31</sup> (mobilité des porteurs de charges : 0.3 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) ou des cellules photovoltaïques. Dans ces dernières, il est souvent associé à un polymère conducteur (i.e. PPV) <sup>32</sup>. On peut distinguer deux types d'architectures dans les cellules photovoltaïques : les dispositifs impliquant une hétérojonction linéaire (bicouche donneur/accepteur) et les architectures du type « bulk hétérojonction » (réseau interpénétré donneur/accepteur). La grande différence entre ces deux types d'architecture est la surface d'interaction entre le donneur et l'accepteur. Dans un dispositif impliquant une hétérojonction linéaire, les interactions ne se font qu'à l'interface entre les deux domaines de la bicouche alors que dans un dispositif de type « bulk hétérojonction », les interactions ont lieu dans tout le volume de la couche. C'est pourquoi cette dernière approche est la plus intéressante. Les résultats de ce type de dispositif avec un mélange PPV/C<sub>60</sub> montre une efficacité de conversion de 3%. Cependant, on peut espérer améliorer les performances de tels dispositifs notamment en optimisant la séparation de phase des constituants donneurs et accepteurs afin de mieux contrôler l'interface entre les deux phases et de former des « chemins préférentiels » pour le transport des charges (électrons et

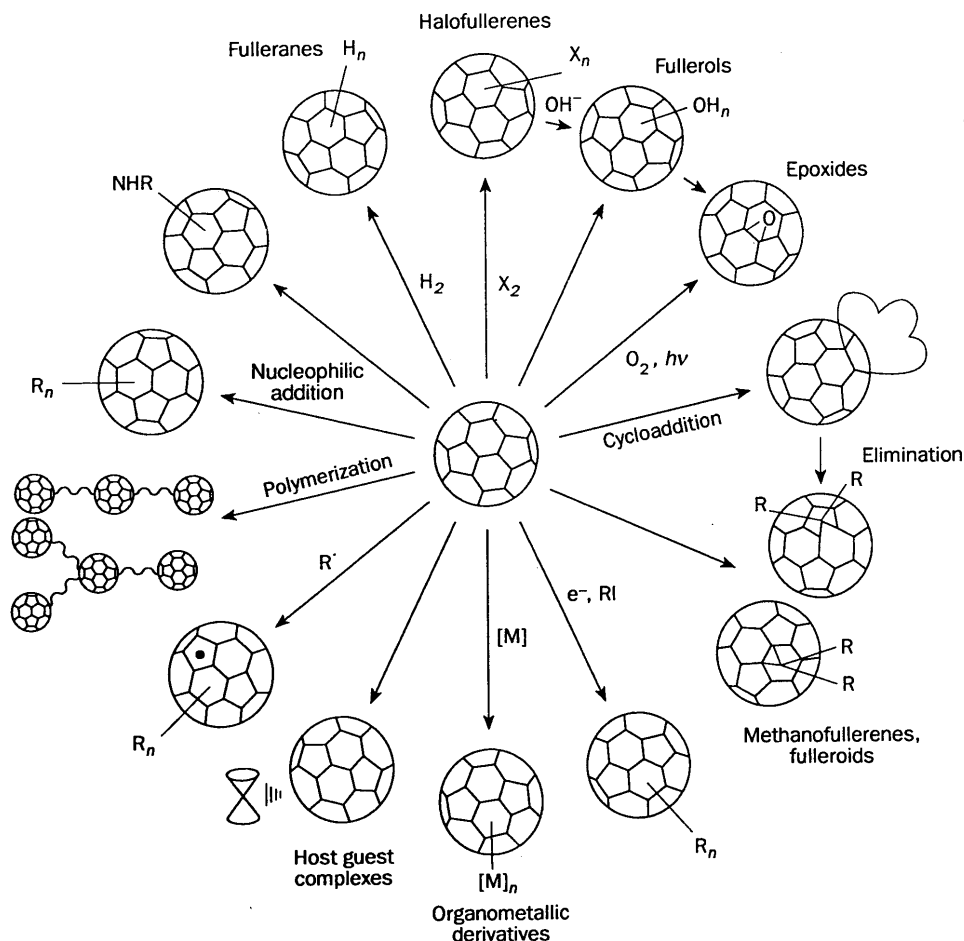


trous) vers les électrodes<sup>33</sup>. Dans cette optique, une structure gyroïde permettant le transport continu de charges dans les réseaux de canaux tridimensionnels infinis pour les deux types de porteurs de charges serait la structure « idéale ».

## 5. Réactivité chimique du C<sub>60</sub>

L'accès à des quantités macroscopiques de fullerènes<sup>6</sup> a permis aux scientifiques d'ouvrir et de développer une nouvelle chimie<sup>3,4,34-36</sup> basée sur ces molécules de carbone sphériques et polyfonctionnelles. De tous les fullerènes, c'est la molécule de C<sub>60</sub> qui a retenu le plus l'attention des chercheurs. Sa forme sphérique peut être considérée comme un analogue tridimensionnel du benzène. Cependant, son comportement n'est pas identique aux composés aromatiques « classiques ». En effet, le C<sub>60</sub> ne contient pas d'atomes d'hydrogène et donc les réactions de substitutions classiques des aromatiques ne sont pas envisageables. Cette considération ne nous laisse que trois types principaux de transformations chimiques : i) les réactions de transfert d'électrons qui permettent la formation de sels de fullerènes ; ii) les réactions d'addition et de cycloaddition et iii) les réactions radicalaires.

Ces dernières étant difficiles à contrôler, la chimie des fullerènes se concentre essentiellement sur les réactions d'addition et les formations de sels. La chimie du C<sub>60</sub> a fait récemment l'objet de nombreux articles de revues<sup>37-47</sup>. Ici, nous ne donnerons qu'un bref aperçu des différentes réactions réalisées sur le C<sub>60</sub>.



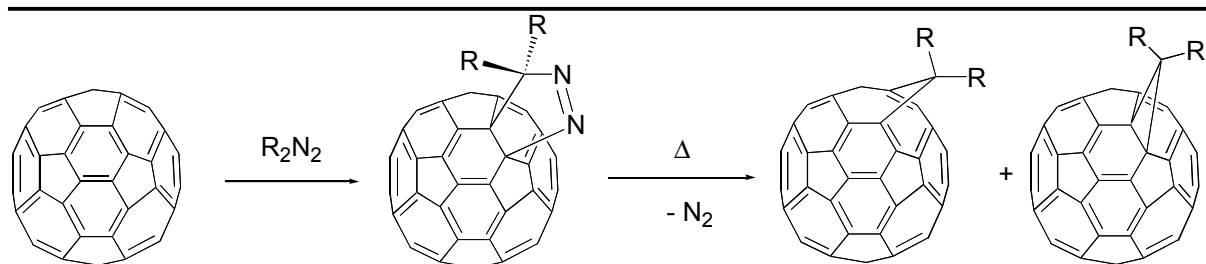
**Figure I.4** Schéma récapitulatif des principales réactions sur la molécule de C<sub>60</sub><sup>38</sup>.

### 5.1. Cycloaddition

De même que les oléfines, le C<sub>60</sub> permet de réaliser une grande variété de cycloadditions<sup>48-52</sup>. Dans le cas des cycloadditions, c'est principalement les doubles liaisons 6-6 du C<sub>60</sub> qui agissent comme des diènes ou diénophiles<sup>40,45</sup>.

En effet, l'addition sur la liaison 6-5 est défavorable<sup>53</sup>. Cependant, certaines additions se font sur cette liaison comme par exemple les additions 1,3 dipolaires de diazoalkane et azide d'alkyl<sup>51,52</sup>. Parmi les plus importantes réactions de cycloaddition sur la liaison 6-6, il y a les cycloadditions [4+2] comme les réactions de type Diels-Alder<sup>54,55</sup> où le C<sub>60</sub> réagit comme un diénophile et qui sont réversibles, et les cycloadditions [3+2] avec des dipôles 1,3<sup>56</sup>.

Dans la plupart des cas, les cycloadduits de C<sub>60</sub> possèdent une stabilité remarquable. Ce type d'addition a surtout été utilisé pour synthétiser des monoadduits. Un autre avantage de ces synthèses est que l'on peut très facilement introduire des groupements fonctionnels.



**Figure I.5** Synthèse de méthanofullerènes.

## 5.2. Additions de radicaux

Le C<sub>60</sub> semble être une « éponge à radicaux ». Il peut additionner jusqu'à 11 groupements phényles, 15 groupements benzyles et 34 groupements méthyles par l'intermédiaire de réactions radicalaires. L'addition de radicaux est très rapide mais très difficilement contrôlable. Elle conduit généralement à des composés de C<sub>60</sub> pluri-fonctionnels plus ou moins bien définis.

Les radicaux se greffent préférentiellement en position 1,2 ou 1,4 et peuvent former des adduits dia ou para-magnétiques<sup>57-59</sup>.

## 5.3. Additions nucléophiles

Du fait de sa déficience en électrons, le C<sub>60</sub> réagit très facilement avec les nucléophiles neutres ou chargés.

L'addition d'amines a ainsi été étudiée<sup>60,61</sup>. Ces études ont montré qu'un maximum de 12 amines peut être additionné sur le C<sub>60</sub> mais le composé majoritaire est l'hexa-adduit<sup>62</sup>.

L'addition de *t*-butyllithium (*t*-BuLi) a aussi été décrite par Hirsch<sup>63</sup> ou Fagan<sup>64</sup>. Aucun adduct de fonctionnalité supérieure à 6 n'a été observé.

Le nombre d'additions nucléophiles peut être contrôlé par la stœchiométrie des réactifs ou même par la taille des adduits. De plus, il faut tenir compte du fait que la nucléophilie diminue avec le nombre de greffons. La synthèse d'hexa-adduits par addition nucléophile est plus difficile que pour des adduits de degré inférieur à 6<sup>65</sup>.

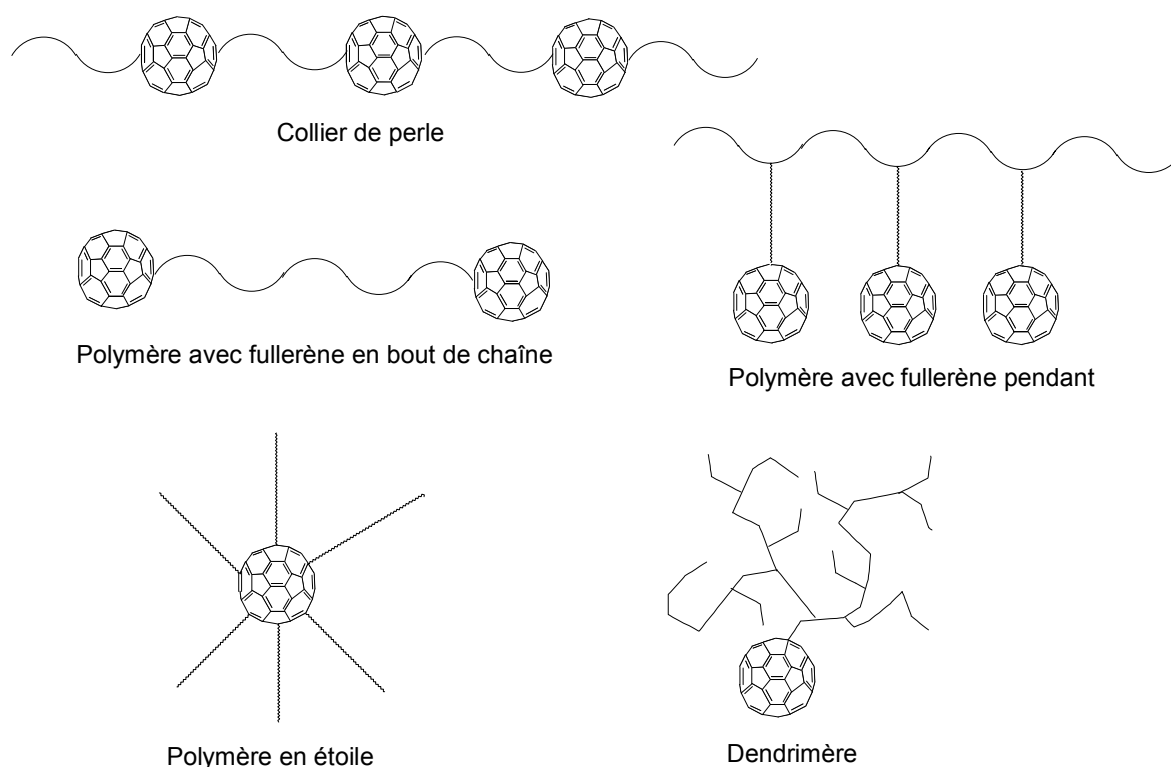
## 5.4. Autres réactions sur le C<sub>60</sub>

La déficience en électrons du fullerène a aussi été utilisée lors de la formation de complexes de métaux de transition. Des réactions d'hydroméallation<sup>66</sup> ou de formation de complexes  $\eta^2$ <sup>67,68</sup> peuvent ainsi être effectuées sur le C<sub>60</sub>.

D'autres réactions sont possibles sur le C<sub>60</sub> comme les osmylations<sup>69</sup>, les époxydations<sup>70</sup>, les hydrogénations<sup>71</sup>, les halogénations<sup>72</sup> ou même l'addition d'acide de Lewis<sup>73</sup>. Dans ces cas, le C<sub>60</sub> agit comme une espèce donneuse d'électrons.

## 6. Incorporation du C<sub>60</sub> dans les polymères

Rapidement les polyméristes se sont intéressés au C<sub>60</sub> en essayant d'incorporer le fullerène dans les polymères. Ces dérivés macromoléculaires de fullerènes permettaient de combiner les propriétés uniques du C<sub>60</sub> avec celles spécifiques des polymères (facilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques). De telles macromolécules ont permis de fabriquer des matériaux polymères ayant des propriétés intéressantes notamment au niveau électronique, magnétique, mécanique, catalytique ou optique. Généralement, l'incorporation du C<sub>60</sub> dans les polymères permet de dégager 4 grandes familles de structures qui dépendent de l'arrangement spatial des macromolécules<sup>74</sup>. Il y a tout d'abord i) les colliers de perles où le C<sub>60</sub> fait partie du squelette du polymère en étant incorporé dans la chaîne ; ii) les polymères portant des fullerènes pendants, c'est-à-dire où le C<sub>60</sub> est attaché au squelette du polymère par l'intermédiaire d'une chaîne pendante ; puis iii) les polymères portant un fullerène en bout de chaîne ; et enfin iv) les dendrimères ou les polymères en étoiles à cœur C<sub>60</sub> (voir figure I.6).



**Figure I.6** Schéma montrant les différentes architectures macromoléculaires contenant des fullerènes.

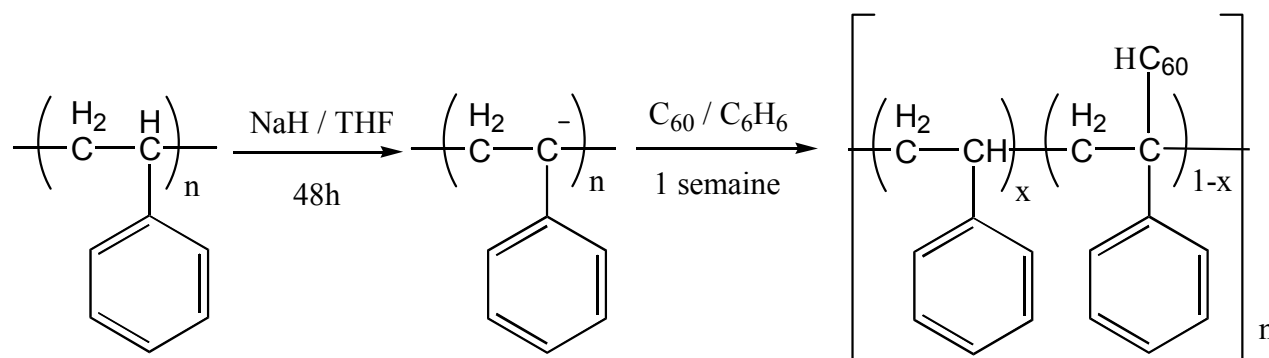
Maintenant que nous avons vu les différentes architectures, nous allons revenir sur les réactions les plus importantes qui permettent d'attacher de manière covalente le C<sub>60</sub> à des polymères. Nous allons discuter successivement l'addition de carbanions, l'addition de radicaux, la cycloaddition et l'hydroamination<sup>75</sup>.

### 6.1. Addition de carbanions sur le C<sub>60</sub>

Il existe deux grandes stratégies de synthèse pour additionner des polymères sur le C<sub>60</sub> par voie anionique. Soit les carbanions sont situés le long de la chaîne polymère, soit ils sont portés par leur extrémité.

#### 6.1.1. Carbanions le long de la chaîne

Cette méthode consiste à utiliser un polymère linéaire synthétisé préalablement et de lui arracher des protons pour générer des carbanions. C'est par exemple le cas de la réaction du PS avec l'hydruure de sodium (NaH) dans le THF. Ceci permet de créer des carbanions en α du phényle répartis tout le long de la chaîne polymère. Le polymère « vivant » est ensuite additionné à une solution de C<sub>60</sub> dans le benzène tel que schématisé ici :



**Figure I.7** Réaction d'addition de carbanions le long de chaînes de polystyrène sur le C<sub>60</sub>.

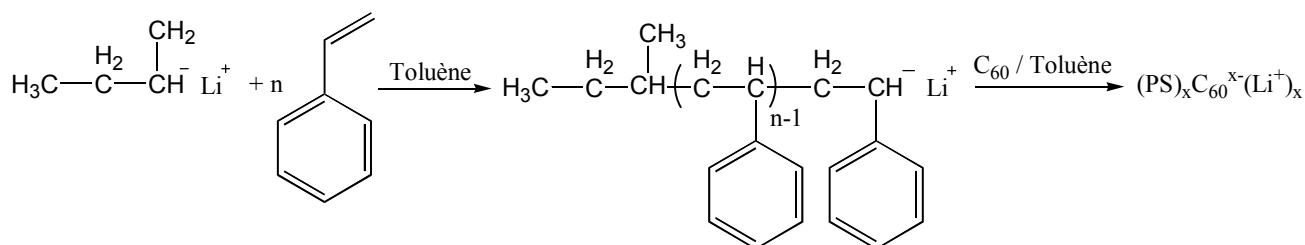
Ce fut Chen qui fut le premier à explorer une telle voie de synthèse. Ceci lui a permis de synthétiser une grande variété de macromolécules où le C<sub>60</sub> est greffé sur des polymères comme le polystyrène<sup>76</sup>, le poly(p-bromostyrène)<sup>77</sup>, le poly(N-vinylcarbazole)<sup>78</sup>, le poly(p-méthylstyrène)<sup>79</sup> et le poly(p-chlorométhylstyrène)<sup>80</sup>.

Bien que cette méthode permette de lier le C<sub>60</sub> à la chaîne polymère de manière covalente et d'incorporer jusqu'à 10% (en poids) de C<sub>60</sub>, elle ne permet pas de synthétiser des architectures bien définies. En effet, il est difficile de contrôler d'une part le nombre de

carbanions générés le long de la chaîne et d'autre part le nombre de greffons sur le C<sub>60</sub>, ce qui conduit à former des architectures très branchées.

### 6.1.2. Carbanions portés en bout de chaîne

Cette méthode consiste à synthétiser un polymère vivant et de l'ajouter sur le C<sub>60</sub>. Elle a été employée pour la première fois en 1992 par Samulski<sup>81</sup>. Il a préparé un polystyrène vivant par voie anionique avant de le faire réagir avec le C<sub>60</sub> en solution dans le toluène. Il a ainsi pu synthétiser des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>x</sub> avec un nombre de chaînes polymères greffées supposé aller de 1 à 10 en fonction du rapport initial entre le nombre de carbanions et le C<sub>60</sub>. Cependant, un mélange de plusieurs adduits a été obtenu et ceci quel que soit le rapport des réactifs.



**Figure I.8** Réaction d'addition de carbanions terminaux portés par des chaînes polymère « vivantes » sur le C<sub>60</sub> selon Samulski<sup>81</sup>.

Cherchant à favoriser la préparation du mono-adduit afin de perturber au minimum les propriétés électroniques du C<sub>60</sub>, la même équipe de chercheurs a ajouté 50% de THF dans la solution de carbanions<sup>82</sup>. A basse température (-78°C) et en milieu hétérogène (le C<sub>60</sub> n'étant pas soluble dans le THF), un mélange de mono- et de di-adduit est obtenu. Le mono-adduit est présent en quantité plus importante. Dans toute cette étude, les auteurs ne tiennent pas compte du transfert électronique du carbanion au C<sub>60</sub> qui devient prédominant dès que la polarité du solvant augmente. Les produits de synthèse sont donc assez mal définis.

En 1996, Wang et al.<sup>83</sup> se sont inspirés de cette méthode pour déterminer le nombre exact de chaînes pouvant se greffer sur le C<sub>60</sub>, dans le cyclohexane. Malgré un nombre de carbanions de 4 à 8 par C<sub>60</sub>, ils ne sont parvenus qu'à greffer deux chaînes polymères et concluent donc que, suite à un encombrement stérique fort, un maximum de deux chaînes par C<sub>60</sub> ne peut être dépassé. Ces observations, en contradiction avec ceux de Samulski, semblent résulter de conditions de puretés insuffisantes pour ces réactions anioniques.

Zgonnick et ses collaborateurs ont aussi travaillé sur les réactions entre polymères vivants et C<sub>60</sub>. Dans l'une de leurs études <sup>84</sup>, ils ont comparé deux méthodes d'addition. La première consistait à ajouter le C<sub>60</sub> en solution dans le toluène dans une solution de carbanions polystyryle avec un rapport PS<sup>-</sup>/C<sub>60</sub> = 3. Le produit de réaction est un mélange où coexistent trois composés attribués aux mono-, di- et hexa-adduits. Pour la deuxième méthode, il s'agissait de mettre en solution le C<sub>60</sub> dans le toluène et d'y ajouter la solution de polystyryle. Les rapports PS<sup>-</sup>/C<sub>60</sub> sont alors de 0.25, 0.75 et 1.5. Dans tous les cas, ils retrouvent du C<sub>60</sub> non réagi en fin de manipulation. Dans le cas d'un rapport de 0.25, le mono-adduit est favorisé. Par contre, pour les deux autres rapports, ces auteurs prétendent avoir obtenu un mélange de tetra-, d'hexa- et d'octa-adduits. Cependant, les résultats sont discutables. En effet, l'analyse SEC n'a pas été couplée à un détecteur UV ; ce qui aurait pu être utile afin de vérifier que le pic de même masse que le polymère de départ contient effectivement du C<sub>60</sub>. De plus, aucune mesure de diffusion de la lumière n'a été effectuée ; ce qui aurait permis la détermination exacte de la fonctionnalité des adduits.

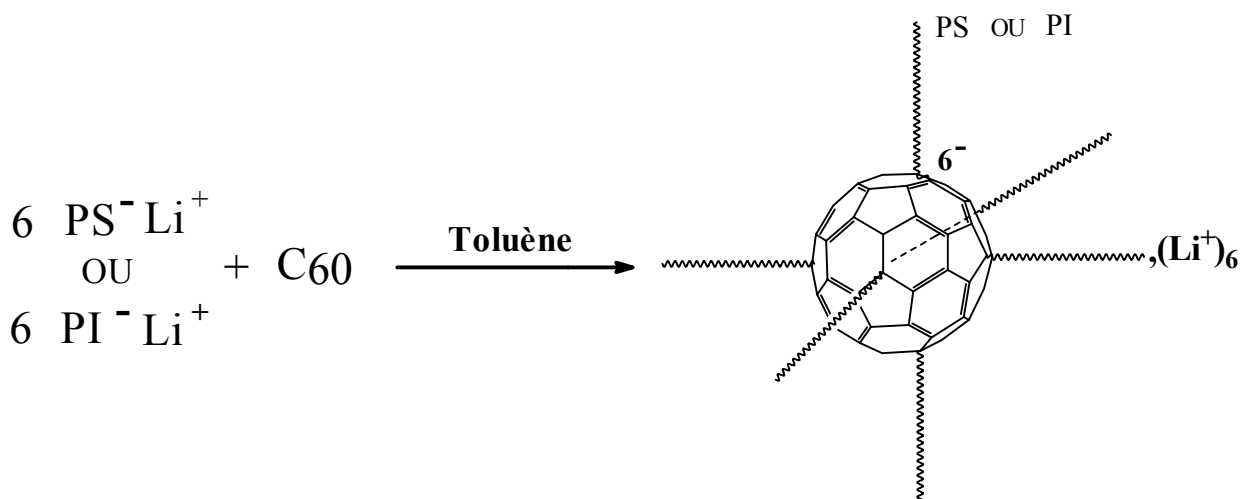
Dans une autre étude <sup>85</sup>, ces chercheurs ont fait réagir une solution du tétramère de l' $\alpha$ -méthylstyrène « vivant » dans le THF avec une solution de C<sub>60</sub> dans le toluène. La réaction conduit à deux fractions : l'une soluble dans le milieu réactionnel et l'autre insoluble attribuée à la formation d'un gel.

L'équipe de Chen a aussi essayé de greffer du poly( $\alpha$ -méthylstyrène) « vivant » sur le C<sub>60</sub> en utilisant l' $\alpha$ -méthylstyrène comme solvant du C<sub>60</sub> <sup>86</sup>. Entre 1 et 3 chaînes de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ont été greffées sur le fullerène. Ces mêmes chercheurs ont réussi à synthétiser des adduits de C<sub>60</sub> contenant du polyacrylonitrile (PAN) <sup>87</sup>. En effet, en ajoutant une solution de C<sub>60</sub> dans le benzène à des chaînes vivantes de PAN dans un mélange de succinonitrile et de THF, ils ont préparé des étoiles C<sub>60</sub>(PAN)<sub>x</sub> avec x non déterminé. Cependant, aucune structure n'a pu être déduite et seule la présence d'une liaison covalente entre le C<sub>60</sub> et le polymère a été démontrée.

Au milieu des années 90, l'équipe Mathis a beaucoup apporté à cette chimie de greffages de chaînes polymères sur le C<sub>60</sub>. Ils ont tout d'abord essayé de greffer un polymère conducteur dans le but d'allier les propriétés d'accepteur d'électrons du C<sub>60</sub> avec celles du polymère <sup>88</sup>. Le polymère choisi est le poly(phénylvinylsulfoxide) (PPVS) qui peut facilement être converti en polyacétylène (PA) par simple chauffage (60-80°C) sous vide. Après réaction dans le THF à 70°C, l'analyse SEC montre que le produit de la réaction est un mélange de mono-adduit et de chaînes PPVS qui n'ont pas réagi. De plus, lors de la transformation de

PPVS en PA, le produit devient insoluble dans le THF. Afin de contourner ce problème, un bloc polystyrène est ajouté pour former un copolymère à bloc PS-b-PPVS. Le résultat de ces réactions montre que 2 à 3 chaînes sont greffées sur le fullerène dépendant du degré de polymérisation du bloc PPVS.

Conscient que la polarité du milieu réactionnel joue un rôle dans le greffage de chaînes sur le C<sub>60</sub>, cette même équipe a repris les expériences faites par Samulski et al. en faisant la différence entre les réactions en milieu apolaire et polaire <sup>89</sup>. En milieu apolaire (toluène), des chaînes de PS « vivantes » sont additionnées à une solution de C<sub>60</sub>. Ils ont ainsi montré qu'en prenant un rapport de 6 à 10 chaînes « vivantes » par C<sub>60</sub>, ils obtenaient, en analyse SEC muni d'un détecteur réfractométrique et d'un détecteur UV à 320 nm où seul le C<sub>60</sub> absorbe, deux pics dont l'un correspondait à un produit ne contenant pas de C<sub>60</sub> et de masse égale à celle du PS initial, et le deuxième à un produit de masse molaire 4,3 fois plus élevée et contenant du C<sub>60</sub>. Grâce à un détecteur par diffusion de la lumière, Mathis et al. ont pu accéder à la masse réelle et déterminer le nombre exact de greffons. C'est un maximum de 6 chaînes de PS qui peut être greffées sur le C<sub>60</sub> même si la proportion PSLi/C<sub>60</sub> est très supérieure à 6. Des résultats identiques ont été obtenus avec des chaînes de PI greffées sur le fullerène. Ils ont aussi montré qu'il était possible, par un simple contrôle de la stœchiométrie, de préparer des étoiles de PS à cœur C<sub>60</sub> de fonctionnalité 3, 4 ou 5 ne contenant que très peu d'étoiles de fonctionnalité inférieure <sup>90</sup>. Des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> dont la masse molaire de la branche est comprise entre 1000 et 350000 g.mol<sup>-1</sup> ont été synthétisées et ont montré des propriétés intéressantes notamment des propriétés photophysiques <sup>91</sup> et d'optique non-linéaire <sup>92,93</sup>.



**Figure I.9** Synthèse d'une étoile à cœur fullerène comportant 6 branches polymère.

En milieu polaire (THF), la réaction devient plus complexe puisqu'il faut tenir compte d'une réaction de transfert électronique sur le fullerène. Il a été montré par l'équipe Mathis

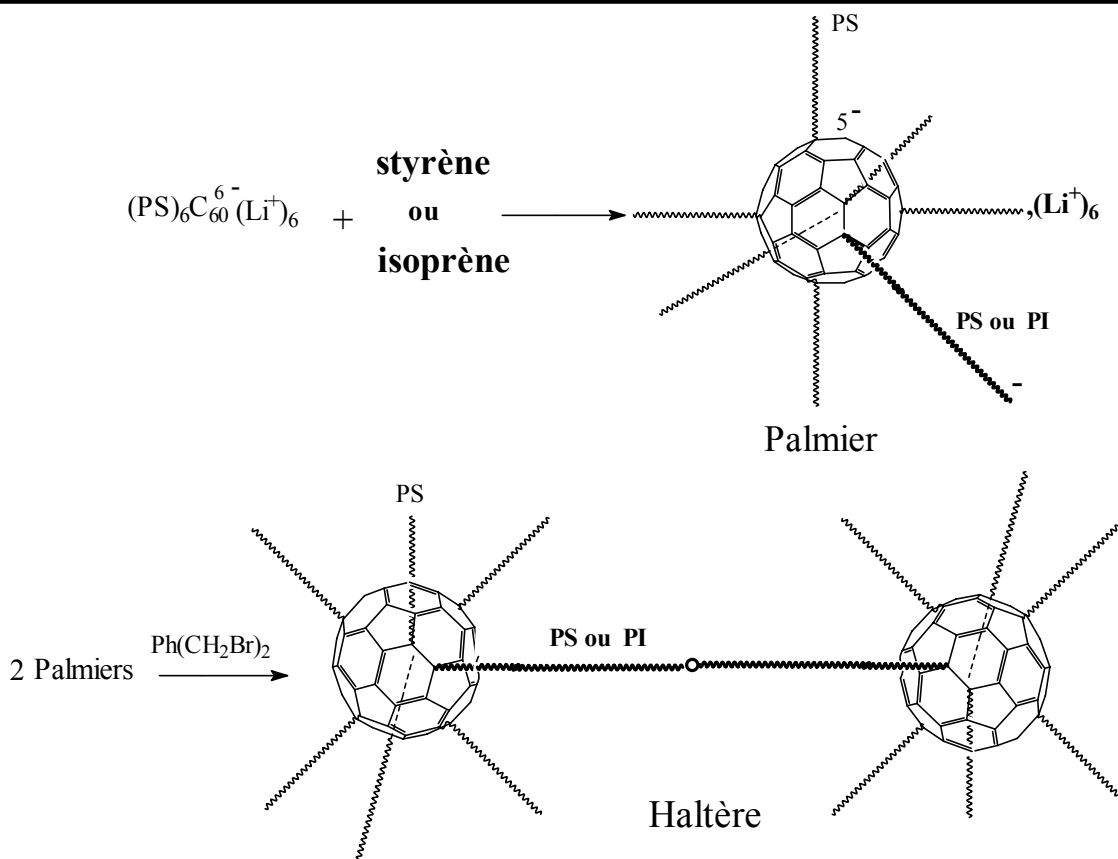


que deux électrons sont d'abord transféré au C<sub>60</sub> à partir du PS-K<sup>+</sup> pour former C<sub>60</sub><sup>2-</sup>(K<sup>+</sup>)<sub>2</sub> avant qu'il n'y ait addition du polymère « vivant » sur le dianion. Le transfert d'électron à partir de PS-K<sup>+</sup> génère des radicaux PS<sup>•</sup> qui se recombinent pour former un PS de masse double ne contenant pas de fullerène. Des étoiles à 4 branches de PS mais dont le cœur porte 6 charges négatives ont ainsi été synthétisées. Nous développerons ces études plus en détails dans le chapitre II.

Hadjichristidis et al. <sup>94</sup> ont utilisé les travaux effectués par l'équipe Mathis pour synthétiser des étoiles copolymère de type C<sub>60</sub>(PI-b-PS)<sub>6</sub>. Ils ont observé que ce type d'étoiles n'est pas stable et se dégrade, en perdant des branches, au bout de 2 mois à 4°C. Par contre, cette dégradation ne se produit pas lorsque l'étoile est conservée avec un excès de chaînes copolymères. Ce qui mène les auteurs à parler d'équilibre dynamique entre l'étoile copolymère et la chaîne parente. Ils semblent penser que c'est la double liaison du PI proche du C<sub>60</sub> qui est responsable de cette dégradation. En effet, l'expérience montre que les étoiles copolymère avec le bloc PS connecté au C<sub>60</sub> sont stables.

En 1997, Mathis et al. <sup>95</sup> ont montré qu'il était possible de réamorcer le MMA par un fullerène hexa(polystyrène) « vivant ». En effet, deux des six carbanions portés par le cœur C<sub>60</sub> de l'hexa-adduit sont assez réactif pour servir d'initiateur de polymérisation du MMA et ainsi synthétiser une hétéro-étoile de type (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub>(PMMA)<sub>2</sub>.

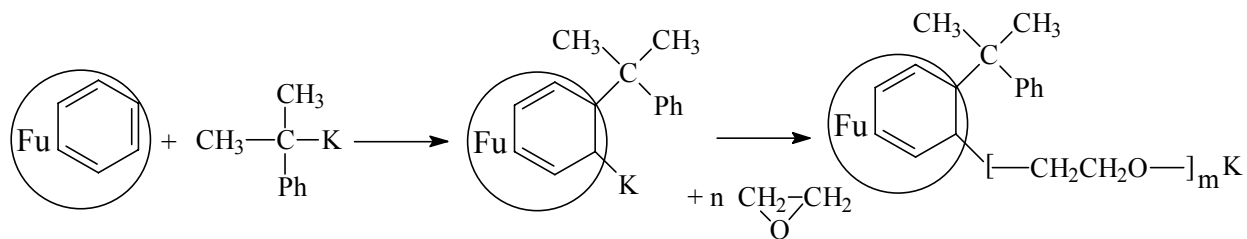
Deux ans plus tard <sup>96</sup>, ils ont montré que les carbanions portés par le cœur fullerène d'une étoile à six branches « vivante » n'étaient capable de réamorcer qu'une seule chaîne de polystyrène. C'est ainsi que des macromolécules en forme de « palmiers » ont pu être synthétisées, par voie anionique, en amorçant du styrène ou de l'isoprène par des fullerènes hexa(polystyrène). Ces « palmiers » de type (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub><sup>5-</sup>PS<sup>-</sup> ou (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub><sup>5-</sup>PI<sup>-</sup> ont aussi conduit à la formation de macromolécules en forme d'« haltères ». Sachant que le carbanion situé en bout de la chaîne formée est beaucoup plus réactif que ceux se trouvant sur la molécule de C<sub>60</sub>, il suffit, en effet, de désactiver ces « palmiers » par un agent de couplage difonctionnel (dibromo p-xylène) selon le schéma I.9.



**Figure I.10** Synthèse d'architectures en formes de palmiers et d'haltères.

Sachant que le C<sub>60</sub> présente une activité biologique <sup>97-100</sup>, les chercheurs ont tenté de greffer des polymères hydrosolubles et biocompatibles sur le fullerène par voie anionique.

C'est dans cette optique que Vinogradova et ses collaborateurs <sup>101</sup> ont essayé d'incorporer du C<sub>60</sub> dans le POE. Leur première approche consistant à synthétiser un POE difonctionnel métallé par du potassium dans le THF pour le faire réagir avec le C<sub>60</sub> n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, la partie soluble dans l'eau du produit de la réaction était essentiellement constituée de POE non réagi tandis que la partie insoluble résultait de la formation d'une structure en réseau de POE contenant du C<sub>60</sub>. Leur deuxième approche consistait à utiliser un POE monofonctionnel mais l'analyse SEC montre l'apparition d'un pic de masse molaire plus faible que le POE de départ. Ils en concluent que la conformation de la chaîne de POE a changé à cause des interactions entre le système  $\pi$  du C<sub>60</sub> et les électrons des atomes d'oxygènes des chaînes. Ces chercheurs ont eut l'idée d'une troisième approche qui consistait à amorcer l'oxyde d'éthylène par des molécules de fullerènes greffées et réduites par du cumyl potassium (voir figure I.11). Ils sont ainsi parvenus à incorporer du C<sub>60</sub> dans du POE sans qu'aucune structure ne puisse être déterminée.



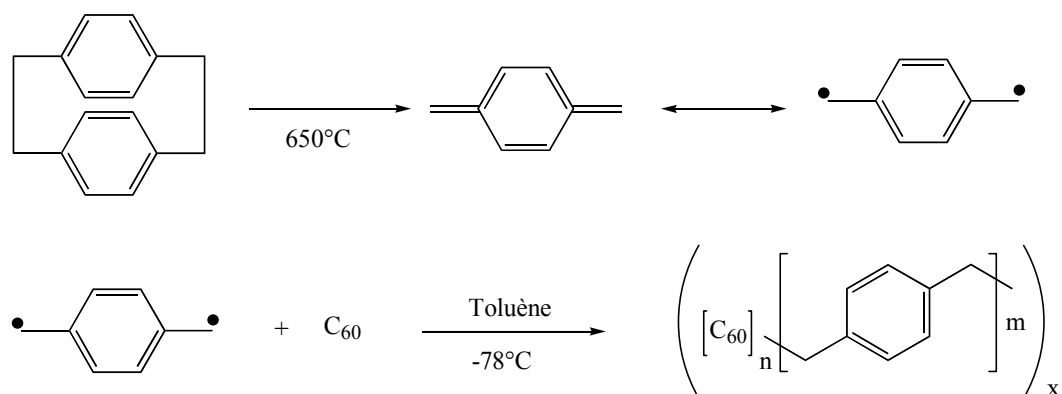
**Figure I.11** Synthèse de chaînes POE à partir de C<sub>60</sub> réduits greffés.

Durant la même année, Mathis et al. se sont intéressés à l'addition de chaînes POE sur la molécule de C<sub>60</sub><sup>102</sup>. La caractérisation du produit final par SEC indique la présence de produit dont la masse molaire est plus de 6 fois supérieure à la masse molaire du POE initial. Ce résultat, qui apparaît surprenant, est attribué à la formation d'agrégats. En effet, la réaction avec le même oxanion porté en bout d'une chaîne de PS (PSO<sup>-</sup>) ne génère que des mono- et di-adduits. De plus, cette étude, menée dans le THF, montre que des réactions de transfert d'électrons de l'oxanion vers le C<sub>60</sub> conduisent à la formation de C<sub>60</sub><sup>2-</sup>(K<sup>+</sup>)<sub>2</sub> et de radicaux. C'est probablement l'addition de ces derniers sur les fullerènes qui conduit aux adduits observés.

## 6.2. Réactions radicalaires sur le C<sub>60</sub>

### 6.2.1. Polymérisation radicalaire « classique »

Les premiers chercheurs à avoir incorporer du C<sub>60</sub> dans les polymères par voie radicalaire sont Asink et Loy<sup>103</sup>. Ils ont synthétisé du xylylène (espèce diradicalaire) par thermolyse du paracyclophane. Ce diradical est connu pour réagir sur lui-même et former le poly(p-xylylène). Ils l'ont ensuite fait réagir avec le C<sub>60</sub> en solution dans le toluène à 78°C. Les analyses RMN et IR montrent que le C<sub>60</sub> est lié de façon covalente au polymère. Les auteurs en concluent donc qu'ils ont synthétisé un copolymère. Ce copolymère est instable à l'air et vraisemblablement réticulé car insoluble.



**Figure I.12** Formation d'un copolymère C<sub>60</sub>-polymère par réaction radicalaire.

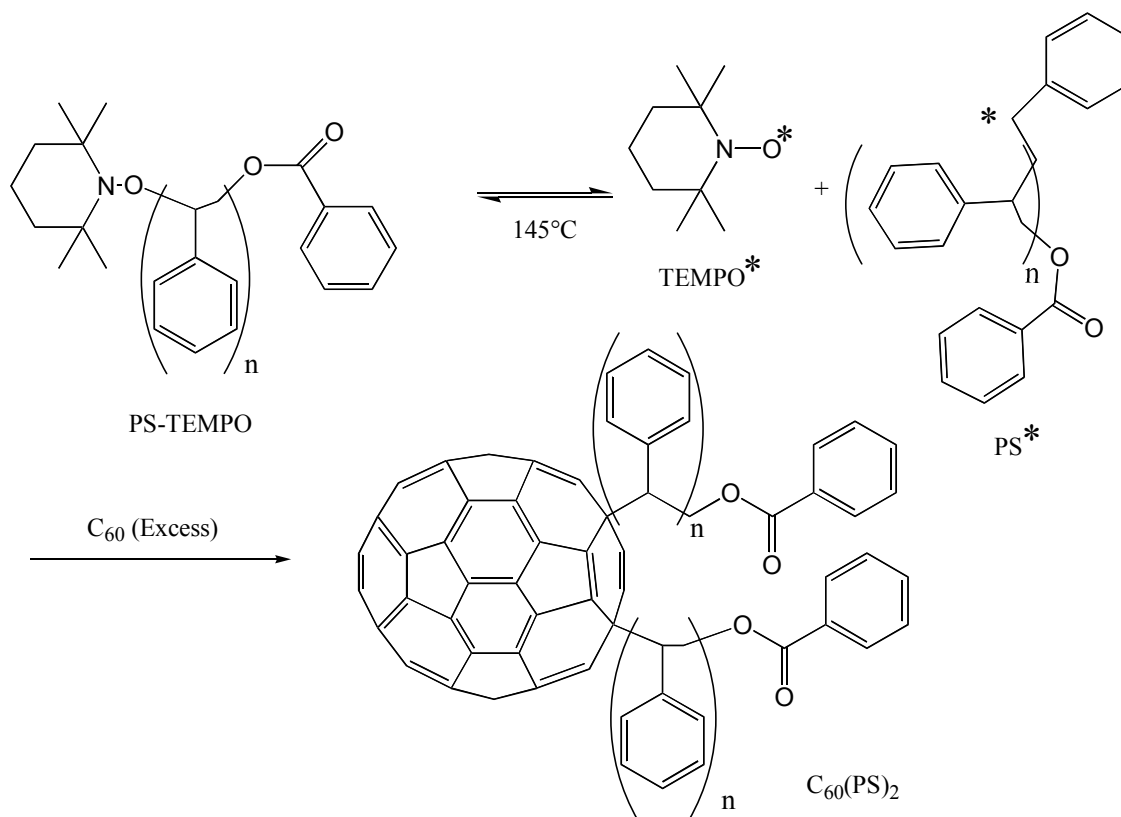
La voie radicalaire se révèle être une méthode facile à mettre en œuvre pour l'incorporation de C<sub>60</sub> dans les polymères. Ceci résulte des bonnes propriétés acceptrices de radicaux du C<sub>60</sub>.

De nombreuses équipes de chercheurs se sont lancées dans cette voie. Ils ont essentiellement utilisé les monomères styrène<sup>104-107</sup> et MMA<sup>108-112</sup>. La méthode généralement utilisée consiste à mélanger le monomère, le C<sub>60</sub>, un amorceur radicalaire comme par exemple le peroxyde de benzoyle ou l'AIBN, éventuellement un solvant puis de déclencher la réaction par simple chauffage. Compte tenu du nombre élevé de mécanismes élémentaires qui peuvent intervenir dans cette réaction, le mécanisme exact et la structure des produits obtenus ont fait l'objet de nombreuses discussions. Cependant quelques conclusions générales ont pu être dégagées : le composé final est soluble dans tous les solvants du polymère et contient du C<sub>60</sub> fixé de façon covalente au polymère mais sa structure est très mal définie et il possède un indice de polymolécularité très large. Le rôle du C<sub>60</sub> sur le rendement de polymérisation a aussi été discuté. Il en ressort que le C<sub>60</sub> est un inhibiteur ou un retardateur de polymérisation car, en présence de C<sub>60</sub>, la vitesse de polymérisation et les rendements sont diminués.

### 6.2.2. Polymérisation radicalaire « vivante »

Dans le but d'obtenir un meilleur contrôle dans la polymérisation des polymères, la polymérisation radicalaire « vivante » se révèle être une méthode plus adaptée. Les chercheurs ont donc profité de cette nouvelle méthode de synthèse dans le but d'incorporer du C<sub>60</sub> dans des polymères mieux définis. Les premiers à utiliser cette méthode ont été l'équipe de Wang, en 1996<sup>113</sup>. Ils ont fait réagir du PS ( $M_w=12000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $I_p=1,16$ ), terminé par un groupe labile comme le 4-hydroxy 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (TEMPO), avec le

C<sub>60</sub> en solution dans le toluène. Les analyses SEC montrent qu'un mono-adduit C<sub>60</sub>-PS a été synthétisé. Peu de temps après, Fukuda et al. ont tenté la même réaction en changeant le groupe labile et en prenant le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (TEMPO)<sup>114</sup>. Cette réaction conduite dans l'o-dichlorobenzène à 145°C permet de synthétiser des dérivés de C<sub>60</sub> disubstitués bien définis (voir figure I.13). En effet, le rendement de la réaction donne entre 60 et 80% de 1,4-dipoly-styryldihydro[C<sub>60</sub>]fullerène.



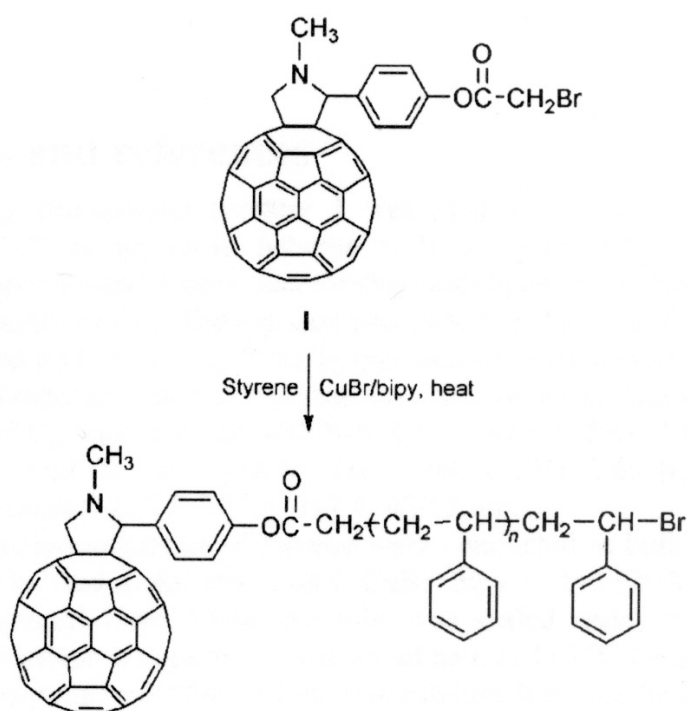
**Figure I.13** Synthèse d'un 1,4-dipolystyryldihydro[C<sub>60</sub>]fullerène par réaction radicalaire « vivante » à partir d'un radical nitroxyde.

Cette même équipe a mis en œuvre cette méthode pour synthétiser des di-adduits de C<sub>60</sub> avec le poly(p-vinylphénol) (PVP) et un copolymère PS-PVP. En étudiant la solubilité de ces composés, ils ont mis en évidence la formation de micelles stables dans le THF avec un nombre d'association compris entre 6 et 20<sup>115</sup>.

En 2001, Ford et ses collaborateurs<sup>116</sup> se sont inspirés des expériences de Fukuda. Ils ont préparé du PS « vivant » avec un groupe TEMPO en bout de chaîne et l'on fait réagir avec le C<sub>60</sub> dans des proportions 1:1 et 4:1 dans le 1,2-dichlorobenzène. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de molécules de TEMPO greffé sur le fullerène, confirmant les résultats de l'équipe de Fukuda. Les analyses SEC démontrent que le résultat de la réaction est un mélange de

produits ayant 1, 2 et quelque fois 3 fois la masse du polymère de départ. Ceux-ci correspondent respectivement à des chaînes PS n'ayant pas réagi (produit majoritaire) mélangé à un peu de mono-adduit, à du di-adduit et à un composé possédant probablement une liaison fullerène-fullerène car il contient plus d'une unité C<sub>60</sub> par macromolécule.

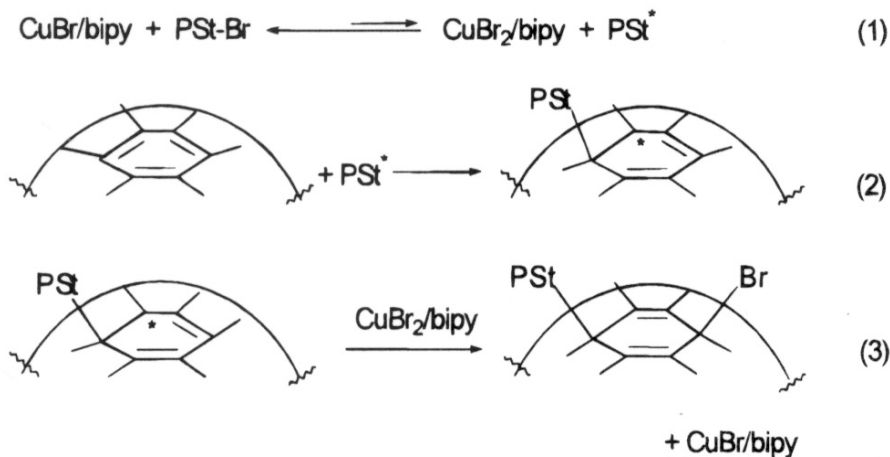
En 2000, des chercheurs chinois <sup>117</sup> ont utilisé une autre méthode de polymérisation radicalaire « vivante » pour synthétiser des mono-adduits de C<sub>60</sub> qu'ils ont appelé macromolécules de C<sub>60</sub> de type marteau. Pour cela, ils ont d'abord greffé sur le C<sub>60</sub>, par cycloaddition de type « Prato » <sup>118</sup>, un amino-acide portant un groupe terminal capable d'amorcer la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) <sup>119</sup>. Puis ils ont amorcé la polymérisation par ATRP du monomère afin de préparer des macromolécules « marteaux » de polystyrène avec une polymolécularité de l'ordre de 1,13 à 1,37 (voir figure I.14).



**Figure I.14** Synthèse de macromolécules types « marteaux ».

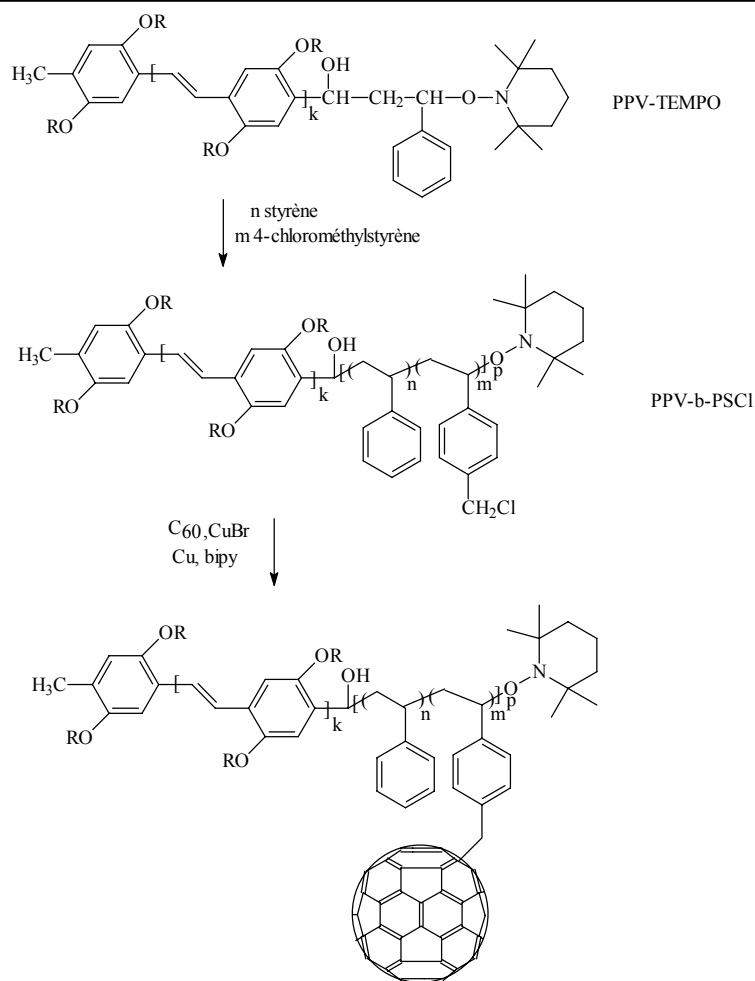
Cependant, la réaction est arrêtée à un taux de conversion assez faible (<5%). Les auteurs expliquent qu'au-delà, la réaction n'est plus contrôlée car les chaînes de PS en croissance peuvent s'additionner sur le C<sub>60</sub> provoquant une augmentation de la polymolécularité. Cette même équipe <sup>120</sup> fait réagir, dans le chlorobenzène, le C<sub>60</sub> avec des chaînes de PS et de PMMA de faibles masses molaires terminées par un atome de brome, préparées par ATRP. Les auteurs concluent que les produits obtenus sont des mono-adduits de C<sub>60</sub> de polymolécularité inférieure à 1,4 et affirment que le mécanisme est celui représenté sur la figure I.15. Cette conclusion est cependant critiquable car ils attribuent l'augmentation de

1000 g.mol<sup>-1</sup>, qu'ils détectent sur le produit final par rapport à la chaîne de polymère initiale, à la présence de C<sub>60</sub>. Or, il est bien connu que la taille apparente d'une molécule de C<sub>60</sub> en SEC est inférieure à celle d'un monomère styrène<sup>121</sup>. Une analyse plus correcte des résultats présentés montre qu'ils ont, en fait, obtenu essentiellement des di-adduits.



**Figure I.15** Réaction d'addition de chaînes PS-Br sur le C<sub>60</sub> par ATRA.

L'équipe de Hadziioannou<sup>122</sup> a profité de l'avancée de ces deux méthodes radicalaires contrôlées pour synthétiser un copolymère à bloc possédant un caractère donneur-accepteur. Pour cela, ils ont utilisé le poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phénylènevinylène) comme macroinitiateur de polymérisation radicalaire contrôlée par le contre radical nitroxyde TEMPO. Puis, par ATRA, ils ont fonctionnalisé le fullerène avec ce copolymère à bloc comme l'indique le schéma suivant :



**Figure I.16** Synthèse d'un nouveau copolymère donneur-accepteur.

Cependant, lorsque le rapport chlorométhylstyryène sur styrène est augmenté dans le but de préparer un copolymère plus riche en C<sub>60</sub>, cette équipe obtient des produits moins solubles, ce qui est dû à la formation d'un réseau. La formation d'un tel réseau implique également que l'addition sur le fullerène ne se limite pas à une monoaddition.

Un an plus tard, l'équipe Mathis<sup>123</sup> démontra que, par ATRA, les chaînes de PS-Br s'additionnaient par paires sur le C<sub>60</sub> conduisant à des di- et tétra-adduits. Dans un article plus récent<sup>124</sup>, ils ont établi le mécanisme réactionnel et discuté les conditions de synthèse des di-adduits (C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub>) et des étoiles à cœur C<sub>60</sub> portant 4 chaînes PS (C<sub>60</sub>(PS)<sub>4</sub>). Cette étude sera présentée plus en détails dans le chapitre II.

Possédant les deux techniques de synthèse que sont la polymérisation anionique et radicalaire contrôlée, cette même équipe a eut l'idée de combiner les deux méthodes dans le but de réaliser des hétéro-étoiles. Ils ont ainsi synthétisé des hétéro-étoiles de PS et de PI en additionnant des chaînes de PI « vivantes » sur un di- ou tétra-adduit radicalaire pour former des macromolécules de type (PS)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>(PI)<sub>4</sub>, (PS)<sub>4</sub>C<sub>60</sub>(PI)<sub>2</sub> ou (PS)<sub>4</sub>C<sub>60</sub>(PI)<sub>4</sub>. Ils ont aussi



préparé des étoiles asymétriques de PS (deux bras de PS de masse molaire différente) par deux réactions par ATRA successives.

### 6.3. Réaction avec des polymères fonctionnalisés

#### 6.3.1. Cycloaddition

##### a) Réaction de Diels-Alder

Ce type de réaction n'est pas très répandu. Ceci résulte de la difficulté d'introduire un groupement susceptible de produire une réaction de Diels-Alder aux extrémités d'un polymère.

Une équipe américaine <sup>125</sup> a pourtant essayé d'employer cette réaction pour lier de façon covalente un polymère au C<sub>60</sub>. Ils ont synthétisé un polymère fonctionnalisé par un cyclopentadiène et l'ont fait réagir sur le fullerène à température ambiante. Ils ont ainsi pu préparer un mono-adduit de C<sub>60</sub>. Les auteurs observent aussi que cette réaction se révèle être réversible en régénérant le fullerène par chauffage.

##### b) Réaction avec les azotures

Cette méthode de réaction sur le C<sub>60</sub> permet de synthétiser majoritairement des mono-adduits <sup>51</sup> et c'est pour cela qu'elle est utilisée couramment par les chercheurs.

C'est Hawker <sup>126</sup> qui présenta, pour la première fois, ce type de synthèse en faisant réagir un poly(styrène-méthylstyrène) statistique, d'abord fonctionnalisé par un azoture, avec le C<sub>60</sub> dans le chlorobenzène à reflux. Il obtient un greffage de C<sub>60</sub> sur le co-polymère. La figure I.17 montre ces différentes réactions :

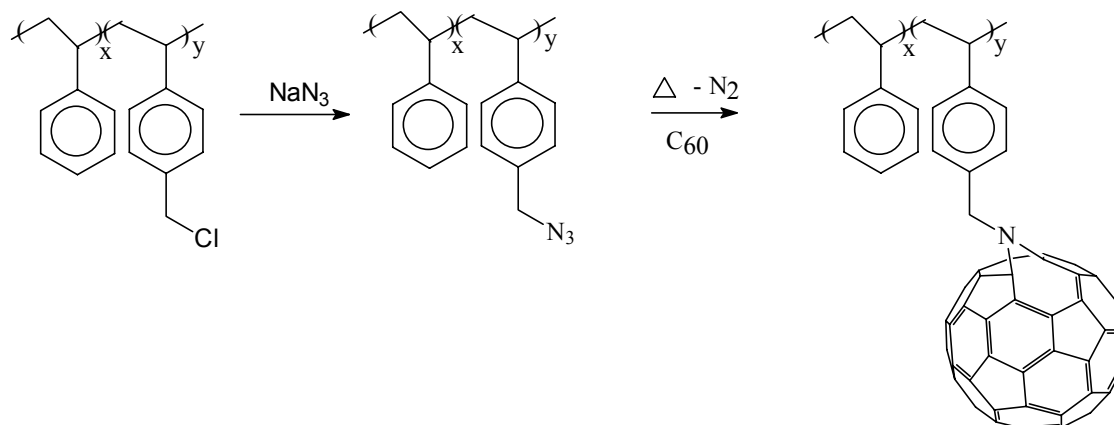
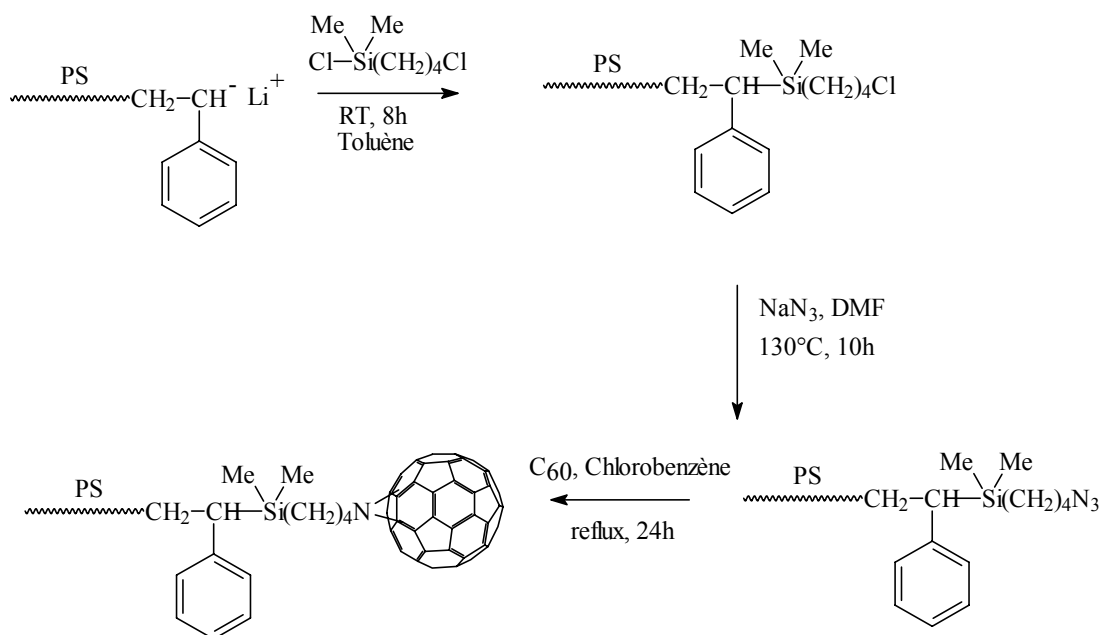


Figure I.17 Incorporation de C<sub>60</sub> dans les polymères selon Hawker <sup>126</sup>.

Les résultats obtenus indiquent que la réaction principale est une monoaddition. Cependant, une tri-addition est également observée ainsi que des produits résultant d'additions multiples.

En 1997, Goh et al.<sup>127</sup> ont synthétisé le même genre de structure en peigne avec la même méthode mais en préparant un copolymère statistique poly(méthylméthacrylate-2-bromoéthylméthacrylate). Les résultats TGA et SEC montrent bien la présence de C<sub>60</sub> mais le pourcentage de fullerènes incorporé étant inférieur à celui des azotures de départ, plus d'une fonction a réagi avec chaque molécule de C<sub>60</sub>. De plus, la masse molaire du polymère augmente ainsi que sa polymolécularité. Persévérant dans cette voie, ils ont réussi<sup>128</sup> à synthétiser un mono-adduit bien défini à partir de PMMA portant un groupement allyle fonctionnalisé par un azoture.

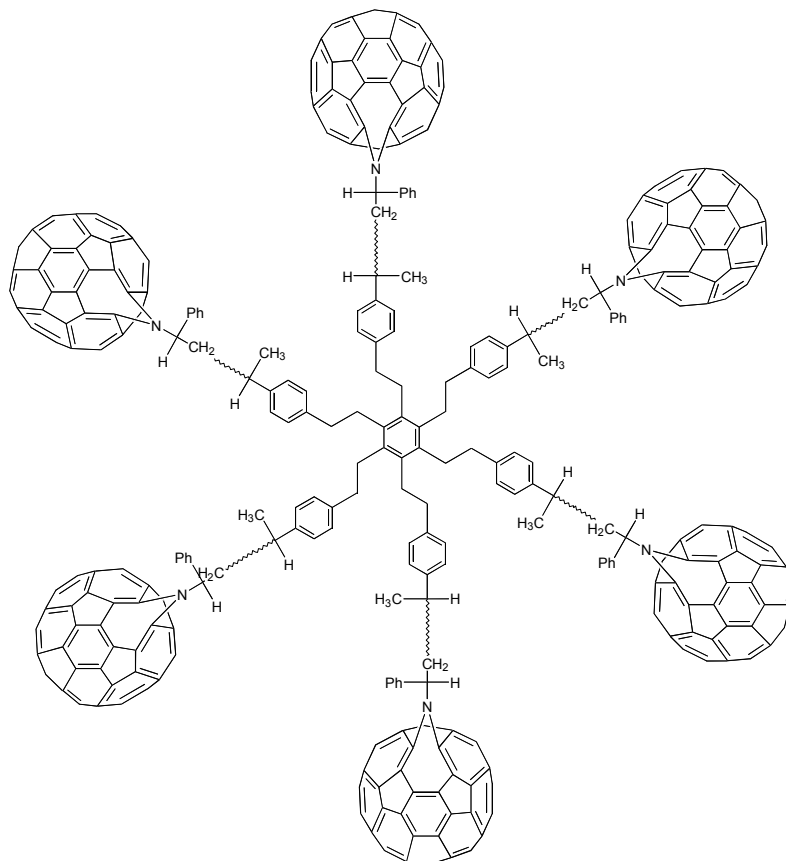
L'équipe Mathis<sup>129</sup> a aussi apporté sa contribution à cette chimie de greffage sur le C<sub>60</sub>. En effet, après avoir préparé du PS par voie anionique et l'ayant fonctionnalisé en son extrémité par un groupement azoture, ils ont obtenu un produit final composé de 85% de mono-adduits et 15% de di-adduits (voir figure I.18).



**Figure I.18** Voie de synthèse d'un mono-adduit de PS-C<sub>60</sub><sup>129</sup>.

En 2000, Li et al.<sup>130</sup> ont synthétisé un PS par voie radicalaire contrôlée (ATRP) puis transformé l'halogène terminal par un azoture dans le but de réaliser les mêmes expériences que Mathis. Il s'avère que la réaction est moins bien contrôlée puisqu'en fin de réaction, il y a la présence d'un mélange de mono- et de di-adduits de polymolécularité faible (1,1-1,3).

La réaction de cycloaddition par des azotures a aussi permis d'obtenir des macromolécules ayant une architecture plus élaborée et comportant du C<sub>60</sub>. Ainsi, l'équipe de Gnanou<sup>131,132</sup> a réussi à synthétiser une étoile comportant 6 chaînes de PS portant chacune en son extrémité une molécule de C<sub>60</sub>. Cette synthèse multi-étape a permis de greffer de manière contrôlée la molécule de fullerène aux bouts de chaînes polymère d'une étoile parfaitement définie (voir figure I.19).



**Figure I.19** Etoile de polystyrène à 6 branches  $\omega$ -C<sub>60</sub>.

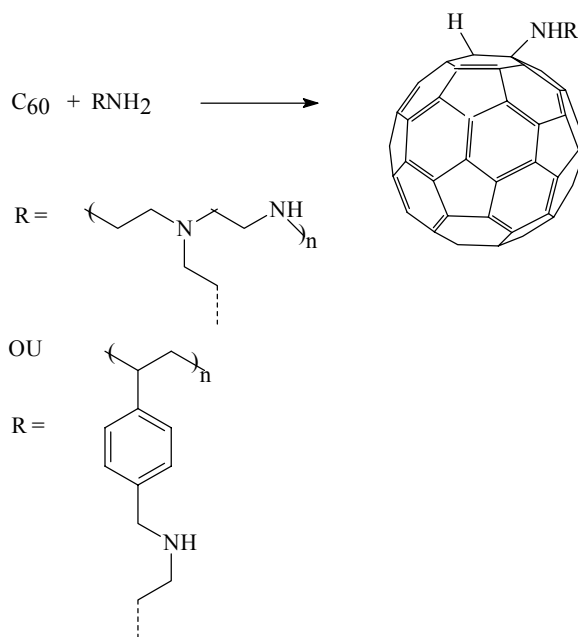
Afin d'allier la molécule de C<sub>60</sub> (fortement hydrophobe) à un squelette polymère hydrophile comme le poly(oxyde d'éthylène) (POE), cette même équipe<sup>133</sup> a préparé, par une synthèse en trois étapes, une étoile bien définie. Celle-ci possède trois bras POE de masse molaire contrôlée et de faible polymolécularité, portant à leur extrémité la molécule de C<sub>60</sub>. Le but était d'obtenir des mono-couches de Langmuir.

Goh et ses collaborateurs<sup>134,135</sup> ont aussi travaillé sur l'incorporation de C<sub>60</sub> dans le POE. Il s'agissait de combiner les propriétés de bio-compatibilité de ces polymères et celles biomédicales et biotechnologiques du fullerène<sup>100,136</sup>. Les résultats ont montré qu'ils avaient synthétisé, par cycloaddition avec des azotures, des mono-adduits et des macromolécules contenant deux molécules de C<sub>60</sub> aux extrémités d'une chaîne POE (structures en haltères).

D'autres polymères peuvent être greffés sur le C<sub>60</sub> par cette méthode de cycloaddition. C'est ainsi que Beguin et ses collaborateurs<sup>137</sup> ont réussi à attacher des chaînes polyéther sur le fullerène. Dans leurs expériences, des additions multiples de chaînes polymères sur le C<sub>60</sub> sont observées et le nombre de greffons varie en fonction de la stœchiométrie employée.

### 6.3.2. Réaction d'hydroamination

L'addition nucléophile d'amines primaires et secondaires sur le fullerène est l'une des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'obtention de polymère contenant du C<sub>60</sub>. Le premier article concernant ce type de réaction date de 1993<sup>138</sup>. Geckeler et Hirsch ont utilisé la réaction bien connue d'addition d'amines sur les doubles liaisons du fullerène<sup>37</sup> en faisant réagir un poly(éthylène imine) et le poly[4-[2-(aminoéthyl) imino] méthyl] styrène] sur le C<sub>60</sub> en solution dans le toluène. Cette réaction est arrêtée après que 60% du fullerène soit consommé (voir schéma I.20). Les résultats de spectroscopie UV/Vis<sup>139,140</sup> montrent que le C<sub>60</sub> est fixé de façon covalente sur les polymères et la spectroscopie IR-FT<sup>141</sup> semble indiquer qu'il s'agit d'un mono-adduit. Cependant, aucune détermination de masse molaire du produit final n'a été faite pour confirmer que seule une mono-addition s'est produite.



**Figure I.20** Greffage d'un amino-polymère sur le C<sub>60</sub>.

Indépendamment, la même année une équipe de chercheurs américains<sup>142</sup> a réussi à fixer sur le C<sub>60</sub> un polymère hydrocarboné flexible contenant une fonction amine : l'amino-éthylènepropylène terpolymer (EPDM-amine). Le C<sub>60</sub> fonctionnalisé avec ce polymère est soluble dans les solvants usuels. Cela a permis à ces auteurs de faire une étude en viscosimétrie qui montre que plus d'une chaîne EPDM-amine réagit avec le même fullerène.

Ils affirment aussi que le degré de branchement est contrôlable grâce à la stœchiométrie des réactifs employés.

Plus tard, cette même équipe de chercheur <sup>143</sup> a repris ces résultats en greffant sur leurs adduits de polyamines (ici essentiellement une structure en « collier de perles »), plusieurs amines polaires. Pour cela, ils ont fait réagir, sur les fullerènes greffés, des diamines primaire-ternaire. Ceci permet d'accrocher ces dernières sur le C<sub>60</sub> par le côté de l'amine primaire. De ce fait, ils ont réussi à obtenir un polymère dans lequel le C<sub>60</sub> joue le rôle d'un groupe pontant permettant d'attacher des groupes fonctionnels polaires à des polymères hydrocarbonés non-polaires.

Les travaux de Frey et al. ont permis de montrer qu'il était possible par cette méthode <sup>144</sup> de greffer du PS sur le C<sub>60</sub>. La méthode consiste à préparer d'abord un PS anionique puis de le fonctionnaliser avec un groupement -NH<sub>2</sub> par l'intermédiaire d'un chlorosilane avant de le faire réagir sur le C<sub>60</sub>. En utilisant un excès de C<sub>60</sub>, le mono-adduit est obtenu à 80%. Une simple méthode de fractionnement permet alors de récupérer ce mono-adduit pur.

L'incorporation de fullerènes dans des polyéthers a aussi été développée par une équipe française <sup>145</sup>. Ils ont fait réagir des polyéthers (polyoxyéthylène et polyoxypropylène) terminés par une fonction amine aux deux extrémités avec le C<sub>60</sub> dans le toluène. Cependant, comme ils utilisent le polymère en excès, les produits obtenus en fin de réaction sont très branchés et s'apparentent, d'après les auteurs, à un réseau. Celui-ci est dû à l'emploi d'un polymère difonctionnel et à des additions multiples sur le fullerène. Ils ont alors essayé la même réaction avec des polyéthers mono-fonctionnels. Il ressort de ces travaux que différentes structures en étoiles peuvent être synthétisées suivant la stœchiométrie utilisée : de 2 à 5 branches pour un rapport polymère/C<sub>60</sub> de 1 ou 3 et de 6 à 7 branches pour un rapport de 10.

Les travaux présentés par les différentes équipes montrent que cette méthode de réaction peut conduire à des multi-adduits sur le C<sub>60</sub> et si l'on veut favoriser la mono-addition, il faut absolument employer un excès de C<sub>60</sub>.

### 6.3.3. Polycondensation

Cette méthode consiste à préparer des dérivés de C<sub>60</sub> possédant des fonctions polaires versatiles comme des groupes hydroxyles ou amino. Ces dérivés sont alors mis en présence de molécules difonctionnelles et deviennent des intermédiaires de synthèse de polymérisation d'ester, d'amine, d'uréthane ou d'acrylamide <sup>146-149</sup>. Le greffage de segments



---

Dans le but de préparer des architectures en étoile parfaitement contrôlées, deux voies de synthèse ont pu être dégagées.

La première consiste à additionner les carbanions portés en bout de chaînes polymère sur le C<sub>60</sub>. Ces polymères obtenus par polymérisation anionique ont l'avantage d'être très bien définis ( $I_p < 1.1$ ). Cette méthode permet aussi de contrôler la fonctionnalité des étoiles entre 3 et 6 chaînes polymère. Il est facile de préparer des étoiles à cœur C<sub>60</sub> comportant 6 chaînes polymère car, dans ce cas, le fullerène est saturé (maximum de 6 chaînes par C<sub>60</sub>). Malheureusement, en dessous de 3, la fonctionnalité est plus difficile à contrôler et des mélanges de produits de fonctionnalité différentes sont obtenus.

Les progrès réalisés en polymérisation radicalaire « vivante » ont permis de synthétiser des polymères avec une polymolécularité faible ( $I_p < 1.3$ ). Par des réactions d'addition de macroradicaux sur le C<sub>60</sub>, il a été possible de former des étoiles à cœur fullerène. La fonctionnalité est contrôlée et 2 ou 4 chaînes polymère peuvent être greffées sur le C<sub>60</sub>.

Ces deux techniques permettent de préparer des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> (f=2, 4 ou 6) parfaitement définies.

---

## Bibliographie

1. Jones D.E.H., *New scientist*, **1966**, 35, 245.
2. Osawa E., *Kagaku* (Chemistry), **1970**, 25, 854.
3. Yoshida Z., Osawa E., *Aromaticity*, **1971**, Kagakudojin: Kyoto.
4. Rohfling E.A., Cox D.M., Kaldor A., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3322.
5. Kroto H.W., Haeth J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, **1985**, 318, 162.
6. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Nature*, **1990**, 347, 354.
7. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 170, 167.
8. Kroto H. W., *Nature*, **1987**, 329, 529.
9. Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., Hite G. E., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 130, 203.
10. Haddon R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1676.
11. Yannoni C.S., Bernier P., Bethune D.S., Meijer G., Salem J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3190.
12. Soper A.K., David W.I., Sivia D.S., Dennis T.J., Hare J.P., Prassides K., *J. Phys.*, **1992**, 4, 6087.
13. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., de Vries M., *Science*, **1991**, 254, 410.
14. Haddon R.C., Brus L.E., Raghavachari K., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 459.
15. Cyvin S.J., Brendsdal E., Cyvin B. N., Brunvoll J., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 143, 377.
16. Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J., Beck R.D., Diederich F., Fostiropoulos R., Huffman W., Krätschmer W., Rubbin Y., Schriver K.E., Sensharma D., Whetten R.L., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 94, 8630.
17. Haymet A.D., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122,421.
18. Dubois D., Moninot G., Kutner W., Jones M.T., Kadish K.M., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7137.
19. Darwish A., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., *Fullerene Sci. Technol.*, **1993**, 1(4), 15.
20. Xie Q., Pérez-Cordero E., Echegoyen L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978.
21. Khaled M.M., Carlin R.T., Trulove P.C., Eaton G.R., Eaton S.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3465.
22. Xie Q., Arias F., Echegoyen L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9818.
23. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I., Srinivasan T.G., Rao P.R.V., Mathews C.K., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6077.
24. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhorta R., Lorents D.C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3379.



25. Scrivens W.A., Tour J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1207.
26. Beck M.T., Mandi G., *Fullerene Sci. Technol.*, **1997**, 5, 291.
27. Marcus Y., *J. Phys. Chem.*, **1997**, B101, 8617.
28. Marcus Y., Smith A. L., Korobov M. V., Mirakyan A. L., Avramenko N. V., Stukalin E. B., *J. Phys. Chem.*, **2001**, B105, 2449.
29. Fleming R.M., Siegrist T., Marsh P.M., Hessen B., Kortan A.R., Murphy D.W., Haddon R.C., Tycko R., Dabbagh G., Mujsce A., Kaplan M.L., Zahurak S.M., *Mat. Res. Soc. Sympo.*, **1991**, 206, 691.
30. Tycko R., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 1886.
31. Haddon R.C., Perel A.S., Morris R.C., Palstra T.T.M., Hebard A.F., Fleming R.M., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 121.
32. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C., *Adv. fonct. mat.*, **2001**, 11, 15.
33. Granström M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Andersson M. R., Friend R. H., *Nature*, **1998**, 395, 257.
34. Barth W.E., Lawton R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 380.
35. Bochvar D.A., Gal'pern E.G., *Proc. Acad. Sci. URSS*, **1973**, 209, 239.
36. Davidson R.A., *Theor. Chim. Asta*, **1981**, 58, 193.
37. Wudl F., *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 157.
38. Taylor R., Walton D.R.M., *Nature*, **1993**, 363, 685.
39. Hirsch A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1138.
40. Hirsch A., *The chemistry of the Fullerenes*, **1994**, Georg Thieme Verlag : Stuttgart.
41. Diederich F., Isaacs L., Philp D., *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 243.
42. Hirsch A., *Synthesis*, **1995**, 895.
43. Taylor R., *The Chemistry of Fullerenes*, **1995**, World Scientific : Singapore.
44. Smith A.B., *Tetrahedron Symposia-in-print Number 60, Fullerene Chemistry*, **1996**, 52.
45. Diederich F., Thilgen C., *Science*, **1996**, 271, 317.
46. Prato M., *J. Mat. Chem.*, **1997**, 7, 1097.
47. Hirsch A., *Fullerenes and Related Structures*, **1999**, Spring- Verlag Berlin Heidelberg : Germany.
48. Maggini M., Scorrano G., Prato M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798.
49. Akasaka T., Ando W., Kobayashi K., Nagasa S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1605.
50. Hoke S.H., Molstad J., Dilattato D., Jay M.J., Carlson D., Kahr B., Cooks R.G., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5069.

51. Prato M., Li Q.C., Wudl F., Lucchini V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1148.
52. Gügel A., Kraus A., Spickermann J., Belik P., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 559.
53. Matsuzawa N., Dixon D.A., Fukunaga T., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.
54. Wudl F., *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 157.
55. Belik P., Gügel A., Spickermann J., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 78.
56. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wudl F., Almarsson Ö., *Science*, **1991**, 254, 1186.
57. Zhang S., Brown T.L., Du Y., Shapley J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6705.
58. Brizzolara D., Ahlemann J.T., Rocesky H.W., Keller K., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, 130, 745.
59. Loy D.A., Assink R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3977.
60. Shedari R., Govindaraj R., Nagarajan R., Pradeep T., Rao C.N.R., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 23, 2069.
61. Skiebe A., Hirsch A., Klos H., Gotschy B., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 220, 138.
62. Hirsch A., Li Q., Wudl F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 30, 1309.
63. Hirsch A., Soi A., Karfunkel H.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 766.
64. Fagan P.J., Krusic P.J., Evans D.H., Lerke S.A., Johnston E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9697.
65. Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 437.
66. Ballenweg S., Gleiter R., Krätschmer W., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 3737.
67. Fagan P.J., Calbrese J.C., Malone B., *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.
68. Balch A.L., Catalano V.J., Lee L.W., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3990.
69. Hawkins J.M., *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 150.
70. Greegan K.M., Robbins J.L., Robbins W.K., Millar J.M., Sherwood R.D., Tindall P.J., Cox D.M., Smith A.B., Mccauley J.P., Jones D.R., Gallagher R.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1103.
71. Attalla M.I., Vassallo A.M., Tattam B.N., Hanna J.V., J.V., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6329.
72. Olah G.A., Bucsi I., Lambert C., Aniszfeld R., Trivedi N.J., Sensharma D., Prakash G.K.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9385.
73. Henderson C.C., Cahill P.A., *Science*, **1993**, 259, 1885.
74. Geckeler K.E., Samal S., *Polym. Int.*, **1999**, 48, 743.

- 
75. Chiang L.Y., Wang L.Y., *Fullerene : Chemistry, Physics, and Technology*, **2000**, Kadish K.M., Ruoff R.S., Ed. John Wiley & Sons : New York.
76. Chen Y., Cai R.F., Huang Z.U., Kong S.Q., *Polymer Bulletin*, **1995**, 35, 705.
77. Chen Y., Huang Z.E., Cai R.F., Kong S.Q., Chen S., Shao Q., Yan X., Zhao F., Fu D., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 3297.
78. Cai R.F., Bai X., Chen Y., Huang Z.E., *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, 7.
79. Chen Y., Wang J., Yu B., Cai R.F., Huang Z.E., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **1999**, 5, 171.
80. Chen Y., Huang Z.E., Cai R.F., Yu B.C., Mai W., Chen S., Shao Q., Yan X., Huang Y., *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 291.
81. Samulski E.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Menciloglu Jr.Y., Jarnagin C., York G.A., Labat K.B., Wang H., *Chem. Mat.*, **1992**, 4, 1153.
82. Wignall G.D., Affholter K.A., Bunick G.J., Hunt M.O., Menciloglu Y.Z., DeSimone J.M., Samulski E.T., *Macromolecules*, **1995**, 28, 6000.
83. Wang C., Pan B., Fu S., *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 3783.
84. Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Y., Litvinova L.S., Kever E.E., Vinogradova L.V., Terent'eva I.V., *Polymer Science Ser.A*, **1996**, 38, 203.
85. Zgonnik V.N., Bykova E.N., Melenevskaya E.Y., Khachaturov A.S., Kipper A.I., Vinogradova L.V., Terent'eva I.V., Novoselova A.V., Kever E.E., Litvinova L.S., Klenin S.I., *Polymer Science Ser.A*, **1996**, 38, 964.
86. Yu B.C., Chen Y., Cai R.F., Huang Z.E., Xiao Y.W., *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 1049.
87. Chen Y., Huang W.S., Huang Z.E., Cai R.F., Yu H.K., Chen S.M., Yan X.M., *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 823.
88. Ederlé Y., Reibel D., Mathis C., *Synthetic Metals*, **1996**, 77, 139.
89. Ederlé Y., Mathis C., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2546.
90. Webber V., Duval M., Ederlé Y., Mathis C., *Carbon*, **1997**, 36, 839.
91. Janot J.M., Eddaoudi H., Seta P., Ederlé Y., Mathis C., *Chem. Phys. Letters*, **1999**, 302, 103.
92. Koudoumas E., Konstantaki M., Mavromanolakis A., Couris S., Ederlé Y., Mathis C., Seta P., LEACH S., *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 335, 533.
93. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2071.
94. Pantazis D., Pispas S., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2494.
95. Ederlé Y., Mathis C., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4262.

96. Ederlé Y., Mathis C., *Macromolecules*, **1999**, 32, 554.
97. Tokuyama H., Yamago S., Nakamura E., Shiraki T., Sugiura Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7918;
98. Higashi N., Inoue T., Niwa M., *Chem. Commun.*, **1997**, 1507.
99. Tabata Y., Ikada Y., *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 663.
100. Nakajima N., Nishi C., Li F. M., Ikada Y., *Fullerene Sci. Technol.*, **1996**, 4, 1.
101. Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Y., Kever E.E., Shibaev L.A., Antonova T.A., Zgonnik V.N., *Polymer Science Ser.A*, **1997**, 39, 1733.
102. Ederlé Y., Mathis C., Nuffer R., *Synthetic Metals*, **1997**, 86, 2287.
103. Loy D.A., Assink R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3977.
104. Bunker C.E., Lawson G.E., Sun Y.P., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3744.
105. Sun Y.P., Lawson G.E., Bunker C.E., Johnson R.A., Ma B., Farmer C., Riggs J.E., Kitaygorodskiy A., *Macromolecules*, **1996**, 29, 8441.
106. Cao T., Webber S.E., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3741.
107. Cao T., Webber S.E., *Macromolecules*, **1996**, 29, 3826.
108. Arsalani N., Geckeler K.E., *Fullerene Science & Technology*, **1996**, 4, 897.
109. Camp A.G., Lary A., Ford W.T., *Macromolecules*, **1995**, 28, 7959.
110. Ford W.T., Graham T.D., Mourey T.H., *Macromolecules*, **1997**, 30, 6422.
111. Ford W.T., Nishioka T., McCleskey S.C., Mourey T.H., Kahol P., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2413.
112. Kirkwood K., Stewart D., Yang K., Dhal P.K., Kumar J., Tripathy S.K., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1997**, 35, 3323.
113. Wang C., He J., Fu S., Jiang K., Cheng H., Wang M., *Polymer Bulletin*, **1996**, 37, 305.
114. Okamura H., Terauchi T., Minoda M., Fukuda T., Komatsu K., *Macromolecules*, **1997**, 30, 5279.
115. Okamura H., Ide N., Minoda M., Kmatsu K., Fukada T., *Macromolecules*, **1998**, 31, 1859.
116. Ford W.T., Lary A., *Macromolecules*, **2001**, 34, 5819.
117. Zhou P., Chen G.Q., Li C.Z., Du F.S., Li Z.C., Li F.M., *Chemical Communication*, **2000**, 9, 797.
118. Prato M., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7 (7), 1097.
119. Wang J.S., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614
120. Zhou P., Chen G.Q., Hong H., Du F.S., Li Z.C., Li F.M., *Macromolecules*, **2000**, 33, 1948.

121. Grest G. S., Fetters L. J., Huang J. S. and Richter D., *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCIV, ed. I. Prigogine, S.A. Rice John Wiley & Sons, NY, **1996**.
122. Stalmach U., Boer B., Videlot C., Van Hutten P.F., Hadziioannou G., *J Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5464.
123. Audouin F., Nunige S., Nuffer R., Mathis C., *Synth. Mét.*, **2001**, 121, 1149
124. Audouin F., Nuffer R., Mathis C., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 3456
125. Guhr K.I., Greaves M.D., Rotello V.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 5997.
126. Hawker C.J., *Macromolecules*, **1994**, 27, 4836.
127. Zheng J., Goh S.H., Lee S.Y., *Polymer Bulletin*, **1997**, 39, 79.
128. Lu Z.H., Goh S.H., Lee S.Y., *Polymer Bulletin*, **1997**, 39, 661.
129. Ederlé Y., Mathis C., *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 543.
130. Li L., Wang C., Long Z., Fu S., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 4519.
131. Cloutet E., Gnanou Y., Fillaut J.L, Astruc D., *Chem. Commun.*, **1996**, 1565.
132. Cloutet E., Gnanou Y., Fillaut J.L, Astruc D., *Macromolecules*, **1999**, 32, 1043.
133. Taton D., Angot S., Gnanou Y., *Macromolecules*, **1998**, 31, 6030.
134. Huang X.D., Goh S.H., Lee S.Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 2660.
135. Huang X.D., Goh S.H., *Macromolecules*, **2000**, 33, 8894.
136. Friedman S.H., Decamp D.L., Sijbesma R.P., Srdanov G., Wudl F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6506
137. Delpeux S., Beguin F., Benoit R., Erre R., Manolova N., Rashkov I., *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, 905.
138. Geckeler K.E., Hirsch A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3850.
139. Hirsch A., Soi A., Karfunkel H.R., *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 808.
140. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wuld F., Almarson Ö., *Science*, **1991**, 254, 1186.
141. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wuld F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7301.
142. Patil O., Schriver G.W., Carstensen B., Lundberg R.D., *Polymer Bulletin*, **1993**, 30, 187.
143. Patil O., Schriver G.W., *Macromol. Symp.*, **1995**, 91, 73.
144. Weis C., Friedrich C., Mülhaupt R., Frey H., *Macromolecules*, **1995**, 28, 403.
145. Manolova N., Rashkov I., Van Damme H., Beguin F., *Polymer Bulletin*, **1994**, 33, 175.
146. Shi S., Khemani K.C., Li C., Wudl F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10656.
147. Berrada M., Hashimoto Y., Miyata S., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2023.
148. Li J., Yoshizawa T., Ikuta M., Ozawa M., Nakahara K., Hasegawa T., Kitasawa K., Hayashi M., Kinbara K., Nohara M., Saigo K., *Chem. Lett.*, **1997**, 1037.
149. Sun Y.P., Liu B., Moton D.K., *Chem. Commun.*, **1996**, 2699.

150. Chiang L.Y., Wang L.Y., Tseng S.M., Wu J.S., Hsieh K.H., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2675.

**CHAPITRE II. SYNTHÈSE  
D'ÉTOILES  $C_{60}(PS)_f$  PAR  
VOIE ANIONIQUE ET  
RADICALAIRE**





## Chapitre II. Synthèse d'étoiles $C_{60}(PS)_f$ par voie anionique et radicalaire

Le but de ce chapitre est de décrire les synthèses ainsi que la caractérisation des différents produits qui vont nous servir lors des études menées dans les chapitres III et IV. Dans ces deux derniers chapitres, nous allons montrer qu'il est possible d'organiser spatialement la molécule de  $C_{60}$  dans le solide d'une manière simple en utilisant les propriétés bien connues d'auto-assemblage des copolymères à blocs. Le contrôle de l'organisation du  $C_{60}$  passe par un contrôle des « briques de construction » afin de pouvoir préparer des macromolécules « modèles ». Il s'agit d'utiliser des méthodes de synthèse pouvant garantir un bon contrôle à la fois de la masse molaire des chaînes polymères et de la fonctionnalité des étoiles à cœur  $C_{60}$ . Pour cela, deux types de réactions s'offrent à nous. D'une part la synthèse anionique qui met en jeu des carbanions et d'autre part la synthèse radicalaire contrôlée (ATRP, ATRA) qui utilise des radicaux. En effet, elles permettent d'obtenir des chaînes polymères ayant une faible polymolécularité et possédant à leur extrémité une fonction (carbanion ou radical) capable de s'ajouter sur les liaisons 6-6 de la molécule de  $C_{60}$ . Les liaisons 6-6 qui, plus courtes que les liaisons 5-6, présentent une réactivité proche de celle d'une liaison double et seront qualifiées par la suite de doubles liaisons du  $C_{60}$ .

L'équipe Mathis a montré qu'il était possible de greffer, dans un solvant apolaire, un nombre bien défini de polystyryl-lithium (PS-Li) ou polyisoprényl-lithium (PI-Li) sur le fullerène<sup>1</sup>. Ces polymères étant synthétisés par polymérisation anionique, les chaînes greffées possèdent de faibles indices de polymolécularité. De plus, le nombre maximum de chaînes polymères attachées de façon covalente au  $C_{60}$  est limité à 6, ce qui permet d'obtenir des étoiles parfaitement définies.

Par addition radicalaire contrôlée (ATRA), il a aussi été possible de synthétiser des étoiles à cœur  $C_{60}$  avec un bon contrôle du nombre de branches polymères greffées<sup>2</sup>. Des architectures en étoiles comprenant 2 ou 4 branches, selon la stœchiométrie employée, ont pu être obtenues par addition sur le  $C_{60}$  de macroradicaux générés en présence de CuBr/Bipyridine à partir de polystyrènes bromés (PS-Br) préparés par ATRP<sup>3</sup>.

Ces deux voies de synthèse ont donc permis de préparer des structures polymères en forme d'étoile parfaitement contrôlées, dont le cœur est une molécule de  $C_{60}$ <sup>4</sup>.

Partant de ces travaux, nous avons amélioré les conditions de synthèse de ces étoiles dans le but d'obtenir des objets « modèles ». Nous avons aussi étendu ces travaux vers la synthèse d'étoiles copolymères de type  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  en greffant sur le  $C_{60}$  des copolymères à blocs préparés par voie anionique.

La stabilité thermique des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  avait déjà été étudié dans une thèse précédente <sup>5</sup>. Nous avons cherché à compléter cette étude en examinant le comportement des étoiles portant 4 branches de PS greffées par voie radicalaire.

Les propriétés rédox du  $C_{60}$  sont connues (voir chapitre I). Nous nous sommes ainsi intéressés à l'étude du caractère accepteur d'électrons des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f=2, 4, 6$ ). Cette étude a été menée par voltampérométrie cyclique.

## 1. Synthèse anionique d'étoiles à 6 branches polymères

### 1.1. Rappels des principaux résultats sur la synthèse d'étoiles à cœur $C_{60}$

Les travaux de Samulski et al. <sup>6</sup> ont montré que la réaction d'addition, sur la molécule de  $C_{60}$ , de carbanions portés par des chaînes polystyryl-lithium préparées par polymérisation anionique conduisait à des adduits multiples. A la suite de ces travaux, Mathis et al. <sup>7</sup> étudièrent plus en détails cette réaction entre des chaînes polystyryl et polyisoprényl-lithium et le fullerène. Ils ont montré que, si tous les réactifs étaient parfaitement purifiés, des tri-, tétra-, penta- et hexa-adduits pouvaient être préparés en contrôlant la stœchiométrie chaîne « vivante »/ $C_{60}$ . Ils ont aussi montré qu'au maximum six chaînes polymères pouvaient s'additionner sur le  $C_{60}$  même lorsque la stœchiométrie était très supérieure à 6. L'existence de ce maximum de 6 chaînes greffées s'explique par le fait que la charge additionnée sur le fullerène se délocalise sur le cycle pyracyclène qui entoure la double liaison ouverte, empêchant toute addition supplémentaire sur les autres doubles liaisons de celui-ci. Etant donné que la molécule de  $C_{60}$  est formée de six cycles pyracyclènes, le maximum de 6 chaînes additionnées est cohérent.

Ce type de synthèse s'avère donc être une méthode simple pour l'obtention d'hexa-adduits de  $C_{60}$ . Cependant, les propriétés électroniques (ainsi que la réactivité) tendent à diminuer progressivement au fur et à mesure que le nombre d'additions sur le  $C_{60}$  augmente. Malgré cela, ces adduits présentent des propriétés intéressantes dans les domaines des limiteurs optiques <sup>8</sup> ou de l'optique non linéaire <sup>9</sup>.

## 1.2. Synthèse d'étoile $C_{60}(PS)_6$ par voie anionique

Pour la préparation d'étoiles  $C_{60}(PS)_6$ , deux étapes sont nécessaires. Tout d'abord, il s'agit de synthétiser des chaînes polystyryl-lithium par polymérisation anionique. Ensuite, ces dernières sont additionnées sur la molécule de  $C_{60}$ .

### 1.2.1. Polymérisation anionique du styrène

La polymérisation anionique a l'avantage de conduire à des polymères de faible polymolécularité ( $I_p < 1.1$ ) ayant, en bout de chaîne, un carbanion capable de s'additionner sur les doubles liaisons du fullerène.

Les chaînes polystyryl-lithium sont préparées par polymérisation du styrène dans le toluène en utilisant le *s*-BuLi comme amorceur. Pour ce type de synthèse, qui nécessite un degré de pureté élevé, les solvants et monomères sont purifiés de manière classique pour la polymérisation anionique (voir annexes).

En fonction de la masse molaire des chaînes visée, deux techniques ont été utilisées. En effet, la polymérisation anionique peut se faire sous atmosphère contrôlée (sous argon) ou dans des appareils en verre scellés sous vide en utilisant la technique des « break-seals ». La technique sous argon est plus facile à mettre en œuvre, mais elle connaît quelques limitations (étanchéité des robinets, pureté du gaz, ...) lorsque les quantités de *s*-BuLi utilisés deviennent très faibles. C'est pour cette raison que les chaînes PS de masses molaires élevées ( $M_w^{PS} > 5 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont été réalisées sous vide (voir annexes pour des détails sur ces techniques).

### 1.2.2. Addition de carbanions sur le $C_{60}$

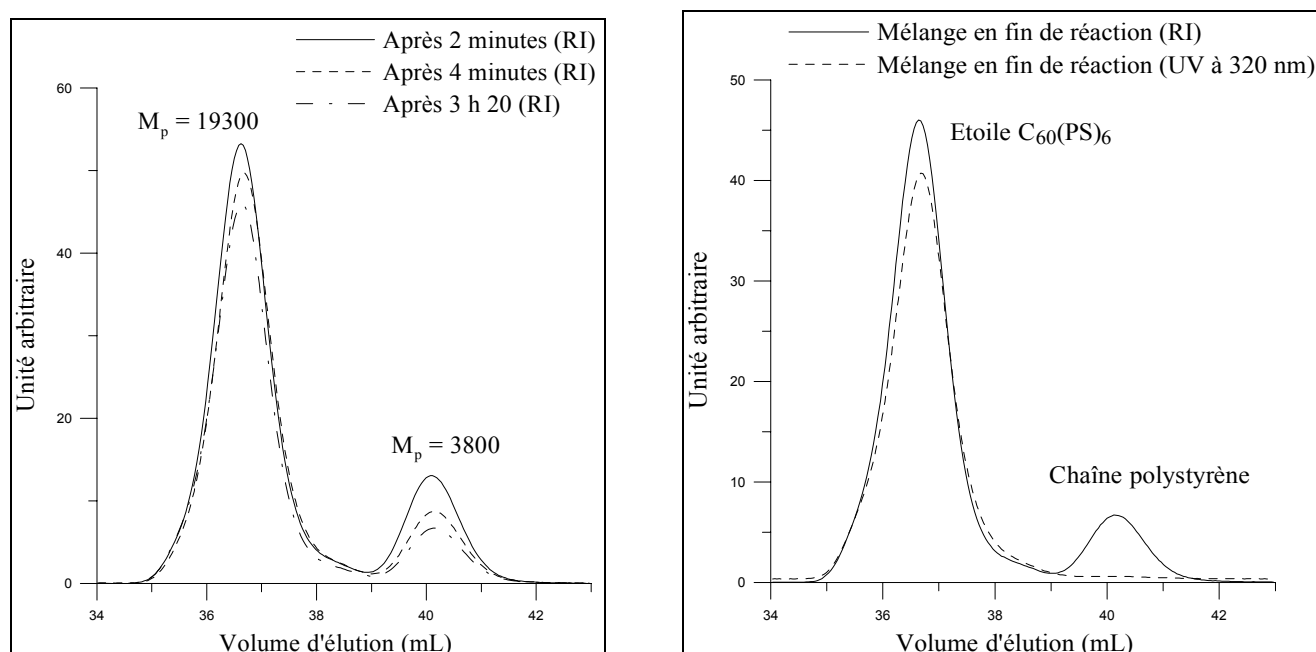
L'addition de chaînes polymères « vivantes » sur le  $C_{60}$  requiert aussi des conditions de pureté élevées. C'est pour cela que les deux techniques exposées précédemment (sous argon et sous vide) ont également été utilisées pour ces synthèses. Ainsi, les étoiles de masses molaires élevées ( $M_w^* > 3 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont été préparées sous vide. Dans tous les cas, il est essentiel de purifier le fullerène avant de le faire réagir. Pour la purification du  $C_{60}$  commercial, nous tirons profit de sa faible solubilité dans certains solvants<sup>10</sup> (voir annexes).

#### a) Ajout de $C_{60}$ sous forme solide : conditions de pureté améliorées

Pour les synthèses d'étoiles  $C_{60}(PS)_6$  précédemment réalisées au sein du laboratoire, le  $C_{60}$  était dissout dans le toluène avant d'être ajouté à la solution de carbanions polystyryle. Sachant que le  $C_{60}$  est peu soluble<sup>10</sup>, une grande quantité de toluène est utilisé pour cette mise

en solution. Afin de limiter les sources d'impuretés, nous nous sommes demandé s'il était possible d'ajouter le  $C_{60}$  sous forme solide tout en conservant un bon contrôle sur les produits de réaction et leur vitesse de formation. Pour répondre à cette question, du  $C_{60}$  sous forme solide a été ajouté à une solution de PS-Li dans le toluène et des prélèvements ont été fait à divers temps de réaction.

Le rapport molaire utilisé était de 7 PS-Li pour 1  $C_{60}$  afin d'être certain de saturer le fullerène de 6 chaînes polymères et la masse molaire des chaînes polystyrène utilisées dans cette expérience était de  $3,8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les temps des prélèvements s'échelonnaient de 2 minutes à 3 heures 20 de réaction. La figure II.1 présente l'évolution des chromatogrammes SEC (RI et UV à 320 nm) du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction.



**Figure II.1** Chromatogrammes SEC de la synthèse d'étoiles  $C_{60}(PS)_6$  ( $M_w^* = 18000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à différents temps de réaction avec  $PSLi/C_{60} = 7$ .

Dès le début de la réaction, nous observons que l'essentiel des chaînes de PS (signal de volume d'éluion  $V_1 = 40 \text{ mL}$ ) a réagi pour former un produit majoritaire de volume d'éluion  $V_2 = 36,5 \text{ mL}$ . Ce dernier signal est étroit, ce qui indique qu'un seul produit de polymolécularité apparente faible ( $I_p < 1,1$ ) est formé. Sachant que nous sommes en excès de chaînes PS et qu'un maximum de 6 chaînes PS peut être greffé sur le  $C_{60}$ , il semble que le produit de plus faible volume d'éluion corresponde aux étoiles  $C_{60}(PS)_6$ . Le signal  $UV_{320}$  indique la présence de  $C_{60}$  uniquement dans ce dernier produit et confirme qu'il n'y a pas formation d'adduits de fonctionnalités inférieures.

Le détecteur réfractométrique étant proportionnel à la quantité de matière, il est possible de déterminer le pourcentage d'étoile à cœur fullerène et de chaînes résiduelles à chaque instant. Le tableau II.1 présente les pourcentages calculés à partir des courbes SEC pour quelques prélèvements.

Temps de réaction (minutes)	Masse au pic (Etoile) (kg.mol <sup>-1</sup> )	Ip (Etoile)	Masse pic (Branches) (kg.mol <sup>-1</sup> )	Ip (Branches)	Pourcentage Branches (%)
2	19,3	1,10	3,8	1,05	19,1
4	19,1	1,10	3,8	1,06	15,3
7	18,7	1,11	3,8	1,05	14,3
25	18,9	1,10	3,8	1,05	13,3
60	19,1	1,10	3,7	1,05	11,6
200	19,2	1,10	3,8	1,05	12,4

**Tableau II.1** Pourcentage d'étoiles et de branches pour la synthèse de  $C_{60}(PS)_6$  à différents temps de réaction.

La fin de la réaction est indiquée par un taux de branches résiduelles se stabilisant vers 12%. Ce pourcentage de branches en excès correspond bien à ce qui est attendu compte tenu de la limite à 6 greffons maximum et du rapport entre les carbanions et le  $C_{60}$  (approximativement 7 pour 1). De plus, il n'y a plus de  $C_{60}$  solide présent dans le milieu réactionnel en fin de manipulation.

Les résultats du tableau II.1. montrent que, déjà au bout de 2 minutes, plus de 80% du PSLi a été converti en étoiles  $C_{60}(PS)_6$  et que la réaction est totale en moins d'une demi-heure. Ceci suppose que, dans ces conditions, la dissolution du fullerène et la réaction d'addition soient très rapides puisque quelques minutes suffisent pour consommer la grande majorité du  $C_{60}$  et le saturer de 6 chaînes de PS. Or, la dissolution du  $C_{60}$  dans le toluène est beaucoup plus lente (plusieurs heures). Il est donc évident que la réaction d'addition de chaînes « vivantes » sur le fullerène participe à la mise en solution de ce dernier.

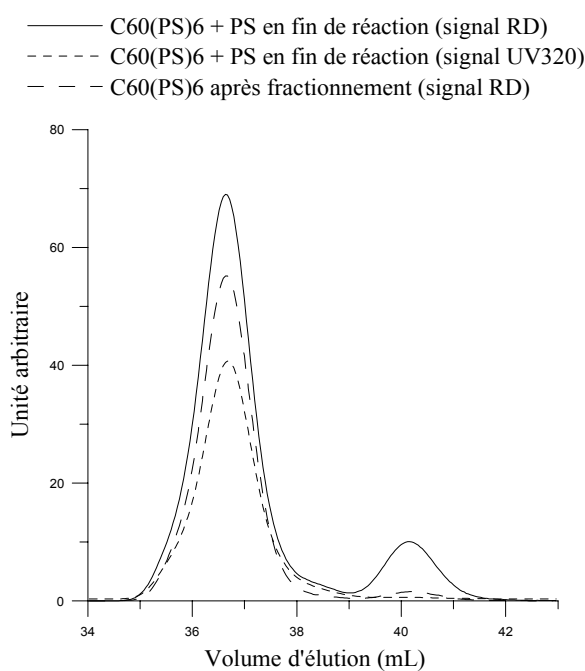
En fait, lors de l'ajout de  $C_{60}$  solide dans la solution de carbanions, nous avons d'abord une phase hétérogène. Comme la réaction d'addition est extrêmement rapide, les  $C_{60}$  qui passent en solution sont immédiatement saturés pour former des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  beaucoup plus solubles que le fullerène ce qui déplace l'équilibre de solubilisation de ce dernier. Il est également possible que le greffage d'une première chaîne puisse se produire sur les molécules de  $C_{60}$  accessibles en surface des grains solides ce qui accélère leur dissolution. Ce

mécanisme explique aussi pourquoi il n'y a, à aucun moment, formation d'adduits de fonctionnalité inférieure à 6.

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'ajout de  $C_{60}$  sous forme solide est parfaitement adapté pour la synthèse d'étoiles à 6 branches de PS et à cœur fullerène. De plus, l'utilisation de quantité beaucoup plus faible de solvant que dans le cas où le  $C_{60}$  est mis en solution avant addition, permet de minimiser la présence d'impuretés et donc de mieux contrôler la réaction.

### *b) Caractéristiques des étoiles $C_{60}(PS)_6$ synthétisées*

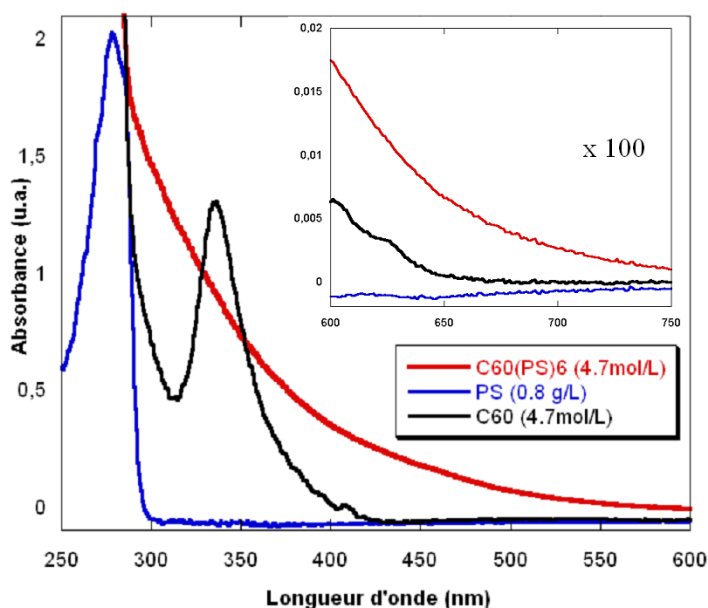
Pour préparer ces étoiles  $C_{60}(PS)_6$ , nous avons utilisé généralement un rapport molaire de l'ordre de 7 à 8 chaînes polymères par molécule de  $C_{60}$ . Avec un tel excès de chaînes, nous sommes certains d'atteindre la fonctionnalité maximum de 6, mais un fractionnement est ensuite nécessaire pour séparer les chaînes PS non greffées. La figure II.2 montre un exemple de chromatogrammes SEC (RD et UV<sub>320</sub>) en fin de réaction.



**Figure II.2** Exemple de chromatogramme SEC de l'étoile  $C_{60}(PS)_6$  (ST<sub>6</sub>18) avant et après fractionnement.

En plus du détecteur réfractométrique, un détecteur UV/Vis à la longueur d'onde de 320nm est utilisé. A cette longueur d'onde, le polystyrène absorbe très peu et n'est pas détecté ; seuls le  $C_{60}$  ou ses dérivés ont un coefficient d'extinction molaire suffisamment élevé pour être détectés. Ce détecteur permet donc de vérifier la présence de  $C_{60}$  dans le polymère

final. Pour illustrer cela, la figure II.3 présente les spectres UV/Vis du  $C_{60}$ , d'un PS ( $M_w = 79 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et d'une étoile  $C_{60}(PS)_6$  ( $M_w^* = 17 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) dans le toluène.



**Figure II.3** Spectres UV/Vis du  $C_{60}$  ( $4.7 \text{ mol.L}^{-1}$ ), d'un PS ( $0.8 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et d'une étoile  $C_{60}(PS)_6$  ( $4.7 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $0.8 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans le toluène montrant l'absorbance du  $C_{60}$  et de ses dérivés à 320 nm. En encadré : agrandissement des spectres entre 600 et 750 nm.

A 320 nm, le  $C_{60}$  et ses dérivés absorbent encore assez fortement tandis que le PS n'absorbe que très peu. A cette longueur d'onde, nous avons un bon compromis entre la très faible absorption du PS et la forte absorption des dérivés de  $C_{60}$  et ainsi, une meilleure réponse du détecteur ( $\epsilon$  plus élevé). Certains chercheurs se placent vers 450 ou 700 nm afin d'être sûr que le signal du PS n'interférera plus avec celui du fullerène (voir encadré figure II.3). Seulement, à cette longueur d'onde l'absorption du  $C_{60}$  ou de ses adduits est très faible et la précision de la mesure est difficile à juger.

A partir de la trace SEC (UV<sub>320</sub>) de la figure II.2, nous pouvons donc conclure qu'il n'y a qu'un seul produit contenant du  $C_{60}$  : l'étoile  $C_{60}(PS)_6$ . Comme nous avons utilisé un excès de chaînes polymères pour cette réaction d'addition, les branches non greffées ont été séparées des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  par simple fractionnement dans un mélange toluène/méthanol. La figure II.2 montre le chromatogramme de l'étoile pure (après fractionnement).

La masse molaire réelle d'une structure branchée telle qu'une étoile ne peut être mesurée qu'avec une méthode absolue comme la diffusion de lumière. Cependant, le fullerène possède un fort coefficient d'absorption de la lumière, ce qui fausse la mesure lorsque la

concentration en  $C_{60}$  est forte. La masse molaire déterminée sans corrections est donc incorrecte pour les étoiles à branches courtes. C'est pour cette raison que seuls les masses molaires des étoiles dont la longueur des chaînes de PS est supérieure à  $10^4$  g.mol<sup>-1</sup>, où la contribution du fullerène devient négligeable, sont reportées dans le tableau II.2. Ce tableau récapitule les caractéristiques SEC et DDL des différentes étoiles à 6 branches de polystyrène préparés pour ce travail.

Type d'échantillon		SEC (RI) <sup>(a)</sup>			DDL <sup>(b)</sup>	Fonctionnalité
		$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$I$	$M_w \times 10^3$	
ST <sub>6</sub> 8	Branche	1,2	1,3	1,07	-	
	Etoile	5	5,3	1,05	-	-
ST <sub>6</sub> 10	Branche	1,8	1,9	1,05	-	
	Etoile	7,2	7,7	1,07	-	-
ST <sub>6</sub> 18	Branche	3	3,2	1,05	-	
	Etoile	17,4	19	1,09	-	-
ST <sub>6</sub> 27	Branche	4,4	4,7	1,06	-	
	Etoile	24,5	27	1,10	-	-
ST <sub>6</sub> 60	Branche	8,8	9,3	1,06	-	
	Etoile	45,7	48,9	1,07	-	-
ST <sub>6</sub> 80	Branche	12,5	13,8	1,09	14	
	Etoile	59,8	64,2	1,08	83	5,9
ST <sub>6</sub> 105	Branche	17,6	18,3	1,04	18	
	Etoile	77,5	84,8	1,09	105	5,8
ST <sub>6</sub> 150	Branche	24,5	27,0	1,10	25	
	Etoile	106	113	1,07	145	5,8
ST <sub>6</sub> 530	Branche	85,7	89,7	1,05	88	
	Etoile	362	396	1,09	536	6,1

**Tableau II.2** Récapitulatif des masses molaires des branches et des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  synthétisées. (a) mesures par réfractométrie, (b) mesures par diffusion de lumière.

La convention que nous avons adoptée afin de nommer les étoiles  $C_{60}(PS)_6$  est ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> où ST signifie star (étoile), 6 est la fonctionnalité de l'étoile et M<sub>w</sub><sup>\*</sup> est la masse molaire de l'étoile. Nous avons synthétisé des étoiles de masses molaires comprises entre  $7,2 \cdot 10^3$  et  $530 \cdot 10^3$  g.mol<sup>-1</sup> dans le but d'avoir une large gamme d'étoiles à cœur  $C_{60}$ . Celles-ci seront utilisées lors de la préparation de mélanges binaires avec un copolymère à blocs PS-b-PI (voir chapitre III).



### 1.3. Synthèse de copolymères PS-b-PI et d'étoiles copolymères $C_{60}(PS-b-PI)_6$

#### 1.3.1. Synthèse d'un copolymère à blocs PS-b-PI

La synthèse anionique des copolymères à blocs PS-b-PI est connue depuis une quarantaine d'années. Cette technique permet de préparer des copolymères de polymolécularité faible et dont les masses molaires des deux blocs sont parfaitement contrôlées. Dans notre cas, la polymérisation du styrène a été amorcée par le s-BuLi dans le toluène à température ambiante. Puis, après consommation complète de ce premier monomère, l'isoprène est ajouté. La réaction est arrêtée en désactivant les carbanions avec du méthanol. Nous avons choisi de conduire les réactions de polymérisation dans cet ordre car il est plus commode d'amorcer l'isoprène par le carbanion  $PS^-$  que le contraire.

La SEC étant calibrée avec des polystyrènes standards, elle permet de déterminer la masse molaire du PS produit dans la première étape, mais pas la masse molaire du copolymère. C'est pour cela que cette dernière est déterminée par une analyse par diffusion de la lumière. Pour cela, nous utilisons la valeur du  $d_n/d_c$  calculée à partir du poids respectif des monomères. Il est alors possible de déterminer la masse molaire réelle du copolymère à bloc et, connaissant celle du bloc PS, d'en déduire celle du bloc PI.

Le tableau II.3 rassemble les caractéristiques des copolymères que nous avons synthétisés.

Type d'échantillon		SEC (RI)			DDL
		$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	I	$M_w \times 10^3$
PS-b-PI 30k/30k	Bloc PS	26.8	28.7	1.07	29
	PS-b-PI	75.8	72.8	1.04	60
PS-b-PI 20k/20k	Bloc PS	18,4	19,5	1,06	20
	PS-b-PI	52,4	55,5	1,06	40

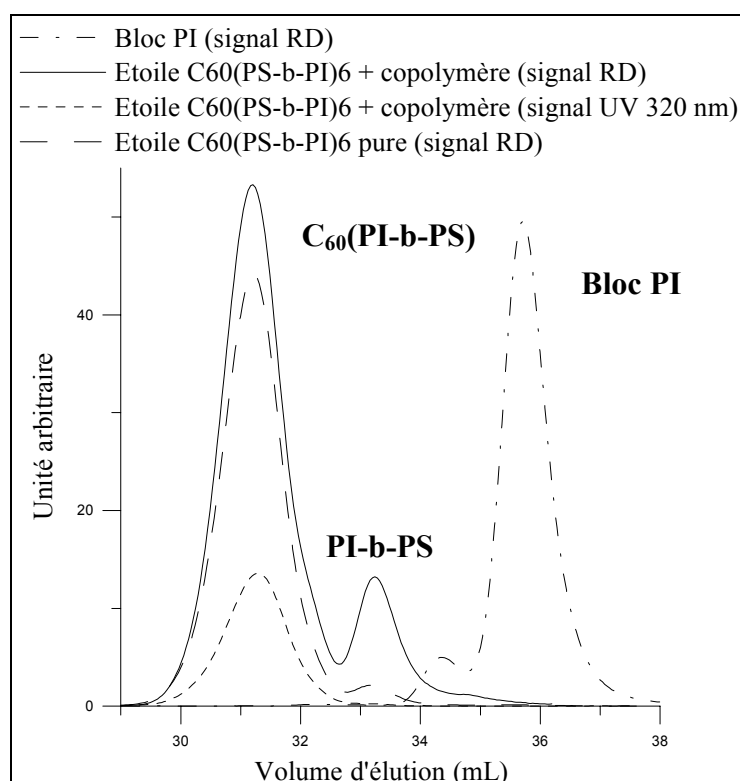
*Tableau II.3 Récapitulatif des masses molaires des copolymères PS-b-PI synthétisés.*

#### 1.3.2. Synthèse d'étoiles copolymère à blocs de type $C_{60}(PS-b-PI)_6$

Pour la synthèse d'étoile copolymère à cœur  $C_{60}$ , nous avons mis à profit l'expérience acquise lors de la préparation des étoiles  $C_{60}(PS)_6$ . Il s'agit de préparer un copolymère à bloc bien défini possédant un carbanion terminal capable de s'additionner sur les doubles liaisons du  $C_{60}$ , et de former avec ce dernier une liaison covalente stable.

La réaction d'addition sur le  $C_{60}$  d'un copolymère à bloc PS-b-PI (préparé par la voie décrite précédemment) conduit à une étoile copolymère  $C_{60}(PI-b-PS)_6$  où la chaîne de PI est liée au fullerène. Or, il a été constaté lors d'un travail de thèse précédent<sup>11</sup> que la stabilité d'étoiles  $(PI)_6C_{60}$  était très inférieure à celle des étoiles  $(PS)_6C_{60}$ . L'instabilité de la liaison PI- $C_{60}$  a été confirmée depuis par une autre étude<sup>12</sup>. Pour éviter ce problème, nous avons choisi de greffer le copolymère par son extrémité PS. Pour cela, l'isoprène est polymérisé d'abord, suivi par l'amorçage du styrène de sorte que le carbanion terminal de la chaîne copolymère PI-b-PS $Li^+$  soit un carbanion styryle. Le greffage de ce copolymère sur le  $C_{60}$  permet ainsi de former une liaison covalente PS- $C_{60}$ , stable<sup>5</sup>.

Dans tous les cas, environ 8 PI-b-PS $Li$  ont été ajoutés par  $C_{60}$  afin de saturer le fullerène et ainsi d'atteindre la fonctionnalité maximum de 6. En fin de réaction, l'excès de branches copolymères est séparé de l'étoile  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  par fractionnement dans un mélange toluène/méthanol afin d'obtenir l'étoile  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  pure. La figure II.4 montre un exemple de suivi par SEC d'une synthèse d'étoiles copolymères à cœur  $C_{60}$ .



**Figure II.4** Exemple de chromatogrammes SEC d'une étoile  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  ( $ST_6$  56-14) avant et après fractionnement

Sur la figure II.4, le chromatogramme en points et pointillés présente le contenu du mélange réactionnel prélevé après la polymérisation de l'isoprène et avant l'ajout de styrène.

---

Il correspond au bloc PI ( $V_1=36$  mL) et montre que ce dernier a une faible polymolécularité. La présence d'une quantité faible de produit de masse molaire double de celle du bloc PI est très certainement dû à un couplage par l'oxygène présent dans la solution de méthanol servant à désactiver les carbanions. Le chromatogramme en ligne continue présente les produits de fin de réaction, c'est-à-dire après polymérisation du styrène et addition du  $C_{60}$ . Les deux produits observés correspondent respectivement à l'excès de chaînes copolymère PS-b-PI ( $V_2=33.5$  mL) et à des étoiles  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  ( $V_3=31$  mL). La masse molaire déterminée par SEC de ce dernier est 4.3 fois celle de la chaîne non greffée. Le signal UV/Vis à 320 nm confirme que le  $C_{60}$  n'est présent que dans le produit ayant le plus faible volume d'élution et qui correspond à l'étoile  $C_{60}(PS-b-PI)_6$ . Après fractionnement, l'étoile copolymère à blocs pure est obtenue avec moins de 1% de chaînes non greffées.

Les caractéristiques SEC et DDL des étoiles  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  que nous avons synthétisées ainsi que leur fonctionnalité sont rassemblées dans le tableau II.4.

Type d'échantillon		SEC (RI)				DDL	$M_w^*/M_w^{PI-b-PS (b)}$
		$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	I	$M_w^*/M_w^{PI-b-PS (a)}$	$M_w \times 10^3$	
ST <sub>6</sub> 8-27	Bloc PI	38,5	41,4	1,07		27	
	PI-b-PS	44,7	48,9	1,10		35	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	195	222	1,14	4,5	220	6,2
ST <sub>6</sub> 11-34	Bloc PI	49,8	52,4	1,05		34	
	PI-b-PS	62,3	66,4	1,07		45	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	250	273	1,09	4,1	277	6,1
ST <sub>6</sub> 12-21	Bloc PI	29,8	31,8	1,07		21	
	PI-b-PS	41,0	45,0	1,10		33	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	166	176	1,06	3,8	192	5,8
ST <sub>6</sub> 25-15	Bloc PI	20,8	22,4	1,08		15	
	PI-b-PS	46,6	48,9	1,05		40	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	188	204	1,09	4,2	230	5,8
ST <sub>6</sub> 25-25	Bloc PI	37,9	40,0	1,06		25	
	PI-b-PS	61,0	65,0	1,07		50,0	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	256	283	1,11	4,3	300	6,0
ST <sub>6</sub> 56-14	Bloc PI	19,6	21,3	1,08		14	
	PI-b-PS	76,0	80,1	1,06		70	
	(PI-b-PS) <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	326	344	1,13	4,3	420	6,0

**Tableau II.4** Récapitulatif des masses molaires des étoiles copolymères  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  synthétisées. (a) Fonctionnalité des étoiles copolymères calculée à partir des données RD, (b) Fonctionnalité calculée à partir des données DDL.

Pour la détermination par DDL de la masse molaire des étoiles, la valeur du  $d_n/d_c$  du copolymère est calculée à partir du poids des monomères. Il est à remarquer que les masses molaires des étoiles à 6 branches déterminées par SEC sont environ 4.3 fois supérieures à celles de la branche PI-b-PS. Ceci est en bon accord avec les travaux de Tsitsilianis et Ktoridis<sup>13</sup> qui ont montré que la masse molaire apparente d'une étoile de fonctionnalité 6, mesurée par SEC, correspondait à environ 4,3 fois la masse molaire de la branche.

La notation adoptée pour ce type d'étoiles est similaire à celle pour les étoiles polystyrène :  $ST_6M_w^{PS}-M_w^{PI}$  où  $ST_6$  indique que l'étoile possède une fonctionnalité de six et  $M_w^{PS}$  et  $M_w^{PI}$  sont respectivement les masses molaires des blocs PS et PI des branches de l'étoile.

## 2. Addition de macroradicaux sur le $C_{60}$ : synthèse d'étoiles à 2 et 4 branches de polystyrène

### 2.1. Rappels de quelques résultats importants

Le  $C_{60}$  est connu pour être une « éponge à radicaux ». De nombreux travaux ont montré qu'un nombre élevé de radicaux phényles ou benzyles pouvaient être additionnés sur le fullerène<sup>14,15,16</sup>. Malheureusement, le contrôle du nombre de greffons reste difficile car la vitesse d'addition est très rapide.

Fukuda et al.<sup>17</sup> ont travaillé sur l'addition de radicaux polymères. Après avoir préparé des chaînes de PS terminées par un contre radical TEMPO, ils ont réussi à former des di-adduits par addition de ces chaînes sur le  $C_{60}$ . Le mécanisme qu'ils proposent implique que le radical introduit sur le  $C_{60}$  par l'addition d'un premier  $PS^\bullet$  se recombine de manière privilégiée avec un second  $PS^\bullet$ , ce qui conduit à la formation exclusive de diadduits avec l'ouverture d'une seule double liaison sur le  $C_{60}$ .

Quelques années plus tard, Ford et al.<sup>18</sup> reprennent les études de Fukuda et al. et montrent qu'il n'y a pas présence du contre radical TEMPO sur  $C_{60}$ . Ainsi, ils confirment le mécanisme de formation des diadduits.

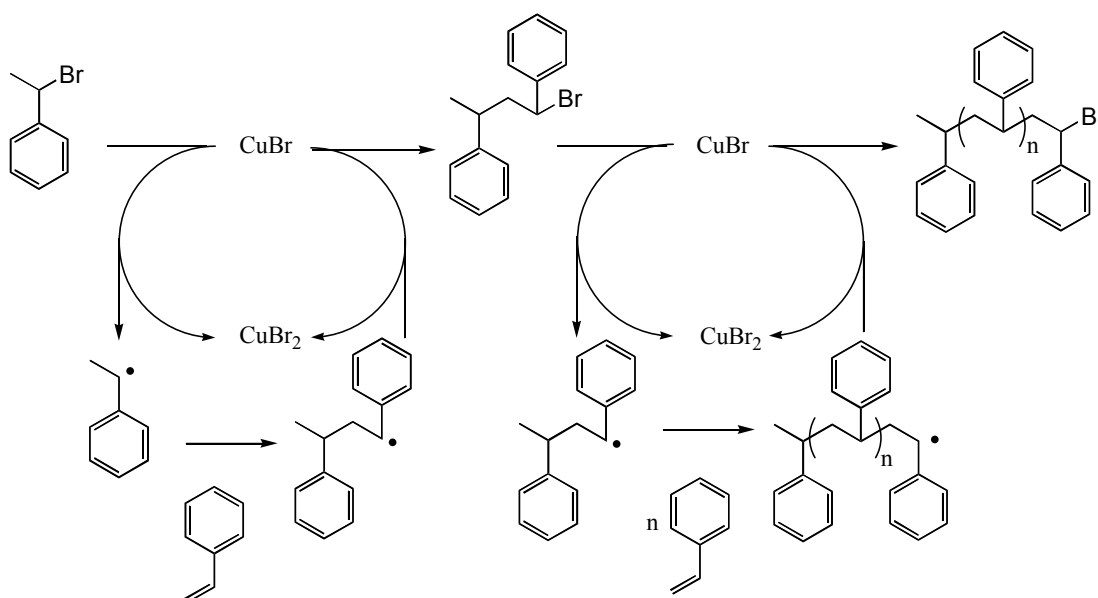
Li et al.<sup>19</sup> ont aussi travaillé sur le greffage de radicaux polymères sur le fullerène. Des polystyrènes de petites masses portant un atome de brome terminal sont préparés par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Les chaînes PS-Br, converties en macroradicaux sous l'action du système CuBr/Bipy sont ensuite additionnées sur le  $C_{60}$  selon un mécanisme d'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA). Ces auteurs concluent à la formation de mono-adduits. Cependant, leurs conclusions peuvent être mises en doute car l'interprétation de leurs résultats expérimentaux est sujette à caution (voir chapitre I).

C'est à la même période que Mathis et al.<sup>2</sup> démontrent que le mécanisme observé par Fukuda s'applique aussi à l'addition de chaînes polystyrène par ATRA. De plus, ils sont les premiers à montrer qu'il est possible de préparer aussi bien des tétra-adduits que des di-adduits. Le contrôle de la fonctionnalité  $f$  ( $f=2$  ou  $4$ ) se fait simplement en ajustant la stoechiométrie PS-Br/ $C_{60}$ . L'addition des macroradicaux se fait par paire en position 1,4 sur un même hexagone du fullerène<sup>3</sup>.

## 2.2. Synthèse d'étoiles à 2 et 4 chaînes polystyrène $C_{60}(PS)_2$ et $C_{60}(PS)_4$

Par la suite, nous nommerons étoiles à deux branches les diadduits  $C_{60}(PS)_2$  bien qu'il ne s'agisse que de chaînes linéaires de PS comportant une molécule de  $C_{60}$  en leur milieu.

Les étoiles  $C_{60}(PS)_2$  et  $C_{60}(PS)_4$  sont préparées en 2 étapes. La première consiste à polymériser le styrène par ATRP <sup>20,21</sup>. Cette polymérisation permet en une seule étape d'accéder à des chaînes de PS-Br réunissant toutes les conditions requises pour notre travail : une polymolécularité faible ( $\leq 1.3$ ) et une fonction terminale permettant la réaction d'addition par ATRA sur les doubles liaisons du  $C_{60}$ . Le schéma du mécanisme d'ATRP du styrène est représenté sur la figure II.5. Les conditions de synthèse des chaînes de PS par ATRP sont détaillées en annexes.



**Figure II.5** Schéma du mécanisme réactionnel de l'ATRP du styrène <sup>21</sup>.

La seconde étape consiste à faire réagir le PS-Br avec le  $C_{60}$  selon un mécanisme d'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) également appelée « réaction de Kharasch » <sup>22,23</sup> du nom de son inventeur. Il s'agit de générer un macro-radical  $PS^\bullet$  capable de s'additionner sur une double liaison 6-6 du  $C_{60}$  par rupture réversible de la liaison C-Br terminale du PS-Br en présence de CuBr et de 2,2' bipyridine. Un rapport molaire PS-Br/ $C_{60}$ =1 permet d'obtenir le diadduit pur. La même réaction menée pendant 160 heures avec un rapport molaire PS/ $C_{60}$ =8 conduit à la formation d'un mélange de tétra-adduits et de

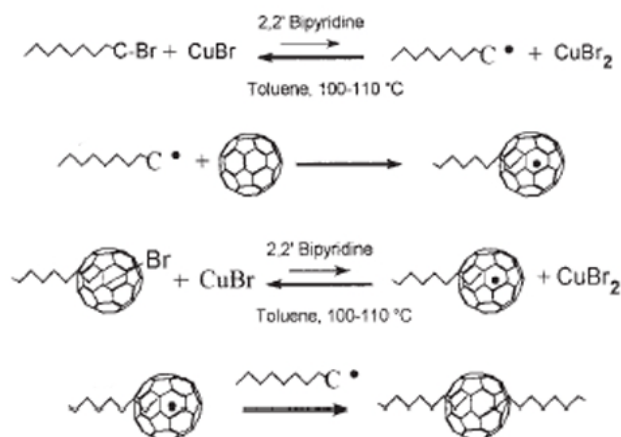
chaînes polymères n'ayant pas réagies. Par contre, il n'y a pas présence de di-adduits si le temps de réaction est suffisamment long.

Dans ces conditions, les temps de réaction (plusieurs jours) sont un facteur limitant dans la préparation d'étoiles. Nous avons donc cherché des conditions permettant de réduire les temps de réaction.

### 2.2.1. Recherche des conditions de réaction optimales et synthèse d'étoiles $C_{60}(PS)_2$

Dans le but de déterminer les conditions optimum de réaction, nous avons fait varier plusieurs paramètres tels que la quantité de sels de cuivre, le temps de réaction et la masse molaire des branches. Afin d'éviter tous risques d'obtention d'adduits supérieur à 2, nous avons choisi de faire réagir le  $C_{60}$  et les chaînes de PS dans les proportions 1/1.

La réaction d'addition de macroradicaux sur le  $C_{60}$  nécessite que les chaînes PS-Br soient converties en macro-radicaux. D'après le mécanisme d'addition, présenté en figure II.6, la concentration en sels de cuivre devrait influencer la réaction. Nous avons donc commencé par faire varier ce paramètre. Le nombre d'équivalent en CuBr est calculé en fonction du nombre de moles de chaînes PS-Br, le nombre d'équivalent en Bipy restant fixé à CuBr/Bipy = 0.5.



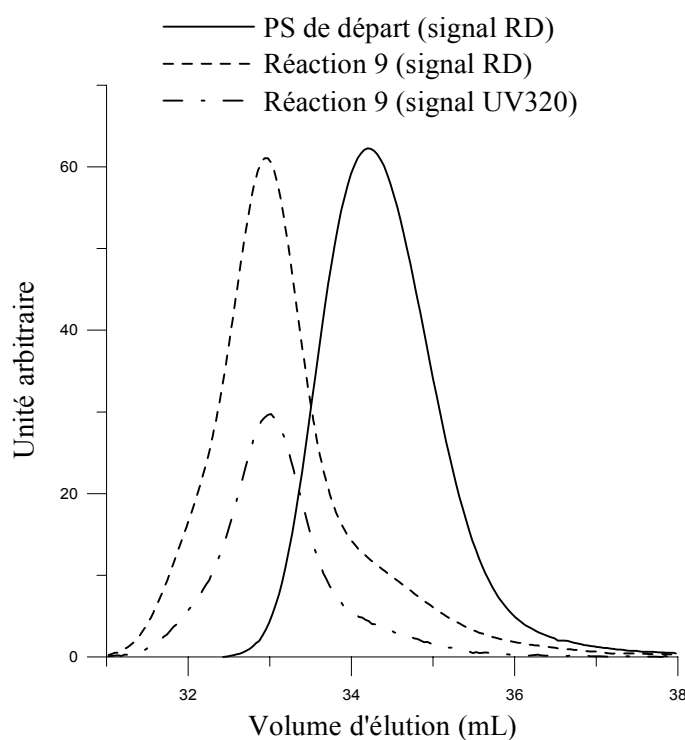
**Figure II.6** Mécanisme de formation d'un diadduit  $C_{60}(PS)_2$ .

Pour cette étude, les étoiles  $C_{60}(PS)_2$  ont été synthétisées en utilisant des PS-Br de masses molaires  $37.10^3$  ou  $28.10^3$   $g.mol^{-1}$ . L'analyse élémentaire des PS-Br a permis de s'assurer qu'elles sont bien fonctionnalisées en bout de chaînes par un atome de brome. Le tableau II.5 rassemble les caractéristiques des PS-Br « parents ».

Type d'échantillon	SEC (RI)			DDL
	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	I	$M_w \times 10^3$
PS-Br	23,0	28,8	1,25	28
PS-Br	31,5	37,6	1,19	37

**Tableau II.5** Récapitulatif des masses molaires et des indices de polymolécularité des PS-Br synthétisés pour l'étude de la vitesse de réaction.

Les produits des réactions d'addition sur le fullerène ont été analysés par SEC. Un exemple de chromatogramme est présenté en figure II.7. Sur cette figure, le signal en trait plein ( $V_1=34.5\text{mL}$ ) correspond au PS-Br de départ et les deux traces en pointillés correspondent au produit de réaction. Le signal RD du produit indique que la grande majorité des branches a réagi pour donner un produit de masse double ( $V_2=33\text{mL}$ ). La réponse du détecteur UV/Vis à 320 nm indique que le  $C_{60}$  n'est présent que dans ce dernier produit. Il s'agit donc effectivement d'étoiles  $C_{60}(PS)_2$ .



**Figure II.7** Chromatogramme SEC résultant de la réaction 9 (voir tableau II.6).

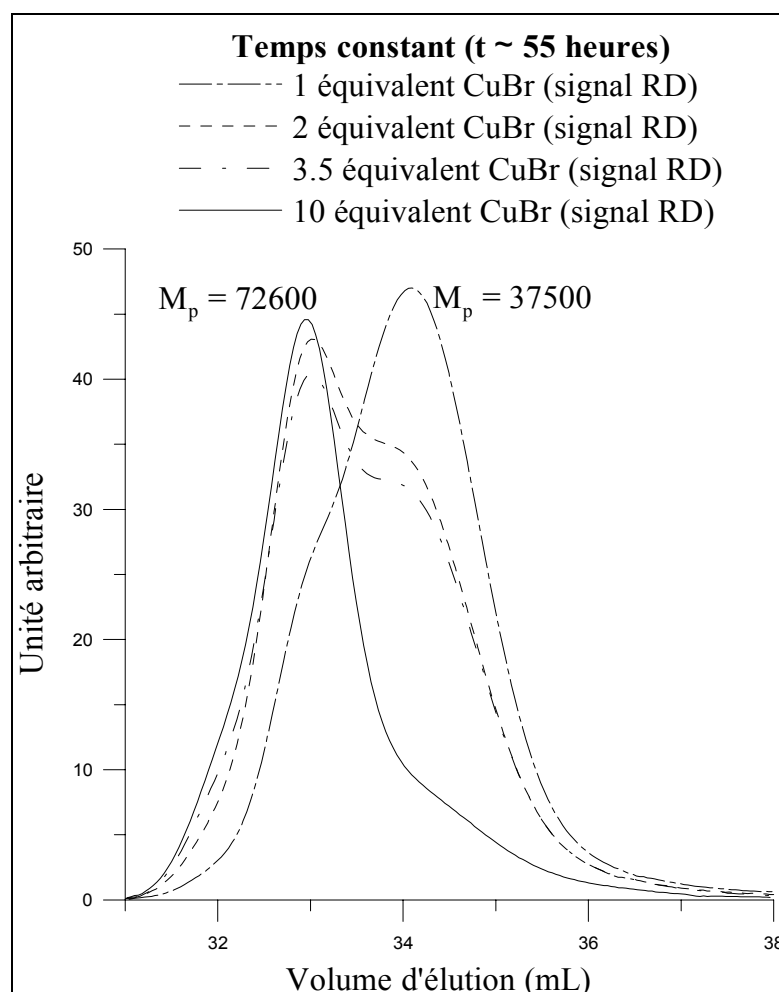
Le fait que le signal du détecteur réfractométrique est proportionnel à la quantité de matière, permet d'extraire des informations quantitatives sur le pourcentage d'étoiles  $C_{60}(PS)_2$  synthétisées. Le tableau II.6 rassemble les résultats obtenus en fonction des conditions de réaction utilisées pour cette étude.



Numéro de réaction	Masse molaire du PS-Br de départ (x 10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Nombre d'équivalents de CuBr	Temps de réaction à 110°C (heures)	% PS-Br	% C <sub>60</sub> (PS) <sub>2</sub>
1	37	1	55	~ 90	~ 10
2	37	2	55	40	60
3	37	3,5	24	75	25
4	37	3,5	55	40	60
5	37	3,5	77	50	50
6	37	3,5	96	25	75
7	37	4	65	20	80
8	37	5	50	10	90
9	37	10	55	< 5	> 95
10	28	1	60	75	25
11	28	5	60	10	90
12	28	10	60	< 5	> 95

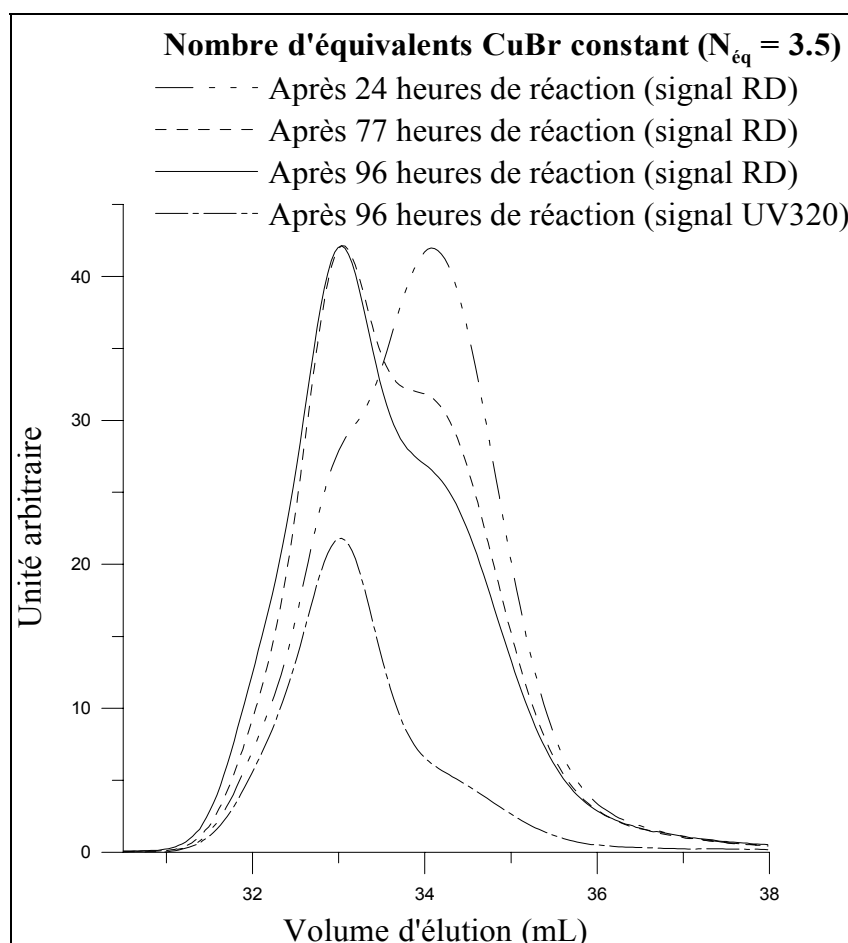
**Tableau II.6** Tableau rassemblant les résultats de la réaction d'addition de 2 chaînes PS sur le C<sub>60</sub> par ATRA en fonction des conditions de réaction utilisées.

Examinons tout d'abord l'influence de la quantité de sels de cuivre introduit. La figure II.8 présente les signaux RD des réactions 1, 2, 8 et 9 où le nombre d'équivalents en CuBr varie de 1 à 10 pour des temps de réaction comparables (t~55 heures). Nous observons qu'avec 1 équivalent de CuBr, la réaction d'addition a à peine commencé. Tandis qu'avec 10 équivalents, l'addition des deux chaînes PS sur le C<sub>60</sub> est quasiment terminée. Il y a donc effectivement une relation directe entre la quantité de sels de cuivre et la vitesse de réaction. En effet, en augmentant la quantité de CuBr, la concentration instantanée en radicaux augmente. La probabilité que des radicaux s'additionnent sur le C<sub>60</sub> est donc plus grande, ce qui augmente l'efficacité de la production d'adduits.



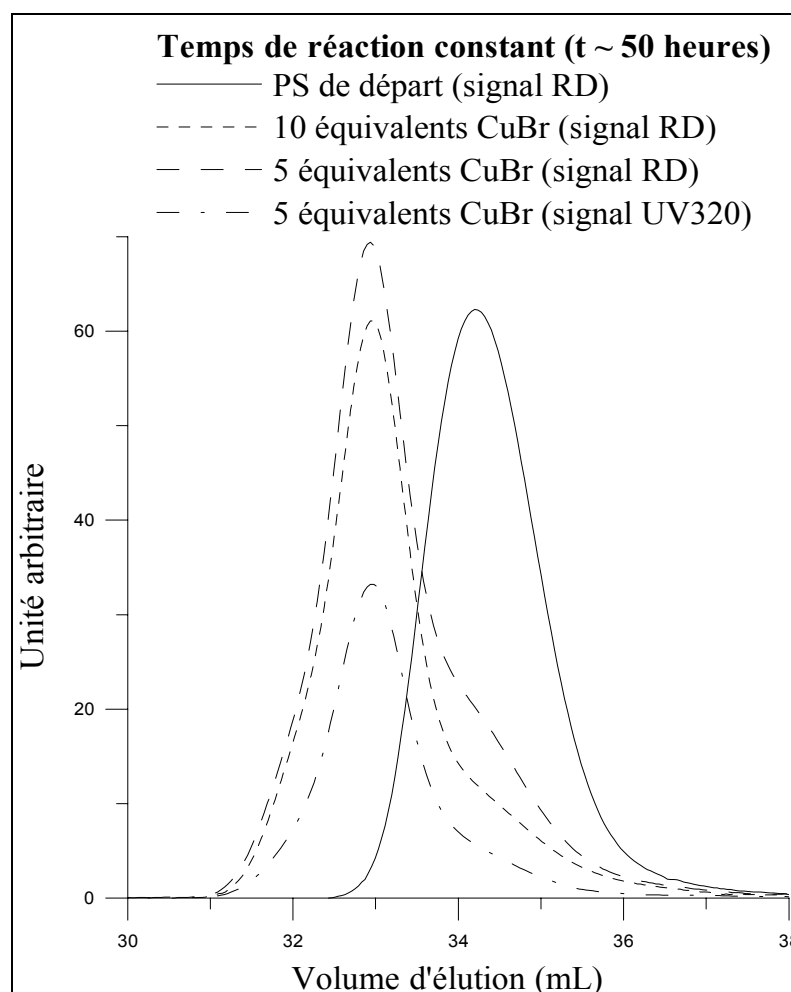
**Figure II.8** Chromatogramme SEC résultant de la synthèse de  $C_{60}(PS)_2$  pour différents équivalents de sel de cuivre.

Un autre paramètre important est le temps de réaction. La figure II.9 résume les chromatogrammes des réactions menées avec 3.5 équivalents de CuBr pendant des temps variant de 24 à 96 heures à  $110^\circ\text{C}$ . Au bout de 24 heures, le taux de conversion est encore faible car il reste encore 75% de branches non greffées. Même après 4 jours de chauffage à  $110^\circ\text{C}$ , l'addition sur le  $C_{60}$  n'est pas entièrement terminée car il reste encore environ 25% de branches non accrochées au fullerène, comme l'indique le signal RD.



**Figure II.9** Chromatogrammes SEC des résultats de la synthèse de  $C_{60}(PS)_2$  en fonction du temps de réaction ( $N_{eq} = 3.5$ ).

La figure II.10 présente les résultats des réactions 8 et 9 où nous comparons la quantité de sel de cuivre utilisé (5 et 10 équivalents) pendant environ 50 heures. Les résultats ne sont pas franchement différents et montrent l'obtention d'étoiles  $C_{60}(PS)_2$  à plus de 90%. Il ne semble donc pas nécessaire d'utiliser 10 équivalents au lieu de 5 équivalents. Un temps de réaction un peu plus long devrait permettre d'obtenir, avec 5 équivalents de CuBr, les mêmes résultats qu'avec 10 équivalents. Nous avons donc considéré que les conditions optimales de formation des étoiles  $C_{60}(PS)_2$  consiste à utiliser 5 équivalents de CuBr avec un temps de chauffage d'environ 60-70 heures à 110°C.



**Figure II.10** Chromatogramme SEC résultant de la synthèse de  $C_{60}(PS)_2$  en présence de 5 et 10 équivalents de  $CuBr$ .

Une étude similaire avec des branches PS-Br de  $28.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$  (voir tableau II.6) a aussi conduit à des rendements supérieurs à 90% en utilisant 5 équivalents de  $CuBr$  pendant 60 heures à  $110^\circ\text{C}$ .

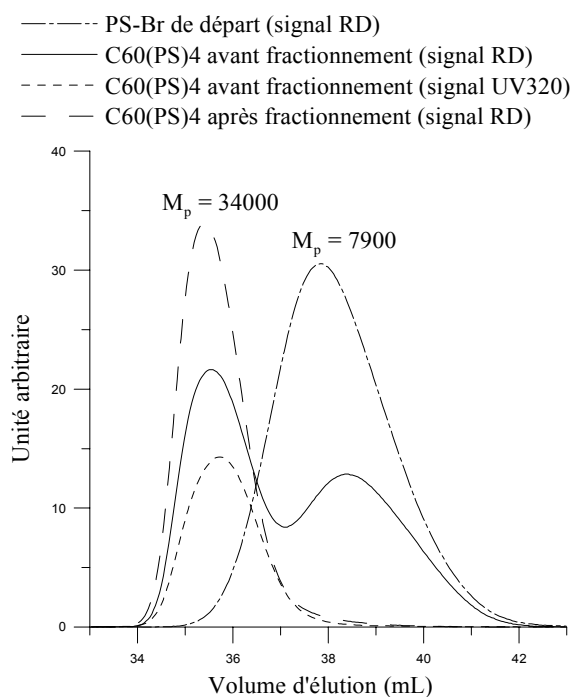
Les conditions de réaction optimales déterminées précédemment nous ont permis de synthétiser des étoiles  $C_{60}(PS)_2$  par réaction d'addition radicalaire. Les caractéristiques de ces étoiles  $C_{60}(PS)_2$  et de leurs branches sont rassemblées dans le tableau II.7.

Nom de l'échantillon		SEC (RI)			DDL
		$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	I	$M_w \times 10^3$
ST <sub>2</sub> 10	Branche	3,4	4,4	1,30	-
	Etoile	7,0	9,1	1,30	-
ST <sub>2</sub> 20	Branche	7,2	8,9	1,25	-
	Etoile	14,5	18,1	1,24	-
ST <sub>2</sub> 30	Branche	12,2	16,1	1,32	-
	Etoile	28,7	36,7	1,28	-
ST <sub>2</sub> 60	Branche	23,0	28,8	1,25	-
	Etoile	56,3	67,4	1,20	-
ST <sub>2</sub> 80	Branche	35,6	41,9	1,18	-
	Etoile	72,7	88,2	1,21	-

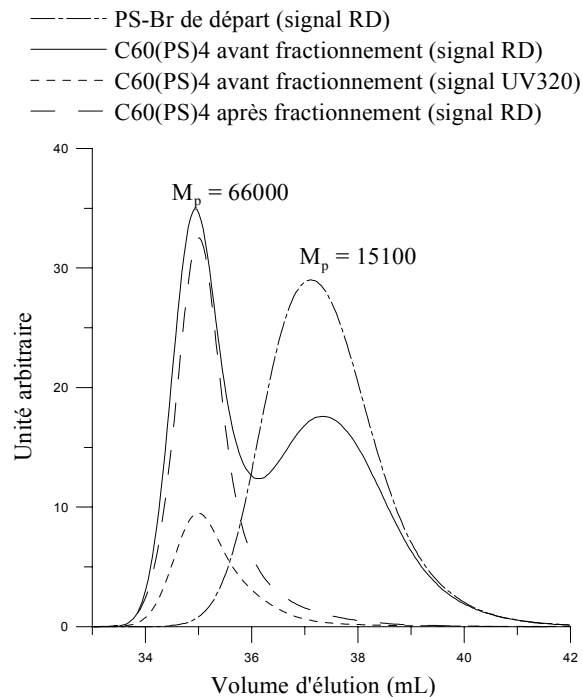
**Tableau II.7** Récapitulatif des masses molaires et des indices de polymolécularité des étoiles  $C_{60}(PS)_2$  et de leurs branches PS-Br.

### 2.2.2. Synthèse d'étoiles $C_{60}(PS)_4$ par voie radicalaire « vivante »

Des étoiles de fonctionnalité  $f=4$  ont aussi été synthétisées par addition radicalaire de PS-Br sur le  $C_{60}$ . Il est à noter que l'addition de quatre branches polymères par cette réaction induit l'ouverture de seulement 2 doubles liaisons contrairement à la voie anionique qui, pour la même fonctionnalité, ouvre 4 doubles liaisons. De plus, nous avons vu qu'il n'est pas possible d'ajouter plus de 4 chaînes PS sur le  $C_{60}$  par cette voie. Nous avons donc choisi d'ajouter les chaînes de PS en excès par rapport au fullerène ( $PS/C_{60}=8$ ) afin d'éviter la formation de tous adduits inférieur à 4. En utilisant les conditions optimales établies dans l'étude précédente (5 équivalents de CuBr et 10 équivalents de Bipy à 110°C dans le toluène), la réaction d'addition est terminée en 60-70 heures. L'analyse SEC (voir figure II.11 et II.12) révèle la présence de deux produits seulement : des chaînes en excès (~50%) et des étoiles  $C_{60}(PS)_4$ . Les signaux aux plus faibles volumes d'élution sont aisément attribuables aux étoiles  $C_{60}(PS)_4$  car ils correspondent à des masses molaires quatre fois supérieures à celles des branches et le signal UV<sub>320</sub> indique la présence de  $C_{60}$  uniquement dans ces produits.



**Figure II.11** Chromatogramme SEC d'une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $34000 \text{ g.mol}^{-1}$  avant et après fractionnement.



**Figure II.12** Chromatogramme SEC d'une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $66000 \text{ g.mol}^{-1}$  avant et après fractionnement.

Les conditions de réaction que nous avons utilisées permettent de diviser par deux le temps d'addition des chaînes PS sur le  $C_{60}$ . En effet, seul 60-70 heures sont nécessaires à l'obtention des tétraadduits au lieu de 130 heures lors de travaux précédents<sup>3,4</sup>. Le produit final est fractionné dans un mélange toluène méthanol afin d'éliminer l'excès de chaînes PS et d'obtenir les étoiles  $C_{60}(PS)_4$  pures (voir figure II.11 et II.12). Le tableau II.8 résume les caractéristiques des branches PS-Br et des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  que nous avons synthétisées.

Type d'échantillon		SEC (RI)			DDL
		$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	I	$M_w \times 10^3$
ST <sub>4</sub> 20	Branche	3,6	4,7	1,30	-
	Etoile	17,6	20,4	1,16	-
ST <sub>4</sub> 25	Branche	4,8	6,3	1,34	-
	Etoile	23,1	27,5	1,19	-
ST <sub>4</sub> 30	Branche	5,9	7,8	1,32	-
	Etoile	29,4	34,7	1,18	-
ST <sub>4</sub> 60	Branche	11,5	15,1	1,31	-
	Etoile	54,7	59,2	1,18	-
ST <sub>4</sub> 100	Branche	23,6	28,3	1,20	26
	Etoile	74,0	86,9	1,17	100

**Tableau II.8** Récapitulatif des masses molaires et des indices de polymolécularité des branches et des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  synthétisées.

En conclusion, la voie de synthèse radicalaire offre la possibilité de préparer des étoiles à cœur  $C_{60}$  de fonctionnalité contrôlée ( $f=2$  ou  $4$ ) et de polymolécularité faible. Ces étoiles sont suffisamment « modèles » pour être utilisées dans l'étude de l'organisation du  $C_{60}$  dans une matrice copolymère PS-b-PI (voir Chapitre III).

Le mécanisme d'addition par ATRA étant différent de celui utilisé pour la préparation d'étoiles de fonctionnalité 6 (addition de carbanion), il nous a paru pertinent d'étudier la stabilité thermique de ces étoiles « radicalaires » afin de la comparer à celle des étoiles  $C_{60}(PS)_6$ <sup>5</sup>.

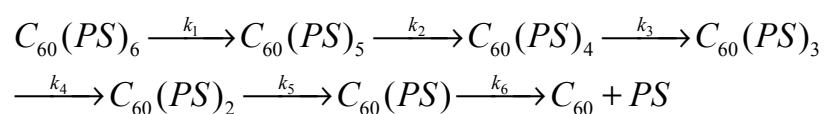
### 3. Etude de la stabilité thermique d'étoiles à cœur $C_{60}$ préparées par ATRA

#### 3.1. Rappels de quelques résultats sur la dégradation thermique d'étoiles $C_{60}(PS)_6$

Les étoiles à cœurs  $C_{60}$  de type  $C_{60}(PS)_6$  possèdent de nombreuses propriétés<sup>8,9,25,26</sup>. En vue d'éventuelles applications, Mathis et al. ont étudié leur stabilité thermique<sup>5</sup>. Ces étoiles  $C_{60}(PS)_6$  offrent, par leur caractère « modèle » (polymolécularité des branches très faible et très bon contrôle de la fonctionnalité), l'opportunité d'étudier en détail la stabilité thermique de la liaison entre un fullerène et une chaîne greffée par chromatographie

d'exclusion stérique (SEC) multi-détecteurs. En effet, le détecteur réfractométrique différentiel (RD) permet de suivre quantitativement l'évolution de la concentration en étoiles et en greffons coupés et le détecteur DDL donne l'évolution de la masse molaire des étoiles. De plus, la présence éventuelle de  $C_{60}$  dans les diverses fractions est signalée par le détecteur spectrophotométrique placé à la longueur d'onde de 320 nm où seuls le  $C_{60}$  et ses dérivés absorbent.

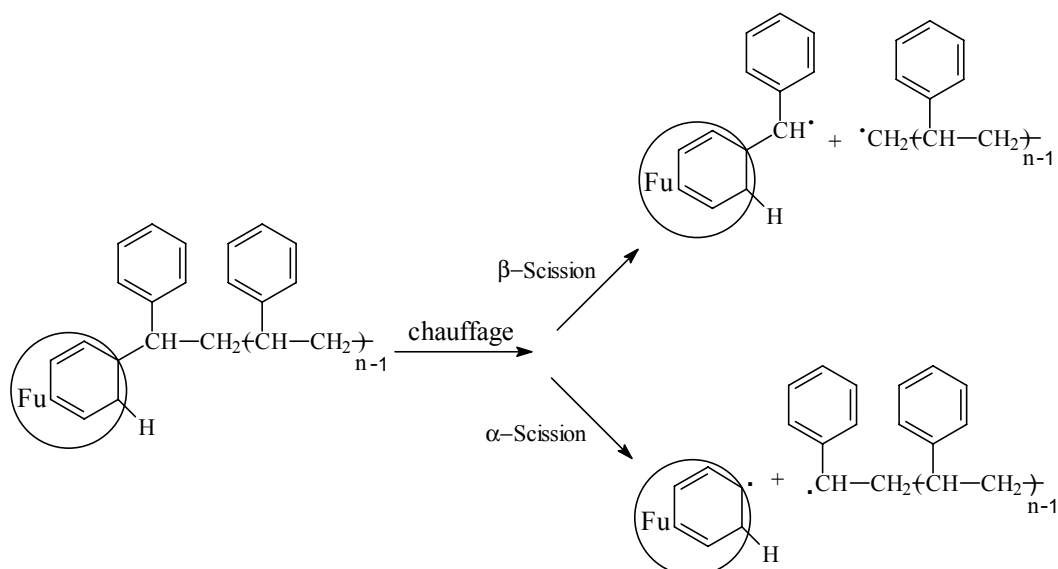
Ces chercheurs ont mené leur étude dans le toluène en faisant varier la température ( $85^\circ\text{C} \leq T \leq 111^\circ\text{C}$ ) et la masse molaire des branches de l'étoile ( $3500 \text{ g.mol}^{-1} \leq M_{\text{wBranche}} \leq 300000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les résultats obtenus montrent i) que la rupture des chaînes se fait au niveau de la liaison chaîne- $C_{60}$  et ii) que la fonctionnalité de l'étoile diminue progressivement et iii) que la vitesse de dégradation diminue fortement avec la fonctionnalité de l'étoile. Pour expliquer leurs résultats, ils mettent en avant un mécanisme de dégradation pas à pas où la rupture d'une première chaîne de l'étoile se fait avant toute rupture d'une deuxième chaîne et ainsi de suite tel que :



Ces auteurs ont réussi à déterminer les deux premières constantes  $k_1$  et  $k_2$  et, dans certains cas, la troisième constante de vitesse  $k_3$ . Cependant, ce mécanisme de dégradation est en désaccord avec le mécanisme proposé par Ginzburg et al.<sup>27</sup>, qui pour expliquer l'évolution des produits résultant de la pyrolyse d'étoiles  $C_{60}(PS)_x$ , propose que la rupture d'une première liaison  $C_{60}$ -chaîne entraîne la rupture simultanée des cinq autres liaisons. Mathis et al. ont aussi montré que la liaison PS- $C_{60}$  devient plus fragile lorsque la masse molaire des branches augmente. Leur étude en fonction de la température a permis de déterminer des énergies d'activation de l'ordre de  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour ces réactions.

Mathis et al. ont aussi étudié, par spectroscopie de masse MALDI-TOF, les produits de la dégradation de ces étoiles  $C_{60}(PS)_6$ , et en particulier les branches coupées. Cette étude a révélé l'existence de deux familles de chaînes : l'une identique au polystyrène qui a été greffé et une autre dont les masses molaires diffèrent de 14 unités de masse. Ceci a permis de mettre en évidence deux types de coupure des liaisons  $C_{60}$ -greffon : une coupure en position  $\alpha$  du fullerène (majoritaire) et une coupure en position  $\beta$  comme le montre la figure II.13.





**Figure II.13** Mécanisme de coupure de chaînes de PS sur le  $C_{60}$  par dégradation thermique d'une étoile  $C_{60}(PS)_6$  <sup>5</sup>.

L'existence de coupures en position  $\beta$  est aussi confirmée par les résultats SEC où on peut voir l'émergence d'un signal de masse molaire inférieure à  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$  contenant du  $C_{60}$  et qui correspond à des fullerènes portant plusieurs résidus  $-\text{CH-Ph}$  <sup>5</sup>.

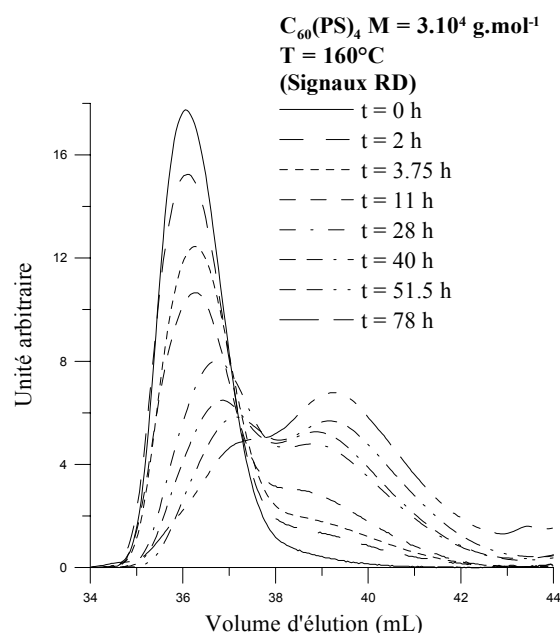
Le mécanisme d'addition de carbanions sur le  $C_{60}$  pour former une étoile  $C_{60}(PS)_6$  est différent de celui d'additions de macroradicaux sur le fullerène. En effet, l'addition de 2 chaînes par addition radicalaire s'effectue en 1,4 sur un même hexagone du fullerène tandis que, les chaînes greffées par addition de carbanions sont beaucoup plus éloignées les unes des autres. Il nous a paru intéressant de regarder si le mécanisme de coupure des chaînes est affecté par cette différence d'implantation.

### 3.2. Etude de la stabilité thermique d'étoiles $C_{60}(PS)_4$

La préparation des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  impliquant un chauffage de plusieurs jours à  $110^\circ\text{C}$ , ces étoiles sont forcément stables à cette température. Pour suivre la stabilité thermique de ces étoiles, il nous a donc paru judicieux de conduire cette étude à des températures plus élevées afin de ne pas être confronté à des cinétiques de réaction trop lente. Nous avons choisi de conduire notre étude dans le 2-méthylnaphtalène à des températures  $140^\circ\text{C} \leq T \leq 180^\circ\text{C}$ . Le choix s'est porté sur ce bon solvant du  $C_{60}$  en raison de sa température d'ébullition élevée ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ) et de son caractère apolaire. Ce solvant présente aussi l'avantage, par rapport à d'autres bons solvants du fullerène, de ne pas posséder de fonction halogène qui pourrait perturber l'étude par addition de molécules de solvant sur le  $C_{60}$ .

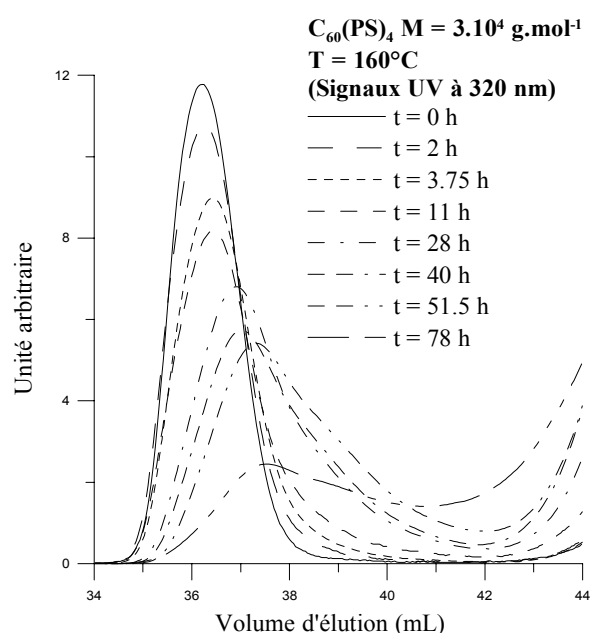
Les étoiles  $C_{60}(PS)_4$  synthétisées par ATRA possèdent, comme leurs analogues à 6 branches, un caractère « modèle » (faible indice de polymolécularité des chaînes, parfait contrôle de la fonctionnalité) de sorte que nous pouvons également utiliser la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) multi-détecteurs pour suivre la dégradation thermique. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la concentration en étoiles et en greffons par SEC.

Les figures II.14 et II.15 représentent l'évolution du signal RD et  $UV_{320}$  d'étoiles à quatre branches, de masse molaire  $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (la masse molaire de la branche étant de  $8 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), en solution dans le 2-méthylnaphtalène à  $160^\circ\text{C}$ .



**Figure II.14** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à  $160^\circ\text{C}$ .

Chromatogramme SEC, détecteur RD.



**Figure II.15** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à  $160^\circ\text{C}$ .

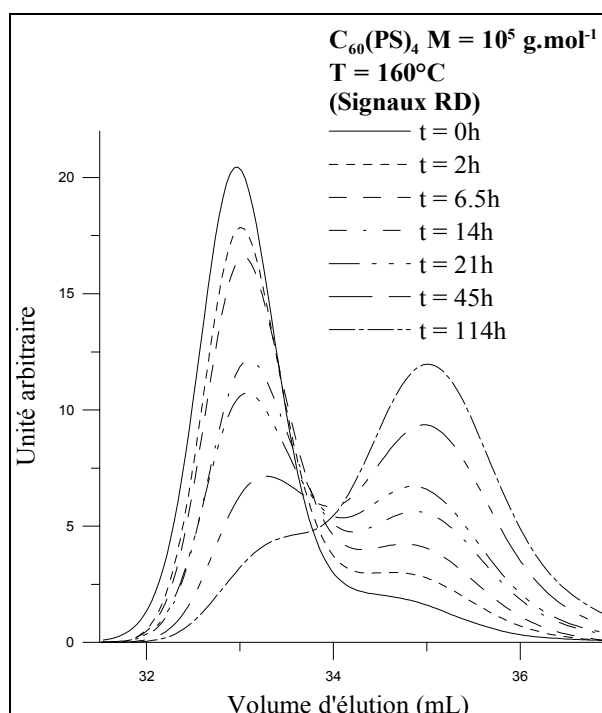
Chromatogramme SEC, détecteur UV à 320 nm.

Nous observons sur la figure II.14, une diminution de la concentration en étoile  $C_{60}(PS)_4$  (volume d'élution d'environ 36mL) accompagnée de la formation simultanée d'un produit ayant la même masse molaire que la chaîne PS greffé (volume d'élution d'environ 39mL). Ce dernier produit ne contient pas de  $C_{60}$  car nous n'observons pas une augmentation correspondante du signal  $UV_{320}$  à 39mL (voir figure II.15). La dégradation des étoiles s'effectue donc par la coupure des chaînes au niveau de la liaison  $C_{60}$ -greffon comme cela

avait été observé lors de l'étude de la stabilité thermique d'étoiles  $C_{60}(PS)_6$ . De plus, la figure II.14 indique que le maximum du signal des étoiles se déplace progressivement vers les plus grands volumes d'élution et donc, vers les plus petites masses molaires. Les résultats expérimentaux ne fournissent aucune évidence claire d'une éventuelle coupure concomitante des deux chaînes attachées sur un même hexagone qui conduirait au passage direct de  $C_{60}(PS)_4$  à  $C_{60}(PS)_2$ . Au contraire, la fonctionnalité de l'étoile semble diminuer avec le temps : les branches greffées sur le fullerène se détachent progressivement. Les résultats expérimentaux semblent donc montrer que le mécanisme de dégradation de ces étoiles est similaire à celui des étoiles à six branches. Il s'agit d'un mécanisme de rupture pas à pas où les tétra-adduits sont transformés en tri-adduits, puis en di-adduits et ainsi de suite.

### ***3.3. Influence de la taille des greffons sur la stabilité thermique des étoiles***

Dans le cas des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  préparées par anionique, la stabilité thermique des étoiles diminue lorsque la taille des greffons passe de  $10^3$  à  $10^5$   $g.mol^{-1}$ . Pour les polystyrènes préparés par ATRP, il est difficile d'atteindre de très grandes masses molaires, ce qui limite le domaine d'étude. Nous avons comparé la stabilité thermique de l'étoile  $C_{60}(PS)_4$  ( $M_w^* = 30.10^3$   $g.mol^{-1}$ ) précédente avec une étoile dont la masse molaire de la branche est de  $28.10^3$   $g.mol^{-1}$  ( $M_w^* = 100.10^3$   $g.mol^{-1}$ ). La figure II.16 présente les chromatogrammes de la dégradation des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  ( $M_w^* = 100.10^3$   $g.mol^{-1}$ ).



**Figure II.16** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{28000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à  $160^\circ\text{C}$ . Chromatogramme SEC, détecteur RD.

La comparaison des chromatogrammes figure II.14 et II.16, aux temps de réaction de respectivement 51,5 et 45 heures, ne fait pas apparaître de différence notable. En effet, la concentration en étoiles et en branches est approximativement identique. La différence de masse molaire des chaînes PS des 2 étoiles à 4 branches étudiées est cependant trop faible pour conclure sur l'influence de la taille de la branche sur la stabilité de la liaison PS- $C_{60}$ .

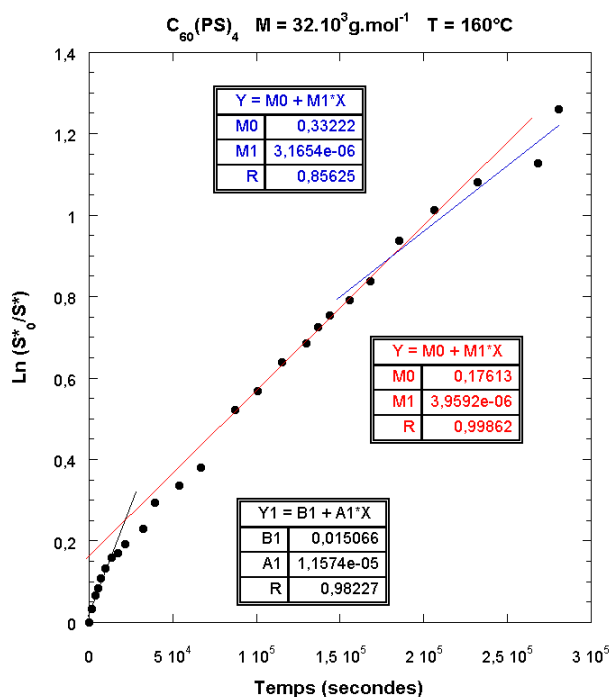
### 3.4. Etude des vitesses de dégradation

Le mécanisme de dégradation des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  semble être identique au mécanisme pas à pas observé pour les étoiles  $C_{60}(PS)_6$  (voir paragraphe 2.3.2). Nous allons tenter de confirmer ces résultats par la détermination des constantes de vitesse de dégradation thermique.

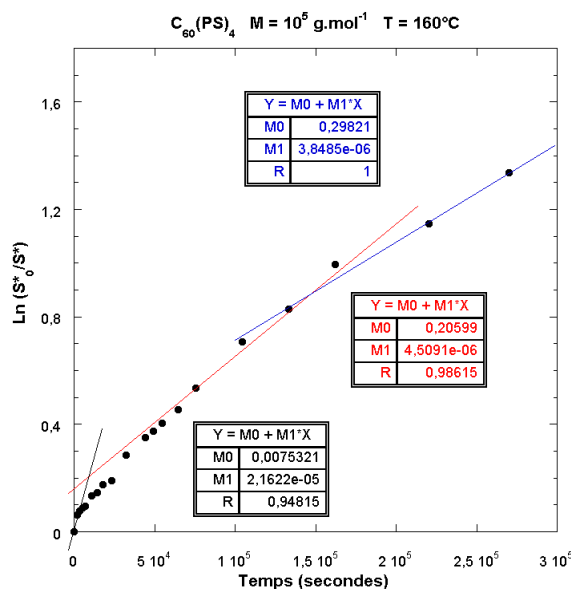
Etant donné que la réponse du détecteur réfractométrique est proportionnelle à la quantité de matière, il est possible de déterminer la concentration des produits à l'aide du calcul de la surface RD (S) de chaque pic. De plus, comme le mécanisme semble s'effectuer pas à pas, les réactions de rupture progressive des chaînes sont des réactions d'ordre 1. En traçant l'évolution  $\ln(S^*_0/S^*)$  en fonction du temps, nous allons pouvoir déterminer des

constantes de vitesse des réactions de dégradation des étoiles  $C_{60}(PS)_4$ . Ici,  $S^*_0$  et  $S^*$  sont respectivement les surface des signaux RD de l'étoile  $C_{60}(PS)_4$  au temps  $t=0$  et au temps  $t$ .

Les figures II.17 et II.18 montrent la variation  $\ln(S^*_0/S^*)$  en fonction du temps pour des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $3 \cdot 10^4$  et  $10^5$   $g \cdot mol^{-1}$ .



**Figure II.17** Courbe  $\ln(S^*_0/S^*) = f(t)$  pour une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $32 \cdot 10^3$   $g \cdot mol^{-1}$  à  $160^\circ C$ .



**Figure II.18** Courbe  $\ln(S^*_0/S^*) = f(t)$  pour une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $10^5$   $g \cdot mol^{-1}$  à  $160^\circ C$ .

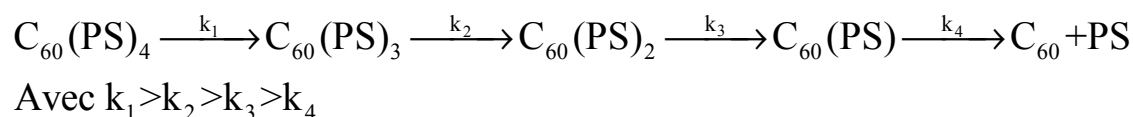
Nous n'observons pas de variation linéaire. Les courbes montrent toutes un fort ralentissement de la vitesse de dégradation. Cette tendance est similaire à celle observée pour les étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub>. Donc, dans le cas des étoiles préparées par addition radicalaire, la constante de vitesse  $k$  diminue également fortement avec la fonctionnalité des étoiles.

Sur les courbes II.17 et II.18, nous observons la présence de points de ruptures de pente. La position du premier point de rupture de pente, c'est à dire le point d'intersection de deux premières droites consécutives sur les graphiques figure II.17 et II.18, indique la quantité de branches coupées après la première dégradation de constante de vitesse  $k_1$ . Le second point de rupture indique le nombre de branche coupées après la seconde étape de dégradation. La quantité de branche qui a été coupée est donnée par l'expression  $1-\exp(-y)$  ou  $y$  est l'ordonnée du point de rupture des pentes. Sachant que la fonctionnalité des étoiles est de 4, la perte d'une branche correspond à une perte de 25% de la concentration en étoile. Le tableau II.9 donne les valeurs de rupture de pente ainsi que le pourcentage et le nombre de branche coupée aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> point de rupture de pentes.

Masse molaire des étoiles ( $\times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ )	Ordonnée au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Pourcentage de branches coupées au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Nombre de branches perdues par étoile au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Ordonnée au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes	Pourcentage de branches coupées au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes	Nombre de branches perdues par étoile au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes
30	0,26	23%	0,9	0,90	59%	2,4
100	0,20	18%	0,7	0,90	59%	2,4

**Tableau II.9** Nombre de branches perdues par étoile au point de rupture de pentes pour deux étoiles de masse molaire différente à 160°C.

On peut donc considérer que, aux incertitudes expérimentales près, la constante  $k_1$  correspond à la perte d'une première chaîne de PS de l'étoile C<sub>60</sub>(PS)<sub>4</sub> et que la constante  $k_2$  correspond à celle d'une deuxième chaînes de PS. Ces résultats sont cohérents avec un mécanisme de dégradation thermique pas à pas. Nous pouvons alors écrire :



A partir des mesures expérimentales, nous avons pu estimer les trois les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  car elles sont suffisamment différentes pour pouvoir être observées. La mesure de  $k_4$  est impossible à déterminer. En effet, sur les chromatogrammes SEC, le signal

RD du mono-adduit et celui de la branche seule sont identiques (même masses molaires). Le tableau II.10 rassemble les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$ , et  $k_3$  issues des courbes des figures II.17 et II.18. Il est important de noter que l'imprécision sur le coefficient directeur des droites ainsi que sur les points d'inflexions est grande et ne permet de donner qu'une tendance.

Température (°C)	Masse molaire des étoiles ( $x \cdot 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ )	Constante de vitesse $k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Constante de vitesse $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Constante de vitesse $k_3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
160	30	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
160	100	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$

**Tableau II.10** Constantes de vitesse apparentes déterminées à 160°C pour les deux étoiles étudiées.

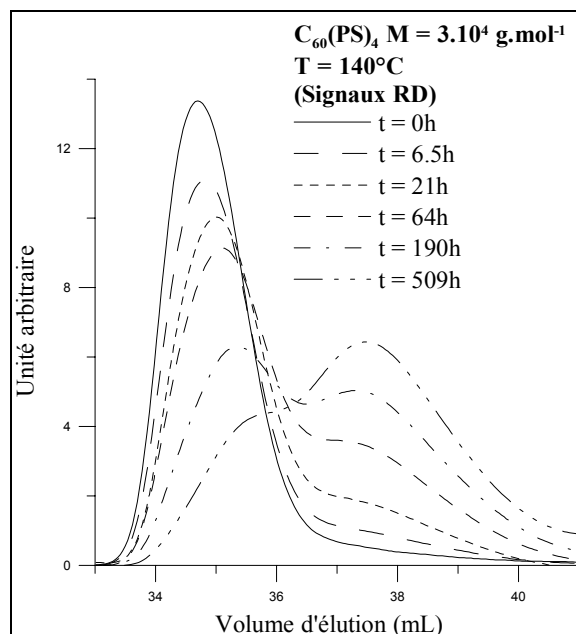
Nous observons tout d'abord que dans tous les cas  $k_1 < k_2 < k_3$ . Ceci indique que la stabilité de l'étoile augmente avec le nombre de chaînes coupées. Ensuite, nous pouvons remarquer que les constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur pour les deux étoiles étudiées. Ceci confirme que la taille des greffons (sur le domaine de masses molaires étudié) n'a pas une grande influence sur la vitesse de coupure des chaînes greffées sur le fullerène.

Nos résultats sont en accord avec un mécanisme pas à pas où les greffons se détachent du cœur C<sub>60</sub> les uns après les autres. La dégradation thermique des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>4</sub> préparées par radicalaire « contrôlée » est donc similaire à celle des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> obtenues par voie anionique.

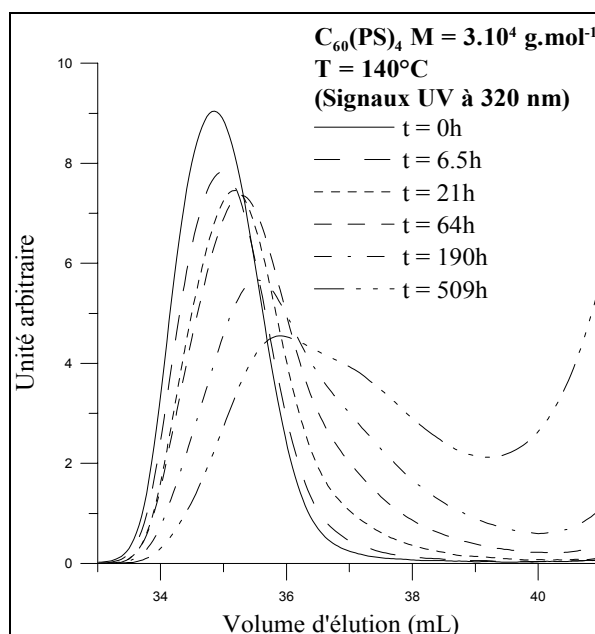
### 3.5. Influence de la température sur la vitesse de dégradation

Afin d'estimer les valeurs des énergies d'activations, nous avons étudié l'influence de la température sur la vitesse de dégradation des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>4</sub>. Pour cela, des études complémentaires de stabilité thermique ont été réalisées à 140°C et 180°C.

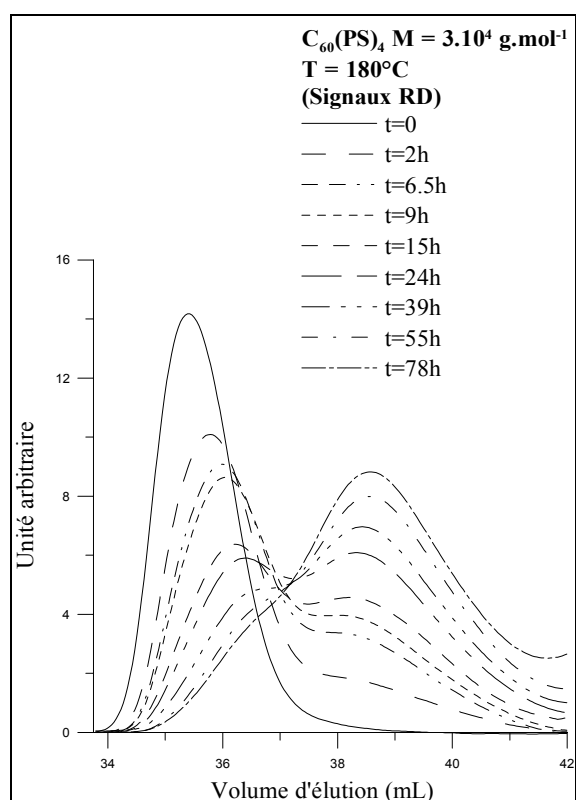
La dégradation des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>4</sub> ( $3 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à ces deux températures est donnée par les figures II.19 à II.22. Comme pour l'étude de la dégradation à T=160°C, une coupure progressive des chaînes de PS greffées sur le fullerène est observée.



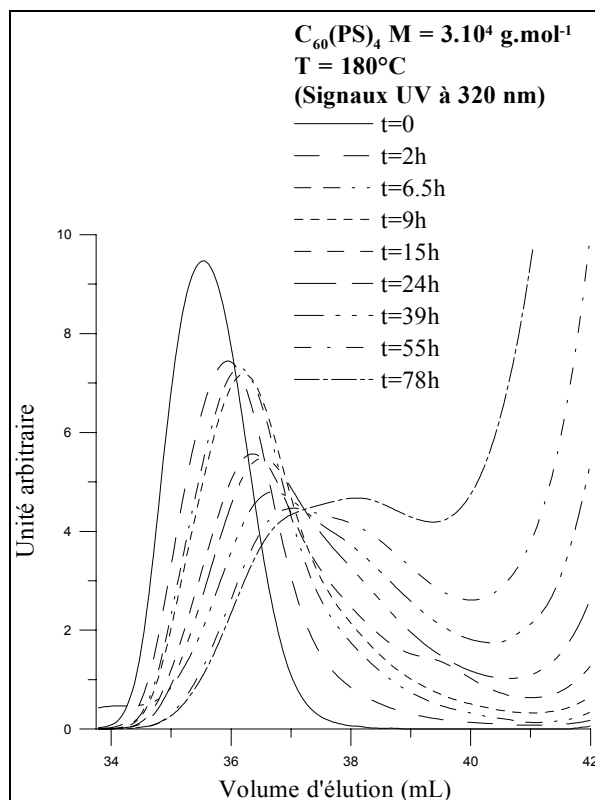
**Figure II.19** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à 140°C. Chromatogramme SEC, détecteur RD.



**Figure II.20** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à 160°C. Chromatogramme SEC, détecteur UV à 320 nm.



**Figure II.21** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à 180°C. Chromatogramme SEC, détecteur RD.

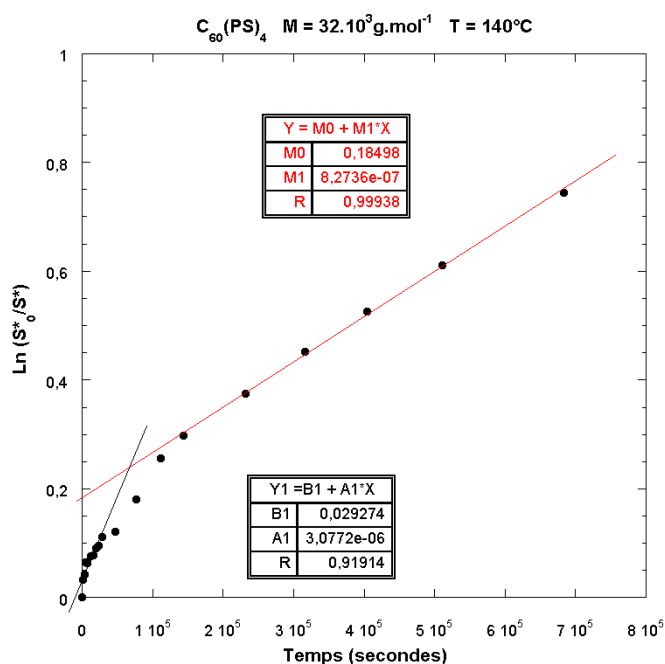


**Figure II.22** Stabilité thermique d'une étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  en solution dans le 2-méthylnaphtalène à 180°C. Chromatogramme SEC, détecteur UV à 320 nm.

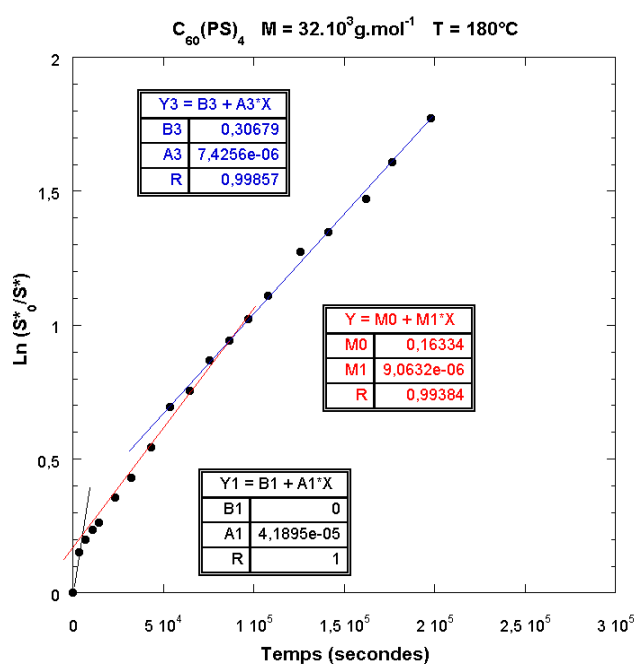


Les résultats obtenus confirment que ces étoiles préparées par addition radicalaire se comportent comme celles préparées par addition de carbanions. Nous pouvons observer une diminution progressive de la fonctionnalité des étoiles (produit de plus faible volume d'éluion) pour ces deux températures. Ceci indique que le mécanisme de rupture des chaînes pas à pas est bien identique.

D'après les figures II.19, il faut plus de 500 heures à  $140^\circ\text{C}$  pour dégrader plus de 70% des étoiles. A  $180^\circ\text{C}$  (voir figure II.21), environ 80 heures sont nécessaire pour arriver approximativement au même résultat. La température joue bien un rôle sur la vitesse de dégradation : plus la température est basse et plus la vitesse de rupture des chaînes est lente. Pour quantifier ces observations, nous avons, comme précédemment, déterminé les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  pour les deux températures. Les figures II.23 et II.24 représentent les courbes  $\text{Ln} \frac{S_0^*}{S^*} = f(t)$  à ces deux températures.



**Figure II.23** Courbe  $\ln(S_0^*/S^*) = f(t)$  pour une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $32.10^3 \text{g.mol}^{-1}$  à  $140^\circ\text{C}$ .



**Figure II.24** Courbe  $\ln(S_0^*/S^*) = f(t)$  pour une étoile  $C_{60}(PS)_4$  de masse molaire  $32.10^3 \text{g.mol}^{-1}$  à  $180^\circ\text{C}$ .

Le tableau II.11 indique les ordonnées au point de rupture de pente et le nombre de branches coupées à ce point. D'après ces résultats, nous pouvons une fois de plus affirmer que le mécanisme est bien un mécanisme pas à pas et que la première constante de vitesse

correspond toujours approximativement à la perte d'une chaîne PS et la deuxième constante à la perte d'une deuxième chaîne.

Température (°C)	Ordonnée au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Pourcentage de branches coupées au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Nombre de branches perdues par étoile au 1 <sup>er</sup> point de rupture de pentes	Ordonnée au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes	Pourcentage de branches coupées au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes	Nombre de branches perdues par étoile au 2 <sup>ème</sup> point de rupture de pentes
140	0,24	22%	0,9	/	/	/
180	0,22	20%	0,8	0,9	59%	2,4

**Tableau II.11** Nombre de branches perdues par étoile au point de rupture de pentes pour l'étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$  à 140°C et 180°C.

Les constantes de vitesse de dégradation aux deux températures de l'étude sont rassemblées dans le tableau II.12. La comparaison des constantes  $k_1$  et  $k_2$  aux trois températures (140°C, 160°C et 180°C) indique que la vitesse de dégradation diminue avec la température ( $k_{140°C} < k_{160°C} < k_{180°C}$ ). Ces résultats confirment que plus la température est basse, plus la cinétique de dégradation est lente.

Température (°C)	Constante de vitesse $k_1$ (s <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse $k_2$ (s <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse $k_3$ (s <sup>-1</sup> )
140	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	/
160	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
180	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$

**Tableau II.12** Résumé des constantes de vitesse apparentes pour la dégradation thermique de l'étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$ .

### 3.6. Détermination des énergies d'activation

A partir des données du tableau II.12, il est ainsi possible de déterminer les énergies d'activation en utilisant la loi d'Arrhenius.

La loi d'Arrhenius est donnée par la relation :

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Avec

$k$  : constante cinétique

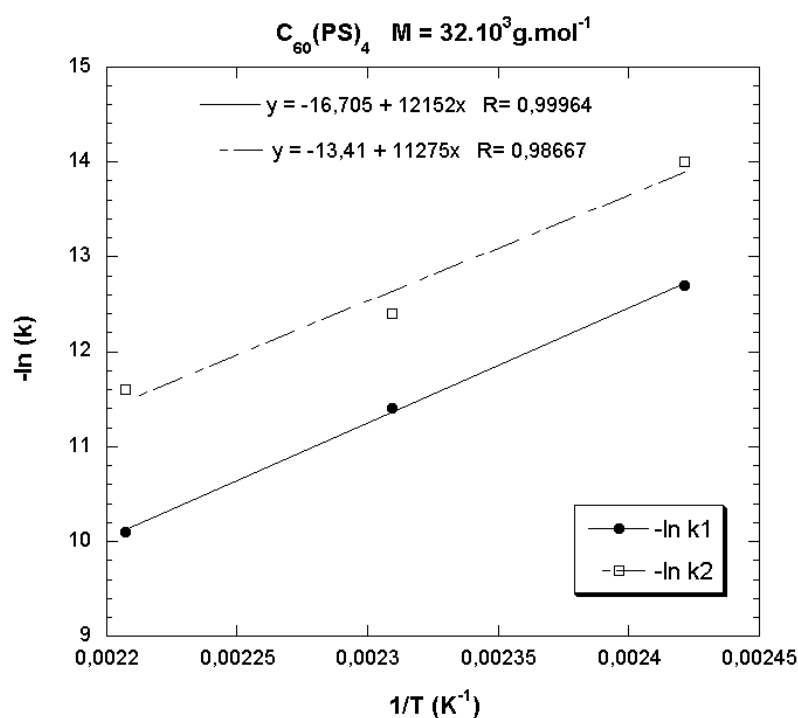
$A$  : constante

$E_A$  : énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $= 8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

La variation de  $-\ln(k) = f(T^{-1})$  pour les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  est donnée sur la figure II.25.



**Figure II.25** Courbe  $-\ln(k) = f(1/T)$  pour l'étoile  $C_{60}(PS_{8000})_4$ .

Les valeurs des énergies d'activation pour la rupture de la première et de la seconde branche de l'étoile  $C_{60}(PS)_4$  sont respectivement de 101 et 94  $kJ \cdot mol^{-1}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation mesurées pour des étoiles à six branches ( $E_A \sim 70 kJ \cdot mol^{-1}$ ). Ceci confirme la similarité des mécanismes de dégradation bien que l'implantation des chaînes sur le fullerène soient très différentes.

Les incertitudes sur ces résultats expérimentaux ne nous permettent pas d'approfondir plus cette étude. Cependant, nous pouvons affirmer que le mécanisme de dégradation

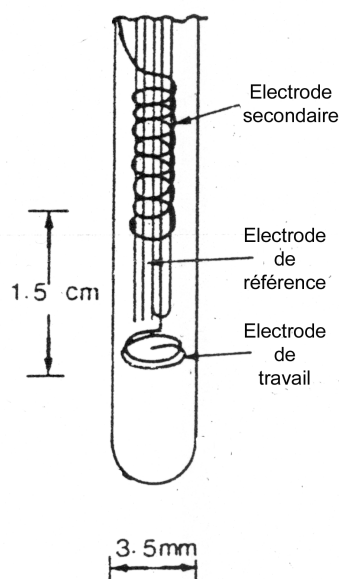
thermique des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  est identique à celui des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  malgré que les chaînes polystyrène soient implantées différemment dans les deux cas.

En vue d'éventuelles applications dans le domaine photovoltaïque, il nous est aussi parut important d'étudier les propriétés électroniques des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  en particulier leur caractère accepteur d'électrons.

#### 4. Etude des propriétés électroniques des étoiles $C_{60}(PS)_f$ par voltampérométrie cyclique

Le caractère accepteur d'électrons des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f=2, 4$  et  $6$ ) a été étudié par voltampérométrie cyclique en solution dans le  $CH_2Cl_2$  sous atmosphère d'argon.

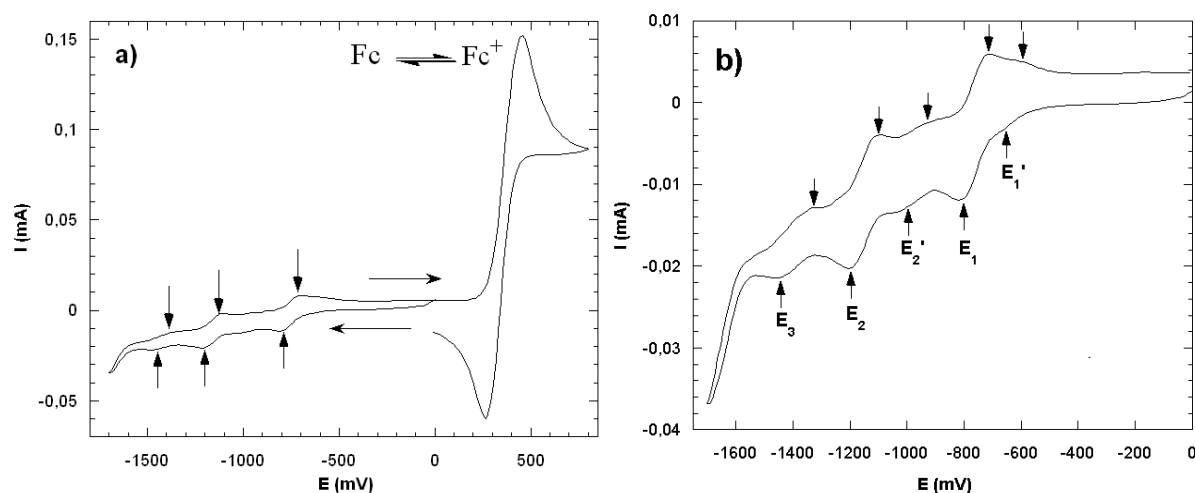
La micro-cellule de mesure utilisée est constituée d'une électrode de travail et d'une électrode secondaire de platine et d'une électrode de référence en argent <sup>28</sup>. L'électrode de travail est passée à l'intérieur d'un capillaire et sort au bas de celui-ci en formant deux hélices proches l'une de l'autre. L'électrode de référence en argent est insérée dans un deuxième capillaire et est affleurante au bas de ce dernier. L'électrode secondaire est enroulée autour des deux capillaires, formant de multiples hélices et s'arrêtant à environ 1,5cm de l'électrode de travail (voir figure II.26). L'avantage de cette micro-électrode réside dans la réduction du volume de solution ( $\sim 1\text{cm}^3$ ) et donc de la quantité de produit utilisée (typiquement 50mg). Elle permet également de suivre in situ les expériences par RPE.



**Figure II.26** Agrandissement de la cellule et de la micro-électrode de mesure des potentiels de réduction par voltampérométrie cyclique.

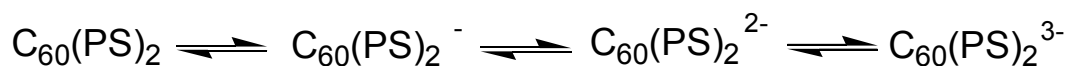
Le tétrabutyl-ammonium hexafluorophosphate (TBAH 0.1M, recristallisé dans le méthanol) est utilisé comme sel de fond et le ferrocène comme couple rédox de référence. Les mesures ont été faites sous argon et une attention particulière a été apportée au dégazage pour éviter toute trace d'oxygène fausserait les mesures.

La figure II.27 présente le voltampérogramme d'une solution d'étoiles  $C_{60}(PS)_2$  de masse molaire  $M_w^* = 20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Afin d'éviter une réaction entre l'espèce  $\text{Fc}^+$  et les étoiles, nous avons effectué le cycle dans le sens de la réduction des étoiles en premier, puis au retour en oxydation du ferrocène (cf figure II.27).



**Figure II.27** a) Voltampérogramme d'étoiles  $C_{60}(PS)_2$  ( $M_w^* = 2.10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1M TBAH) à  $100 \text{ mV/s}$ . Le couple référence est le couple ferrocène/ferrocénium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).  
 b) Agrandissement du voltampérogramme a) dans la région des potentiels négatifs.

Le voltampérogramme indique la présence de trois vagues de réduction du produit et une vague d'oxydation qui correspond à l'oxydation du ferrocène en ferrocénium. Afin de pouvoir attribuer chaque vague de réduction, nous avons regardé si le transfert était mono-électronique ou pluri-électronique. D'un point de vue général, une différence de potentiel  $\Delta E$  entre les pics cathodique et anodique d'environ  $60 \text{ mV}$  est caractéristique d'un transfert réversible mono-électronique<sup>29</sup>. Cependant, la différence  $\Delta E$  exacte entre les pics varie avec la constante diélectrique du solvant. Sachant que le ferrocène est capable de céder un électron, une valeur  $\Delta E$  similaire à celle du ferrocène indique un transfert mono-électronique réversible<sup>30</sup>. Sur le voltampérogramme II.27a, les valeurs  $\Delta E$  du ferrocène et celles des trois vagues de réduction sont similaires ( $\Delta E \sim 90 \text{ mV}$ ). Nous pouvons donc affirmer qu'il y a trois transferts mono-électroniques successifs. Les réactions de réductions ayant lieu à l'électrode sont les suivantes :



La figure II.27b montre un agrandissement du voltampérogramme II.27a dans la région des potentiels négatifs. En plus des trois potentiels de réduction E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> (voir tableau II.13) qui sont attribuables aux mono-anion, di-anion et tri-anion de l'étoile C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub>, deux autres vagues de faibles intensités sont identifiables aux potentiels E<sub>1</sub>' (-0,99V) et E<sub>2</sub>' (-1,33V).

Les travaux de Gross et al.<sup>31-33</sup> ont permis de déterminer les potentiels de réduction et d'oxydation de fullerènes substitués. En effet, il a étudié, par voltampérométrie cyclique, des fullerènes mono-, di-, tris-, tétra-, penta- et hexa-substitués préparés par cycloaddition. Les potentiels de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> réduction déterminés varient en fonction du nombre d'adduits greffés sur le C<sub>60</sub> et donc du nombre de double liaisons ouvertes. Etant donné que, lors de la synthèse d'étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub> par ATRA, les 2 chaînes de PS sont additionnées en 1,4 sur le même hexagone du fullerène, une seule double liaison est ouverte et nous nous attendons à observer des potentiels de réduction similaires aux mono-adduits (i.e. des méthano fullerènes). Le tableau II.13 regroupe les trois potentiels de réduction mesurés pour C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub> ainsi que les trois premiers potentiels de réduction pour deux mono-adduits de fullerène.

	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
<b>Potentiel de 1/2 vague de l'étoile C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub><sup>a)</sup></b>	-1,12V	-1,51V	-1,76V
<b>Potentiel de 1/2 vague de méthano fullerènes (mono-adduits)<sup>b)</sup></b>	-1,06V	-1,45V	-1,94V
	-1,02V	-1,40V	-1,92V

**Tableau II.13** a) Potentiels de réduction de la solution de C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> par rapport au couple Fc/Fc<sup>+</sup>. b) Potentiels de réduction de deux mono-adduits de fullerène en milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0,1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (TBAH) par rapport au couple Fc/Fc<sup>+</sup>.

Les potentiels de réduction que nous avons déterminés sont en accord avec ceux attendus pour des mono-adduits ; ce qui confirme le mécanisme de formation des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>2</sub> par ATRA qui prévoit l'ouverture d'une seule double liaison. Quant aux pics

apparaissant aux potentiels  $E_1'$  et  $E_2'$ , nous les attribuons à la présence une quantité très faible de  $C_{60}$  non substitué dans nos échantillons qui n'ont pas subi de purification particulière<sup>31,34</sup>. La limite de réduction du  $CH_2Cl_2$  ne nous permet pas de déterminer les autres potentiels de réduction.

Des études de voltampérométrie cyclique ont aussi été réalisées sur des étoiles  $C_{60}(PS)_4$  ( $M_w^* = 24 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et  $C_{60}(PS)_6$  ( $M_w^* = 8$  et  $10 \text{ kg.mol}^{-1}$ ). Malheureusement, aucune vague de réduction n'a pu être mise en évidence. En fait, il est possible que pour ces dernières étoiles le cœur  $C_{60}$  soit trop encombré par les chaînes polymères pour permettre le transfert d'électrons à partir de l'électrode de travail. Les résultats de voltampérométrie cyclique montrent que les propriétés d'accepteur d'électrons du cœur fullerène des étoiles du type  $C_{60}(PS)_2$  ne sont que peu diminuées par rapport au  $C_{60}$  lui-même. L'utilisation de ces composés est donc envisageable pour des applications dans le domaine des cellules photovoltaïques.

Des expériences supplémentaires de RPE en solution pourront être réalisées afin de caractériser les états de spin des espèces générées électrochimiquement. Il s'agirait, par exemple, de localiser plus précisément la charge sur le  $C_{60}$  et de voir s'il y a localisation de cette charge sur un site préférentiel du fullerène, i.e. au niveau de la double liaison ouverte.

## Conclusion

Les deux types de synthèses que nous avons utilisées (addition de carbanions et addition de macroradicaux) ont permis de préparer des étoiles à cœur fullerène parfaitement définies. Nous nous sommes ainsi munis d'une « boîte à outils » pour des études futures (voir chapitre III et IV).

Des étoiles à cœur  $C_{60}$  possédant exactement six chaînes PS de faible polymolécularité ( $I_p < 1,1$ ) ont pu être synthétisées par l'addition de carbanions sur le  $C_{60}$ . Ces étoiles  $C_{60}(PS)_6$  ont des masses moléculaires comprises entre 7 et  $530.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ . En s'aidant de ces résultats, des étoiles à cœur  $C_{60}$  possédant six branches de copolymère à bloc PS-b-PI ont été préparées avec les mêmes objectifs, c'est-à-dire une faible polymolécularité et une fonctionnalité parfaitement contrôlée.

La synthèse radicalaire « contrôlée » a permis d'obtenir des PS d'indice de polymolécularité faible ( $I_p < 1,3$ ) et de masse moléculaire comprise entre 4 et  $42.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ .

---

L'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) sur le  $C_{60}$  a ensuite permis la synthèse d'étoiles à deux et quatre branches «modèles».

Les études de stabilité thermique ont montré que les étoiles à 4 branches et à cœur fullerène préparées par ATRA présentent un mécanisme de dégradation similaire à leurs analogues à 6 branches. En effet, la rupture des chaînes se fait au niveau de la liaison  $C_{60}$ -greffon et le mécanisme est un mécanisme de dégradation pas à pas où la perte des chaînes PS se fait progressivement. De plus, la stabilité thermique des étoiles augmente lorsque leur fonctionnalité diminue. Nous avons aussi pu déterminer les énergies d'activation qui sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour les hexa-adduits. Bien que les greffages « radicalaire » et « anionique » conduisent à une implantation très différente des chaînes sur le  $C_{60}$ , le mécanisme de coupure thermique des greffons reste le même.

L'étude du caractère électron accepteur des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f=2, 4, 6$ ) a montré que les étoiles possédant deux branches étaient susceptibles de donner lieu à un transfert de charge. De plus, le déplacement des potentiels de réduction étant fonction du nombre de doubles liaisons ouvertes sur le fullerène, nous avons pu confirmer la validité du mécanisme réactionnel d'addition radicalaire.



---

## Bibliographie

1. Ederlé Y., Mathis C., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2546.
2. Audouin F., Nunige S., Nuffer R. et Mathis C., *Synthetic Metals*, **2001**, 121, 1149.
3. Audouin F., Nuffer R. et Mathis C., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2004**, 42, 3456.
4. Mathis C., Audouin F., Nuffer R., *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2004**, 12, 341.
5. Audouin F., Nuffer R. et Mathis C., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2004**, 42, 4820.
6. Samulski E.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Menciloglu Jr.Y., Jarnagin C., York G.A., Labat K.B., Wang H., *Chem. Mat.*, **1992**, 4, 1153.
7. Webber V., Duval M., Ederlé Y., Mathis C., *Carbon*, **1997**, 36, 839.
8. Janot J.M., Eddaoudi H., Seta P., Ederlé Y., Mathis C., *Chem. Phys. Letters*, **1999**, 302, 103.
9. Couris S., Konstantaki M., Koudoumas E., Ederlé Y., Mathis C., *Chem. Phys. Letters*, **2001**, 335, 533.
10. Ruoff R. S., Tse D. S., Malhorta R., Lorents D. C., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3379.
11. Ederlé Y., *Thèse*, **1998**, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
12. Pantazis D., Pispas S., Hadjichristidis N., *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 2494.
13. Tsitsilianis C., Ktoridis A., *Macromol. Rapid Commun.*, **1994**, 15, 845.14. Zhang S., Brown T.L., Du Y., Shapley J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6705.
15. Brizzolara D., Ahlemann J.T., Rocesky H.W., Keller K., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, 130, 745.
16. Loy D.A., Assink R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3977.
17. Okamura H., Terauchi T., Minoda M., Fukuda T., Komatsu K., *Macromolecules*, **1997**, 30, 5279.
18. Ford W.T., Lary A., *Macromolecules*, **2001**, 34, 5819.
19. Zhou P., Chen G.Q., Hong H., Du F.S., Li Z.C., Li F.M, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1948.
20. Wang J.S., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614.
21. Wang J.S., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **1995**, 28, 7901.
22. Curran D.P. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Editeurs : Trost B.M., Fleming I., Pergamon, Oxford, U.K., **1991**; Vol. 4, PP. 715-777.

- 
23. Lqbal J., Bhatia B., Nayyar N.K., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 519.
  24. Matyjaszewski K., Patten T. E., Xia J., *JACS*, **1997**, 119, 674.
  25. Couris S., Konstantaki M., Koudoumas E., Ederlé Y., Mathis C., Leach S., Seta P., *Non Linear Optics*, **2001**, 27, 269.
  26. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(7), 2071.
  27. Ginzburg B.M., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Redkov B.P., *Tech. Phys. Lett.*, **1999**, 25, 812.
  28. Fernando K.R., Mc Millan A.J., Peake B.M., Wells J., *Journal of Magnetic Resonance*, **1986**, 68, 551.
  29. Nicholson R.S., Shain I., *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 706.
  30. Kadish K.M., Ding J.Q., Malinski T., *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 1741.
  31. Gross M., *Les fullerènes*, **1997**, 18.
  32. Boudon C., Gisselbrecht J.P., Gross M., Isaacs L., Anderson H.L., Faust R., Diederich F., *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 1334.
  33. Cardullo F., Seiler P., Isaacs L., Nierengarten J.F., Haldimann R.F., Diederich F., Mordasini-Denti T., Thiel W., Boudon C., Gisselbrecht J.P., Gross M., *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, 343.
  34. Darwish A., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., *Fullerene Sci. Technol.*, **1993**, 1(4), 15.

**CHAPITRE III.  
CONDITIONS  
D'ORGANISATION DU C<sub>60</sub>  
DANS LES SYSTEMES  
BINAIRES FORMES PAR  
DES ETOILES C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> (f =  
2, 4, 6) ET UNE MATRICE  
STRUCTURANTE  
COPOLYMERE A BLOCS**



## **Chapitre III. Conditions d'organisation du $C_{60}$ dans les systèmes binaires formés par des étoiles $C_{60}(PS)_f$ ( $f = 2, 4, 6$ ) et une matrice structurante copolymère à blocs**

### **Motivations**

Depuis une dizaine d'année, les fullerènes et plus particulièrement le  $C_{60}$  ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs notamment pour leurs propriétés électroniques particulières (caractère électron-accepteur). Dans le but de mettre en œuvre des matériaux électroniques tout polymère, comme par exemple des cellules solaires <sup>1</sup>, l'organisation spatiale du  $C_{60}$  est d'une importance majeure. Afin d'organiser les fullerènes dans le solide, nous avons choisi deux voies. La première consiste à utiliser les propriétés d'auto-organisation des copolymères à blocs et d'y incorporer des étoiles polymères parfaitement définies dont le cœur est une molécule de  $C_{60}$ . Le copolymère joue alors le rôle d'une matrice structurante. Une deuxième voie consiste à synthétiser des étoiles à cœur  $C_{60}$  dont les bras sont des chaînes copolymères à blocs (i.e. des étoiles copolymères). Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats relatifs à la première voie et ainsi démontrer la possibilité d'organiser spatialement le fullerène dans une matrice polymère. La deuxième voie sera exploitée et commentée dans le chapitre suivant.

Il est bien connu que les copolymères à blocs PS-b-PI s'auto-organisent en masse dans le fondu pour former des microstructures très ordonnées comme des lamelles ou des cylindres ayant des périodicités allant de 10 à 100 nm sur des domaines très larges (plusieurs dizaines de microns) <sup>2,3,4</sup>. Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi une matrice copolymère à blocs symétrique de structure lamellaire. En effet, d'après la littérature <sup>5</sup>, une matrice copolymère de ce genre permet d'obtenir un grand nombre de structures ordonnées différentes par adjonction d'un ou deux homopolymères linéaires (systèmes binaires ou ternaires).

Dans le chapitre II, nous avons décrit la préparation et la caractérisation des différents composants des systèmes binaires que nous allons étudier et notamment la synthèse des étoiles polymère à cœur  $C_{60}$ . Nous avons ainsi vu que, par des synthèses anioniques et radicalaires, il était possible d'obtenir respectivement des étoiles à 6 branches ( $ST_6M_w^*$ ) et des étoiles à 2 et 4 branches ( $ST_2M_w^*$  et  $ST_4M_w^*$ ). Grâce à ces deux méthodes de synthèse, nous

avons pu faire varier trois paramètres dans les systèmes binaires : la masse molaire, la concentration en masse et la fonctionnalité des étoiles polymères à cœur C<sub>60</sub>.

L'organisation du C<sub>60</sub> passe par la compréhension du mécanisme de solubilisation des architectures en étoiles dans une matrice copolymère. Plusieurs raisons laissent penser que la solubilisation d'une étoile homopolymère dans un copolymère est différente de celle d'un hPS linéaire, par exemple, l'existence d'un paramètre supplémentaire, à savoir la fonctionnalité de l'étoile (nombre de branches) doit jouer un rôle important. Dans ce chapitre, nous allons successivement évaluer l'impact de la masse molaire ( $M_w^*$ ) des étoiles, de la composition des mélanges binaires (pourcentage en masse (%pm) de ST<sub>f</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup>) et de la fonctionnalité f (f = 2, 4 et 6) sur le degré d'organisation du C<sub>60</sub> (cœur des étoiles) dans la matrice copolymère.

Les techniques utilisées pour nos études sont la Microscopie Electronique à Transmission (MET), la Diffraction des Rayons-X aux Petits Angles (SAXS) et la Calorimétrie Différentielle (DSC). La microscopie électronique permet d'observer les morphologies formées par nos systèmes. Les analyses par SAXS donnent des renseignements qualitatifs sur les morphologies obtenues et l'ordre des microstructures ainsi que des informations quantitatives sur les périodicités des structures ordonnées. La calorimétrie permet de savoir si les deux polymères incompatibles sont mélangés ou séparés en domaines distincts par détermination de la température de transition vitreuse des deux polymères.

## **1. Rappels de quelques résultats importants sur les mélanges copolymère PS-b-PI / homopolystyrène linéaire**

Dans le but d'organiser spatialement le C<sub>60</sub> dans une matrice copolymère, nous nous sommes inspirés des résultats d'équipes de chercheurs ayant travaillé sur des mélanges copolymère à blocs / homopolymères linéaires. Etant donné que les deux polymères incompatibles que nous avons choisis pour cette étude sont le PS et le PI, nous allons nous restreindre aux principaux résultats obtenus concernant les mélanges d'un copolymère PS-b-PI et d'homopolystyrènes linéaires (hPS).

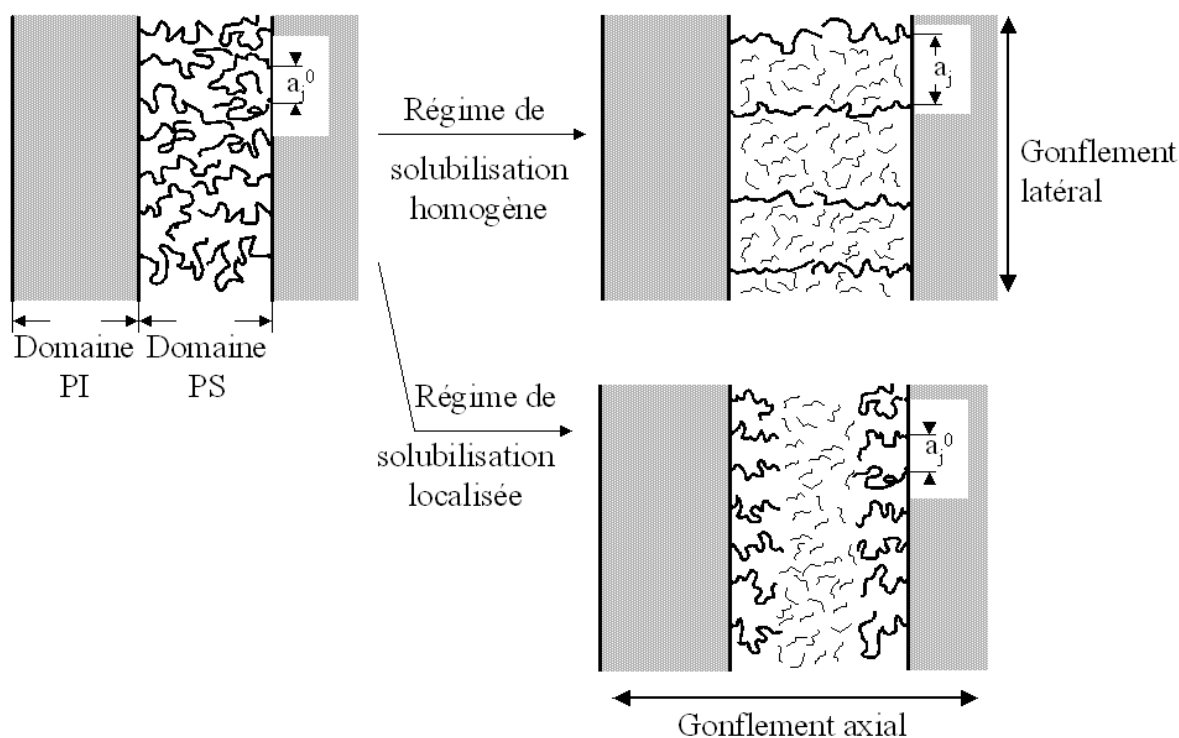
En 1975, Ptaszynski et al. <sup>6</sup> ont été les premiers à étudier ces systèmes binaires. Ils ont montré que, dans un mélange PS-b-PI/hPS, l'homopolystyrène se solubilise dans les lamelles de même nature du copolymère à blocs tant que la masse molaire du polymère linéaire ne dépasse pas une masse comparable à celle du bloc PS du dibloc. Le copolymère PS-b-PI utilisé a une masse molaire totale d'environ 90000 g.mol<sup>-1</sup> (90k) et est constitué d'environ

44% de PS. L'hPS de masse molaire variable est mélangé avec le copolymère jusqu'à 30%pm. Les microstructures formées dans les mélanges binaires correspondent, d'après les auteurs, à un état d'équilibre véritable du système. Ils ont aussi déterminé, par SAXS, la périodicité de leurs systèmes lamellaires et les épaisseurs de chacune des lamelles dans les mélanges binaires. Les études des périodicités lamellaires D et des épaisseurs des lamelles de PS D<sub>PS</sub> montrent que D et D<sub>PS</sub> augmentent avec la concentration en hPS linéaire. Cependant, l'épaisseur de la lamelle de PI diminue avec l'augmentation de la concentration en hPS dans le mélange.

Une quinzaine d'années plus tard, Hashimoto et al.<sup>7</sup> ont étudié l'influence de la masse molaire d'hPS sur la morphologie lamellaire d'un copolymère à blocs PS-b-PI à concentration en hPS constante. Les mélanges binaires sont constitués d'un PS-b-PI de masse molaire 31600 g.mol<sup>-1</sup> (31.6k) contenant 48%pm de PS et d'homopolystyrène linéaire dont la masse varie de 2.3k à 16.7k. Les auteurs ont observé une augmentation de la périodicité lamellaire avec la masse molaire des hPS pour des mélanges contenant 20%pm d'hPS. Dans une seconde étude<sup>8</sup>, ces mêmes chercheurs mettent en évidence deux régimes de solubilisation de l'homopolystyrène : un régime de solubilisation homogène pour les chaînes de petites masses molaires et un régime de solubilisation localisée pour les hPS de grandes masses molaires. La figure III.1 illustre ces deux régimes de solubilisation. Le régime de solubilisation localisé est un régime où l'hPS est solubilisé dans les microdomaines de PS du copolymère à blocs mais les chaînes hPS ne sont pas mélangées avec les chaînes du bloc PS et ont tendance à être ségréguées dans la région centrale du domaine de PS. A l'inverse, pour le régime de solubilisation homogène, les chaînes hPS sont uniformément réparties dans les microdomaines de PS et sont mélangées avec le bloc PS du copolymère.

Une étude similaire a été entreprise par Thomas et Winey sur des mélanges binaires PS-b-PI + hPS<sup>9</sup>. Cette équipe a étudié des mélanges constitués d'un copolymère lamellaire PS-b-PI de masse molaire 48.7k et d'hPS ( $0.1 \leq M_{hPS}/M_{PS} \leq 1.4$ ) pour des concentrations ne dépassant pas 24%pm (M<sub>hPS</sub> étant la masse molaire de l'homopolystyrène linéaire et M<sub>PS</sub> celle du bloc PS du copolymère à blocs). Pour cette étude, toutes les morphologies obtenues sont lamellaires. Les auteurs ont mis en évidence le gonflement des lamelles de PS par mesures SAXS et MET ainsi que la solubilisation préférentielle des hPS linéaire dans les lamelles de PS du copolymère par DSC. Winey et al. ont montré qu'il existe un gonflement « axial » (augmentation de l'épaisseur des lamelles de PS) et « latéral » (augmentation de la distance

entre les points de jonctions des chaînes polymères du copolymère à blocs) et confirment les résultats de Hashimoto sur les différents régimes de solubilisation de l'homopolymère. Les deux types de gonflements sont représentés sur la figure III.1.

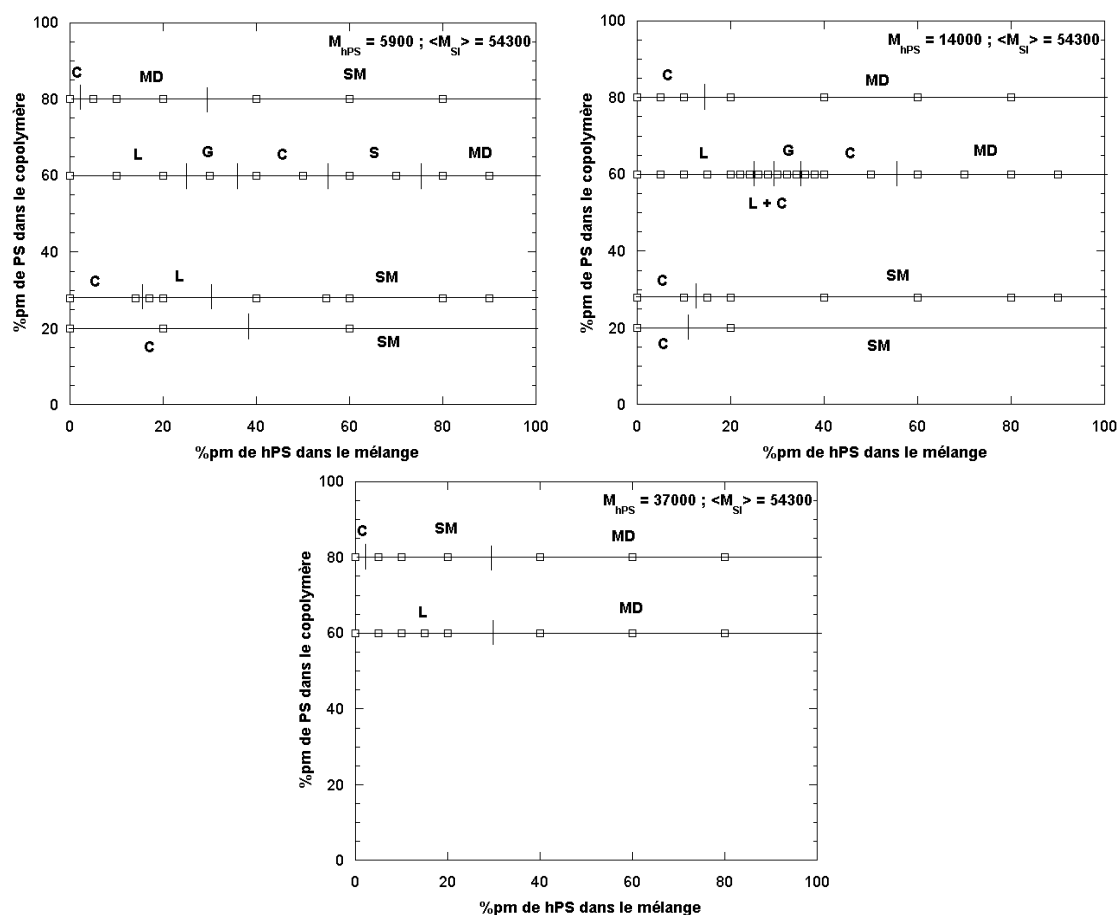


**Figure III.1** Illustration des deux régimes de solubilisation d'hPS dans une matrice copolymère PS-b-PI ainsi que la représentation des gonflements axial et latéral dans ces mélanges binaires <sup>8</sup>.

Les gonflements latéral et axial dans un système A-B/A sont aussi connus sous le nom de « brosse mouillée » (« wet brush ») et « brosse sèche » (« dry brush »). Ils sont définis en fonction du rapport  $r_s$  tel que  $r_s = N_{A,homo} / N_{A,bloc}$  où  $N_{A,homo}$  et  $N_{A,bloc}$  sont respectivement les degrés de polymérisation de l'homopolymère A et du bloc A du copolymère : i)  $r_s \ll 1$ , régime de « brosse mouillée » et ii)  $r_s \cong 1$ , régime de « brosse sèche ».

Une étude plus complète faite sur 130 échantillons résume les différentes morphologies qui ont pu être observées avec des mélanges de copolymères à blocs AB et des homopolymères hA <sup>5</sup>. La figure III.2 donne les diagrammes de phases en fonction de  $M_{hPS}$ .





**Figure III.2** Diagrammes de phases des mélanges binaires PS-b-PI + hPS, d'après Winey et al.<sup>5</sup>, montrant la dépendance de la morphologie en fonction de la composition du copolymère à blocs, de la masse molaire et de la concentration en hPS dans les mélanges. C (Cylindres), MD (micelles désordonnées), SM (Séparation macrophase), L (Lamelles, S (Sphères) et G (Gyroïde).

Les auteurs ont ajouté des polymères hPS de masses molaires variables (5.9k, 14k, 36.7k) dans des copolymères ayant des morphologies cylindriques (cylindres de PS ou de PI) ou lamellaires. Ils montrent ainsi que les morphologies ordonnées obtenues à partir des mélanges binaires sont dépendantes de la composition du copolymère pur (lamelles ou cylindres), de la masse molaire et de la concentration en homopolymère dans le mélange. Il semble aussi que les systèmes où le copolymère pur est de structure lamellaire soient les plus intéressants car le nombre de structure qu'ils peuvent former est élevé comparé à celles formées avec un copolymère de morphologie cylindrique.

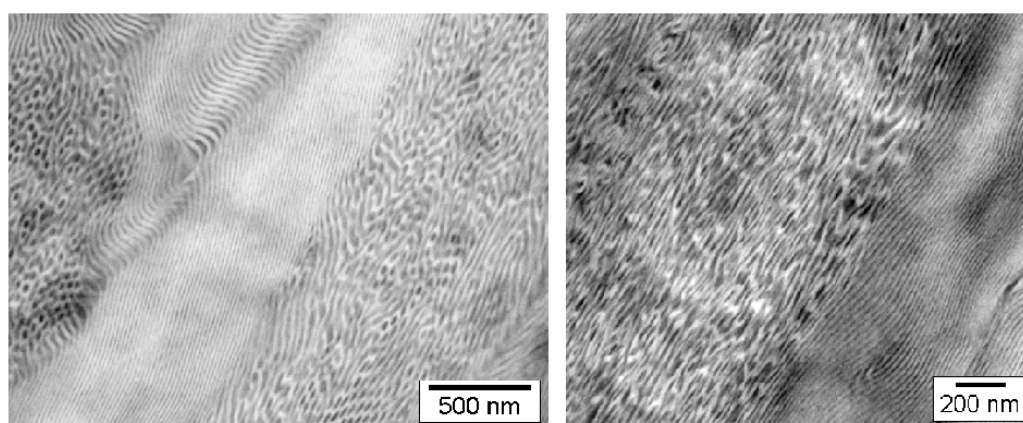
A notre connaissance, aucune étude sur des mélanges entre un copolymère à blocs et des étoiles homopolymère n'est décrite dans la littérature. Pourtant, une telle étude fournirait des renseignements quant à la localisation des cœurs des étoiles dans les microstructures.

Nous avons donc décidé d'étudier des systèmes copolymère à blocs PS-b-PI + étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f=2, 4, 6$ ) afin de voir s'il était possible par cette voie de contrôler de l'organisation du  $C_{60}$  dans une matrice polymère.

## 2. Effet de la masse molaire des étoiles $C_{60}(PS)_6$ sur les microstructures formées dans les mélanges binaires

Il est tout d'abord important de noter que la polymolécularité des étoiles joue un rôle essentiel dans la formation des microstructures obtenues dans les systèmes binaires PS-b-PI + étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f = 2, 4, 6$ ).

Nous avons observé l'organisation de mélanges binaires où l'indice de polymolécularité des étoiles était supérieur à 1,3. La figure III.3 montre les clichés MET d'un mélange PS-b-PI (30k-30k) +  $ST_{260}$  ( $I_p = 1,4$ ).



**Figure III.3** Microstructures MET très désordonnées à cause de la forte polymolécularité des étoiles introduites dans le mélange.

Nous pouvons observer que la structure est très désordonnée. En effet, nous voyons plusieurs types de morphologies qui coexistent dans le même mélange : certains domaines de l'échantillon ont une structure lamellaire plus ou moins gonflée, d'autres ont une structure de type cylindrique et d'autres encore ont une structure très désordonnée. En fait, dans ce mélange, il y a des étoiles de masses molaires très différentes les unes des autres et donc qui peuvent, si elles se ségrègent selon leur masse, conduire à des domaines plus ou moins riches en étoiles. Il est donc essentiel de préparer des étoiles parfaitement définies ayant un indice de polymolécularité le plus faible possible (nous avons choisi  $I_p \leq 1.2$ ). C'est pour cela que la majeure partie de cette étude portera sur les mélanges binaires avec des étoiles à six

branches préparées par polymérisation anionique, pour lesquelles l'indice de polymolécularité reste très faible ( $I_p < 1,1$ ).

Nous avons choisi de mélanger un copolymère à blocs PS-b-PI dont les masses molaires des deux blocs sont identiques et égales à  $30000 \text{ g.mol}^{-1}$  et des étoiles polymères à cœur  $C_{60}$  possédant exactement 6 branches de polystyrène de masses molaires variables. La fraction volumique en PS  $\phi_{PS}$  du copolymère étant de 0.46, sa morphologie est lamellaire<sup>10</sup>. Les caractéristiques des étoiles et du copolymère à blocs sont décrites dans le chapitre II. Les microstructures ont été observées par microscopie électronique sur des coupes ultramicrotomées et teintées avec  $OsO_4$  (teinture sélective du PI). Les études des morphologies observées par SAXS et MET nous ont conduit à dégager trois types de régimes de solubilisation des étoiles à cœur  $C_{60}$  dans la matrice copolymère. Nous avons classé ces régimes en fonction du rapport entre la masse molaire des étoiles ( $M_w^*$ ) et celle du bloc PS du copolymère à blocs ( $M_w^{PS}$ ), selon la notation adoptée dans la littérature<sup>5</sup>. Nous allons décrire successivement :

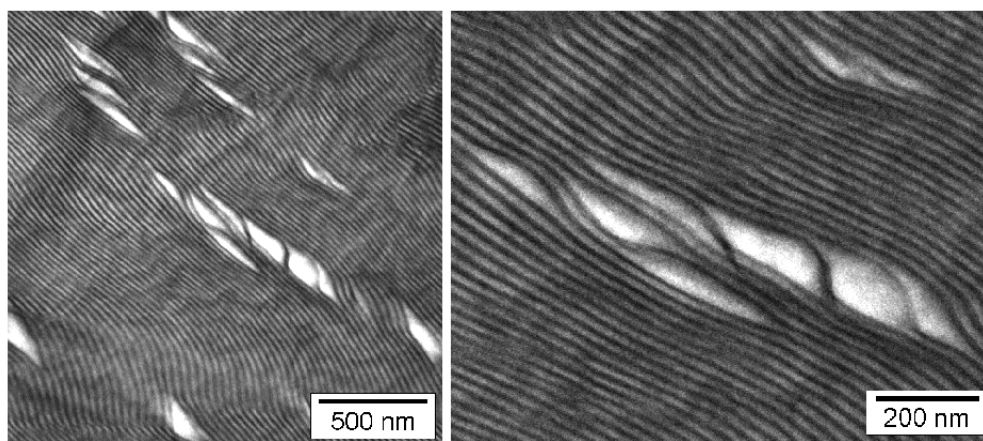
- un régime de faible solubilisation avec séparation macrophase pour  $M_w^*/M_w^{PS} \geq 3.5$ .
- un régime de forte solubilisation avec conservation d'une microstructure lamellaire pour  $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ .
- un régime de forte solubilisation avec une transition vers une structure cylindrique pour  $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$ .

### **2.1. Systèmes désordonnés : microstructures des mélanges comportant des étoiles $C_{60}(PS)_6$ avec $M_w^*/M_w^{PS} \geq 3.5$**

Considérons, dans un premier cas, des mélanges binaires avec des étoiles de très grandes masses molaires, par exemple, 530k ( $M_w^*/M_w^{PS} = 17.6$ ). La masse molaire des chaînes de PS greffées sur le  $C_{60}$  est d'environ 90k, ce qui est beaucoup plus grand que la masse molaire du bloc de PS (30k) du copolymère PS-b-PI. Quelque soit le pourcentage en masse d'étoiles dans le mélange, nous observons, à l'œil nu, sur les échantillons séchés, deux phases : l'une incolore correspondant à un domaine pur en copolymère à blocs et l'autre de couleur brune correspondant à un domaine pur en étoiles  $C_{60}(PS)_6$ . Ces résultats sont confirmés par des études en DSC où les deux  $T_g$  du PS et du PI sont observés. Cela démontre une très forte séparation macrophase entre le copolymère et les étoiles polystyrène. Il est assez simple de comprendre pourquoi ces étoiles ne se mélangent pas au copolymère à blocs si l'on

compare le rayon de gyration de l'étoile polymère à l'épaisseur de la lamelle de PS du copolymère. En effet, les résultats SAXS montrent que pour le copolymère PS-*b*-PI (30k-30k) pur, la périodicité lamellaire est de 38 nm et l'épaisseur de la lamelle de PS de l'ordre de 20 nm. Or le rayon de gyration de l'étoile ST<sub>6</sub>530 est approximativement de 13 nm. Le diamètre de ces étoiles (~26 nm) excède ainsi largement l'épaisseur de la lamelle de PS et les étoiles ne peuvent donc plus se mélanger avec le copolymère à blocs.

Dans le cas des étoiles ST<sub>6</sub>150 ( $M_w^*/M_w^{PS} = 5$ ), l'échantillon n'est pas constitué de deux phases de couleurs différentes comme pour le système précédent mais semble être homogène à l'œil nu. La morphologie obtenue, représentée en figure III.4, est de type lamellaire, peu gonflée et contenant des zones riches en étoiles PS. Ces zones sont distribuées statistiquement dans l'échantillon (figure III.4).

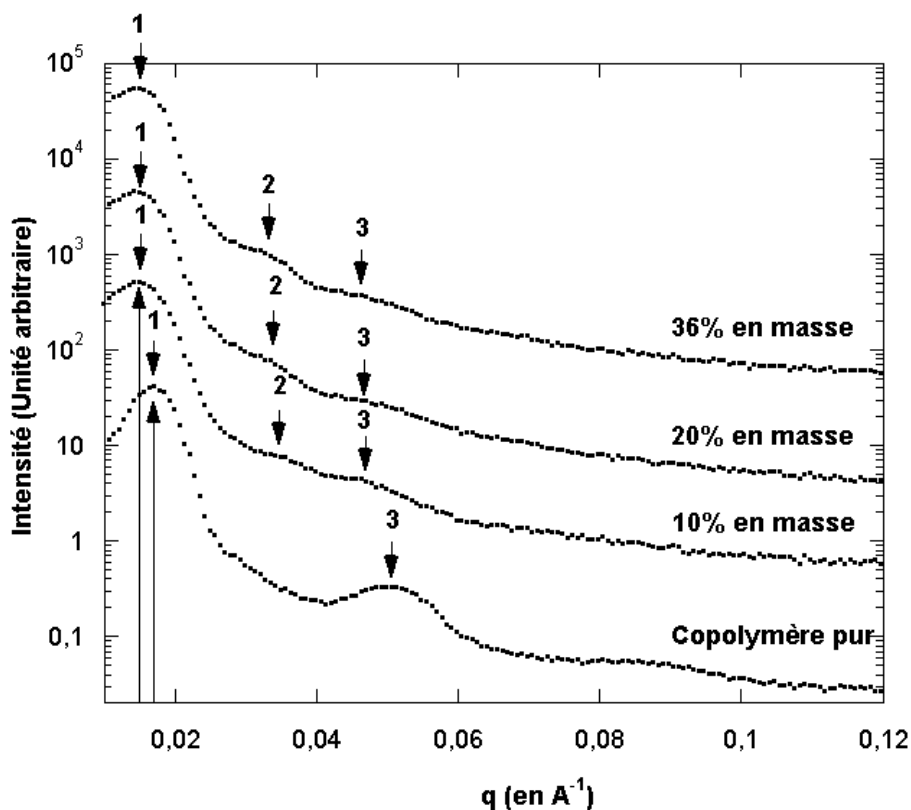


**Figure III.4** Morphologies MET des mélanges  $PS_{30k}$ -*b*- $PI_{30k}$  +  $ST_6150$  à 20%pm montrant des zones riches en étoiles PS (en blanc) distribuées statistiquement dans l'échantillon.

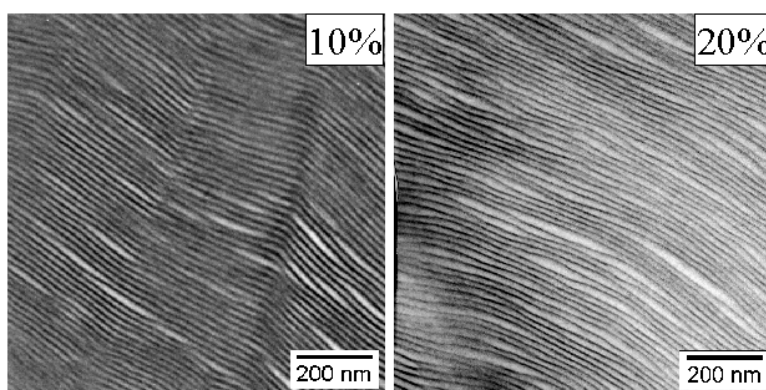
Les mesures SAXS confirment que la structure lamellaire est très peu voir pas du tout gonflée. Les mesures sur les échantillons contenant 40% et 60%pm d'étoiles montrent qu'à de telles concentrations en étoiles, seul le premier pic de diffraction est visible ; mettant en évidence le désordre de ces structures. De plus, l'étude MET de ces systèmes indiquent la présence de zones riches en étoiles PS. Nous pensons donc que ces structures s'apparentent à une séparation macrophase présente dès 20%pm d'étoiles dans le mélange.

La figure III.5 présente les résultats SAXS obtenus pour les mélanges binaires contenant des étoiles ST<sub>6</sub>105 ( $M_w^*/M_w^{PS} = 3.5$ ). Les mesures SAXS montrent une légère augmentation de la périodicité lamellaire (de 38 à 43 nm pour les mélanges contenant respectivement 0 et 10%pm). En effet, les maxima des pics SAXS sont déplacés vers les

petites valeurs de  $q$  et donc vers les grandes périodicités. Cette augmentation se limite cependant à une faible concentration d'étoiles puisque au-delà de 10%pm, la périodicité lamellaire n'augmente plus. La présence des pics de diffraction des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordres de la structure lamellaire jusqu'à 36%pm (voir figure III.5), démontre que la morphologie est plus ordonnée que celle des mélanges avec les étoiles  $ST_6150$ . L'étude en microscopie MET de ces systèmes est illustrée sur la figure III.6. Elle confirme la conservation de la structure lamellaire sans séparation macrophase, même à 36%pm. Cependant, les microstructures ne sont pas parfaitement ordonnées. En effet, dès 10%pm, nous observons des fluctuations dans l'épaisseur des lamelles de PS (en blanc sur la figure III.6). Ces fluctuations n'augmentent pas en taille avec la concentration en étoiles  $ST_6105$  dans le mélange mais deviennent plus nombreuses. Ces fluctuations, distribuées statistiquement dans tout l'échantillon, ne correspondent pas à des déformations plastiques localisées comme, par exemple, des structures en chevrons qui peuvent être formées en appliquant des contraintes mécaniques sur l'échantillon<sup>11</sup> mais elles traduisent une distribution inhomogène des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  dans les lamelles de PS du copolymère.



**Figure III.5** Périodicités lamellaires constantes des structures dans les mélanges  $PS_{30k}$ - $b$ - $PI_{30k}$  +  $ST_6105$  mesurées par SAXS.



**Figure III.6** Evolution de la morphologie des mélanges  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_6105$  à 10% et 20%pm d'étoile montrant l'accroissement du nombre des fluctuations.

Ces fluctuations, présentes à des concentrations faibles en étoiles (10%pm pour  $ST_6105$ ), ont une amplitude qui correspond à 2-3 fois l'épaisseur de la lamelle de PS du copolymère pur. Le rayon de gyration, en solvant  $\theta$  (qui est le plus proche des propriétés dans le solide), pour  $ST_6105$  est approximativement de 6 nm<sup>12</sup>. L'amplitude de ces fluctuations en épaisseur des lamelles de PS correspond approximativement à 2-3 fois le diamètre des étoiles  $ST_6105$ . Si nous regardons maintenant dans la direction parallèle au plan des lamelles, les fluctuations sont caractérisées par un rayon de courbure de l'interface PS/PI de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ce rayon de courbure est bien plus grand que celui caractéristique des interfaces PS/PI pour des morphologies cylindriques ou gyroïdes.

Les caractéristiques de cette structure particulière permettent d'émettre l'hypothèse que sa formation dépend de deux facteurs. Le premier facteur est la taille des étoiles qui tout en étant plus grandes que l'épaisseur de la lamelle de PS, peuvent encore s'y solubiliser (pas de séparation macrophase). Le deuxième facteur est la diffusion d'une étoile dans une matrice qui dépend du nombre et de la longueur des branches de l'étoile (cf paragraphe 2.2.2.d). La mobilité de ces étoiles dans les lamelles de PS est donc restreinte par rapport à celle d'un homopolymère linéaire et elles ne peuvent atteindre la configuration la plus stable thermodynamiquement. Ce type de morphologie correspond très vraisemblablement à un état cinétique hors équilibre du système.

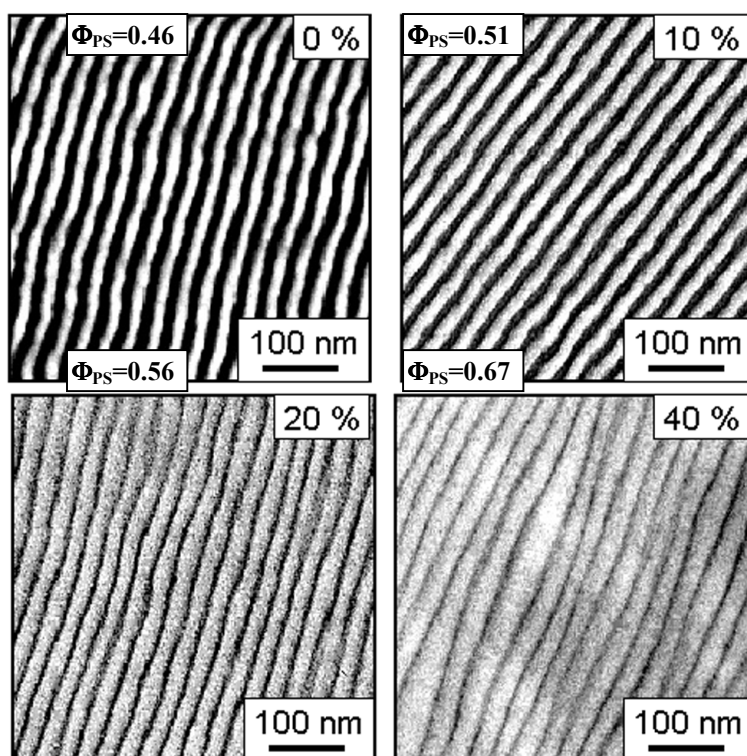
## **2.2. Systèmes ordonnés : microstructures des mélanges comportant des étoiles $C_{60}(PS)_6$ avec $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$**

Nous allons, ici, étudier le comportement des structures obtenues lors de l'addition dans la matrice copolymère PS- $b$ -PI (30k-30k) d'étoiles à cœur  $C_{60}$  de masses relatives  $0.6 \leq$

$M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ . Pour cette étude, nous allons, tout d'abord, traiter le cas des systèmes binaires avec les étoiles ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> ( $18k \leq M_w^* \leq 80k$ ) dont la concentration en masse d'étoiles est inférieure à 40%pm. Ensuite, nous verrons le comportement des structures dans les mélanges contenant plus de 40% en masse d'étoiles.

### 2.2.1. Mise en évidence du gonflement sélectif des lamelles de PS par des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> pour $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ et pm% $\leq 40\%$

La figure III.7 présente quelques clichés MET des microstructures obtenues pour des mélanges binaires PS-b-PI (30k-30k) + ST<sub>6</sub>60 à des concentrations variables et inférieures à 40%. Nous pouvons remarquer une conservation de la structure lamellaire. Tous les systèmes binaires que nous allons étudier dans ce paragraphe ( $18k \leq M_w^* \leq 80k$  ; Pm% < 40%) montrent des structures lamellaires très ordonnées.

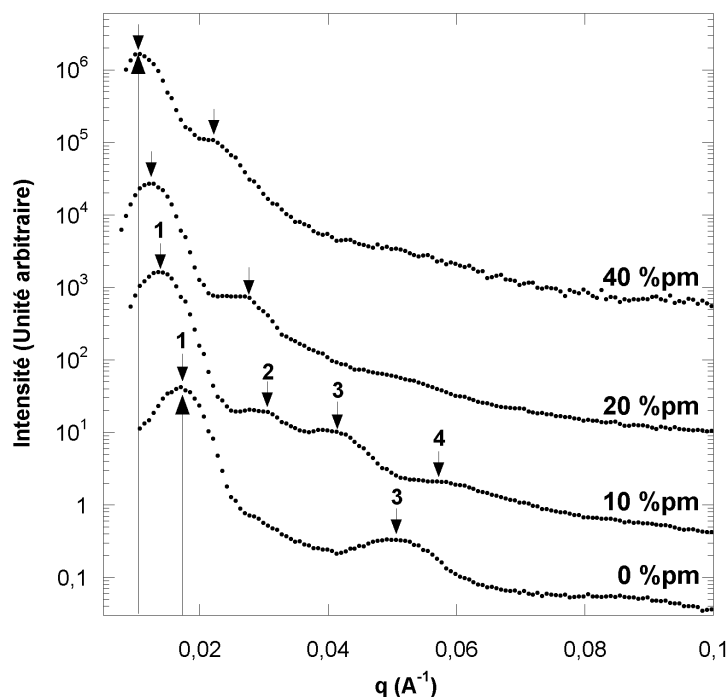


**Figure III.7** Gonflement des lamelles de PS dans les structures lamellaires des mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>60.

Ces résultats sont cohérents avec la littérature<sup>5</sup> qui prédit une structure lamellaire pour des systèmes binaires PS-b-PI + hPS linéaire dont la fraction volumique en PS,  $\phi_{PS}$ , est telle que  $0.4 \leq \phi_{PS} \leq 0.67$  (cf tableau III.1). L'adjonction d'étoiles polystyrène induit un gonflement

des lamelles de PS (en blanc) d'autant plus marqué que la concentration en étoiles dans le mélange est élevée.

Les résultats SAXS de ces échantillons sont représentés en figure III.8. Ceux-ci confirment les observations MET.



**Figure III.8** Accroissement de la périodicité lamellaire des mélanges PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>60</sub> mesurée par SAXS. Pour une question de clarté, nous avons décalé les diffractogrammes les uns par rapport aux autres selon l'axe des ordonnées.

Nous observons, tout d'abord, sur la figure III.8, que l'ordre des pics (maximum d'intensité du vecteur  $q$ ) est cohérent avec une morphologie lamellaire pour toutes les concentrations d'étoiles. En effet, les pics sont bien dans l'ordre  $1q^*$ ,  $2q^*$ ,  $3q^*$ ,  $4q^*$ , etc <sup>10</sup>. L'intensité relative des pics change car la composition du PS change dans le mélange. Nous pouvons remarquer que, pour le copolymère à blocs pur, le pic de deuxième ordre (200) est absent. Ceci est dû à la composition du copolymère qui est proche de 50% en volume de PS (les deux blocs ont la même masse molaire). C'est-à-dire que le pic du 2<sup>ème</sup> ordre coïncide avec un minimum du facteur de forme <sup>9</sup>. En ajoutant des étoiles de polystyrène dans le copolymère, l'asymétrie de la composition du mélange augmente, ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité du pic de deuxième ordre.

Remarquons que les maxima des pics se déplacent vers les plus petites valeurs de  $q$  et donc vers les plus grandes périodicités  $D$  ( $q=2\pi/D$ ) lorsque le pourcentage en masse de ST<sub>60</sub>

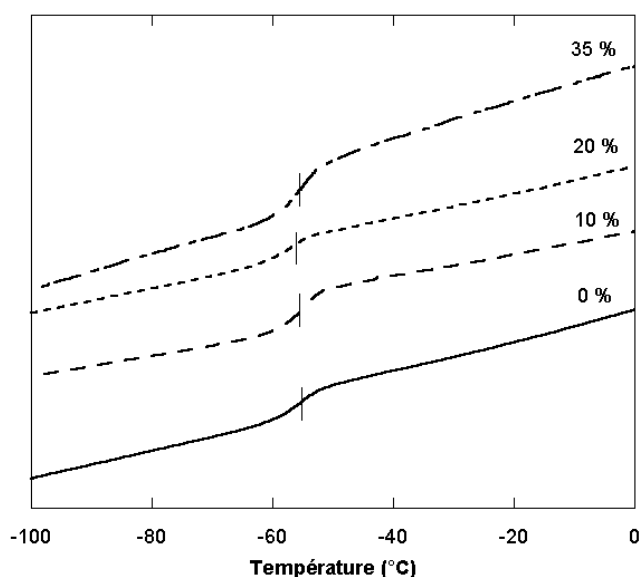


augmente dans le mélange. Il en est de même pour tous les systèmes binaires contenant les étoiles ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> (18k ≤ M<sub>w</sub><sup>\*</sup> ≤ 80k). Nous pouvons en déduire que la périodicité totale D du copolymère à blocs augmente, ce qui est cohérent avec le gonflement des lamelles de PS observé en MET. Le tableau III.1 rassemble les périodicités totales, les fractions volumiques φ<sub>PS</sub> et φ<sup>\*</sup> respectivement en PS et en étoiles, ainsi que l'accroissement de la périodicité lamellaire pour les différents mélanges binaires que nous avons pu étudier avec les étoiles ST<sub>6</sub>60. Dans tous les systèmes étudiés, le gonflement est important : la périodicité lamellaire augmente de plus de 50% par rapport au copolymère pur pour les mélanges contenant 40%pm d'étoiles. Il est intéressant de noter que ce gonflement n'est pas accompagné de séparation macrophase. Ces observations montrent que les étoiles se solubilisent effectivement dans les lamelles de PS (lamelles de même nature chimique que les étoiles).

Fraction massique en étoile ST <sub>6</sub> 60	Périodicité (nm)	Fraction volumique en PS	Fraction volumique en ST <sub>6</sub> 60	Augmentation de la périodicité
0%	38	0,46	0,00	/
10%	45	0,51	0,09	+ 18%
15%	46	0,54	0,14	+ 21%
20%	50	0,56	0,19	+ 32%
25%	52	0,59	0,24	+ 37%
35%	57	0,64	0,33	+ 50%
40%	60	0,67	0,38	+ 58%
50%	63	0,72	0,48	+ 66%
60%	67	0,77	0,58	+ 76%

**Tableau III.1** Périodicités lamellaire totales dans les mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>60 mesurées par SAXS.

Des analyses DSC ont été conduites sur les systèmes binaires avec les étoiles ST<sub>6</sub>60. Cette technique permet de vérifier l'uniformité de la composition des deux domaines PS et PI en déterminant la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des polymères concernés. La figure III.9 résume les principaux résultats.

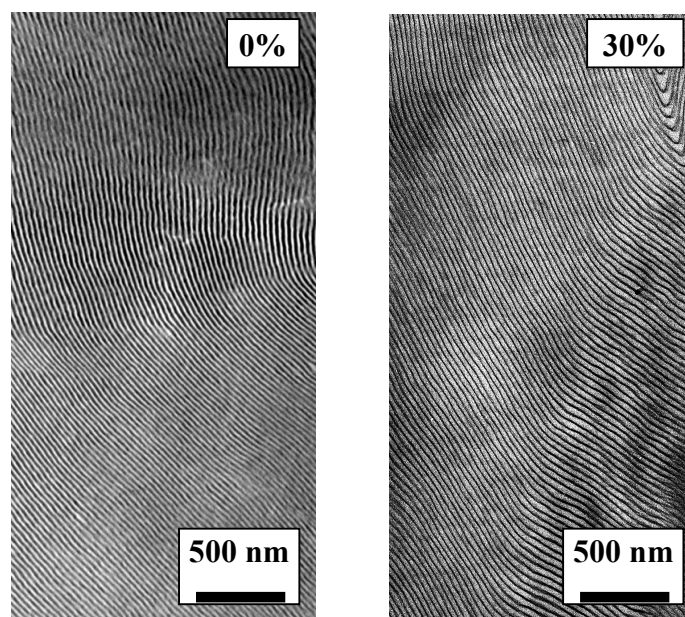


**Figure III.9** Détermination des températures de transition vitreuse du PI dans les mélanges  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_{660}$  par DSC : la  $T_g$  du PI reste constante.

Les courbes de transition vitreuse du PI pour le copolymère pur et pour les mélanges avec des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  ( $ST_{660}$ ) ont le même point d'inflexion ( $T_g$ ) aux erreurs expérimentales près ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Les  $T_g$  des domaines de PI sont de  $-56$ ,  $-55$  et  $-55^\circ\text{C}$  pour les mélanges contenant respectivement 10%, 20% et 35%pm d'étoiles à cœur  $C_{60}$  tandis qu'elle est de  $-56^\circ\text{C}$  pour le copolymère pur  $PS\text{-}b\text{-}PI$  (30k-30k). Si les étoiles  $ST_{660}$  avaient été mélangées au domaine de PI, la  $T_g$  du bloc PI aurait dû augmenter. Par exemple, dans le cas d'un mélange contenant 10%pm de  $ST_{660}$ , la  $T_g$  calculée par l'équation de Wood <sup>13</sup> donne une valeur  $T_g = -46^\circ\text{C}$ . Une  $T_g$  du PI constante indique que les domaines de PI et de PS sont purs pour tous les mélanges, c'est-à-dire que toutes les étoiles de PS sont incorporées dans les domaines de PS. Des résultats identiques ont été observés pour les mélanges avec les étoiles  $ST_{618}$ ,  $ST_{627}$  et  $ST_{680}$ . En rassemblant les résultats MET, SAXS et DSC, nous pouvons affirmer que toutes les étoiles  $C_{60}(PS)_6$  sont situées dans les domaines de PS du copolymère à blocs.

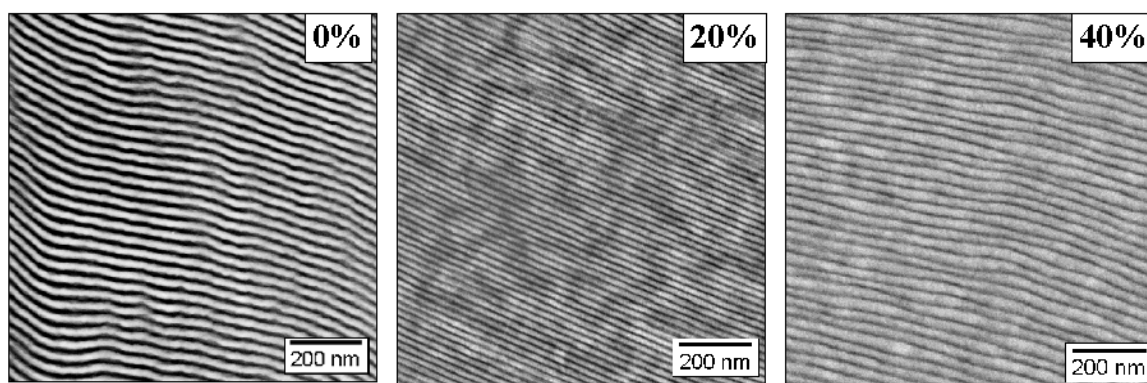
Il est important de noter que ces structures sont ordonnées à grande échelle malgré l'absence de recuit des échantillons. Rappelons brièvement que la procédure classique de recuit décrit dans la littérature pour les copolymères  $PS\text{-}b\text{-}PI$  n'est pas appliquée pour nos mélanges afin d'éviter la possibilité de thermolyse des liaisons  $PS\text{-}C_{60}$  <sup>14</sup>. La figure III.10 illustre l'étendue de la morphologie dans des films de copolymère  $PS\text{-}b\text{-}PI$  contenant 0% et 30%pm d'étoiles  $ST_{660}$ . Ces images MET confirme les résultats SAXS : la structure est

ordonnée sur de grands domaines (2 x 4 μm<sup>2</sup>) et que le gonflement des lamelles de PS est très uniforme.



**Figure III.10** Evolution du gonflement des lamelles de PS à grande échelle dans les structures lamellaires obtenues avec les systèmes binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>60</sub>.

Les microstructures observées pour les mélanges binaires avec les étoiles ST<sub>618</sub>, ST<sub>627</sub> et ST<sub>680</sub> ainsi que les mesures SAXS et DSC montrent des résultats similaires aux mélanges avec ST<sub>660</sub>. Nous pouvons donc affirmer que toutes les étoiles de la gamme utilisée ( $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ ) ont le même comportement dans un copolymère à bloc PS-b-PI. La figure III.11 présente l'effet du gonflement du copolymère par des étoiles ST<sub>618</sub>.



**Figure III.11** Morphologies lamellaires ordonnées et gonflées des mélanges PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>618</sub> à 20%pm et 40%pm.

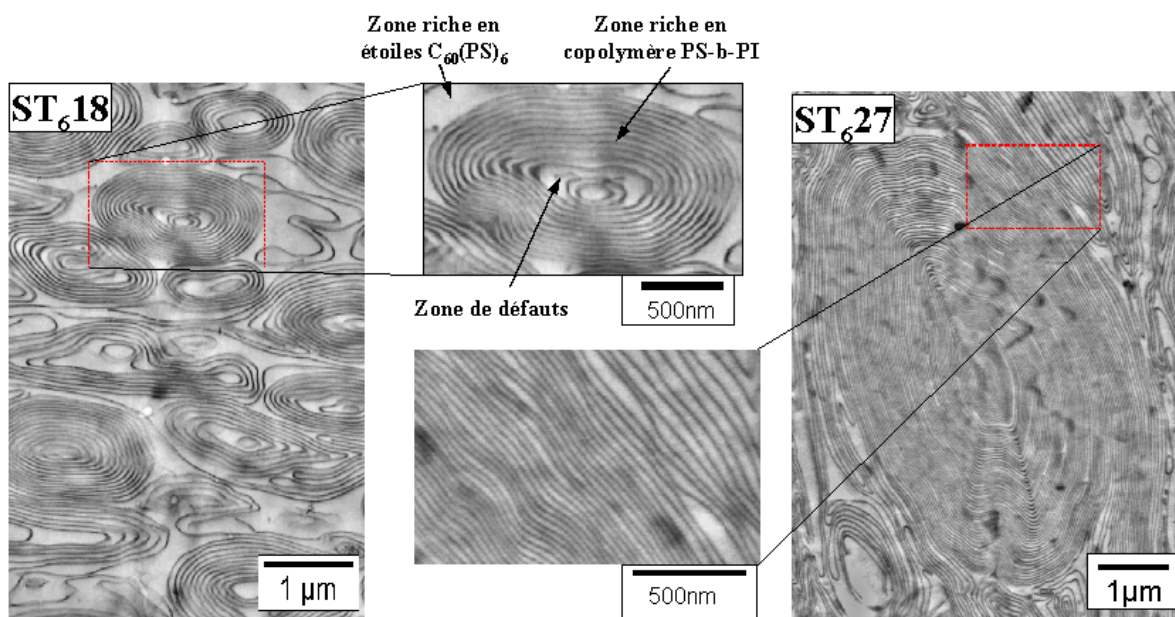
Dans la section 2.4.2.a), nous étudierons de manière quantitative le mécanisme de gonflement des lamelles de PS du copolymère pour les étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> en fonction de leur masse molaire.

En conclusion, nous pouvons affirmer que le gonflement des lamelles de PS du copolymère par les étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> se traduit par : i) un déplacement des pics de diffraction de la structure lamellaire vers des plus petites valeurs de q, ii) une conservation de la valeur de T<sub>g</sub> du PI et iii) une augmentation de l'épaisseur lamellaire observée par TEM.

### 2.2.2. Microstructures des mélanges pour $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ à fort taux en étoiles (pm% > 40%)

#### a) Décomposition spinodale : obtention de micelles désordonnés avec ST<sub>618</sub> et ST<sub>627</sub>

La figure III.12 montre les morphologies observées pour les mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>618</sub> et ST<sub>627</sub> à 60%pm.



**Figure III.12** Structures de type « oignons » observées pour les mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>618</sub> et ST<sub>627</sub> à 60%pm.

Ces structures s'apparentent à des vésicules lamellaires multiples de taille comparable ayant un diamètre de l'ordre de 0.5-1µm. Nous observons aussi la présence de zones riches en copolymère et d'autres riches en étoiles polystyrène.

Ces structures ressemblent beaucoup aux structures en « oignons » observées par Hashimoto et al. dans les mélanges PS-b-PI + hPS linéaire<sup>15</sup>. Ces morphologies sont obtenues

via une décomposition spinodale pendant le procédé d'évaporation du solvant. Les conditions de décomposition spinodale dépendent de l'énergie de mélange de Gibbs ( $G^{\text{mélange}}$ ) et de la composition du mélange ( $\phi$ : fraction volumique d'un des constituants) tel que :

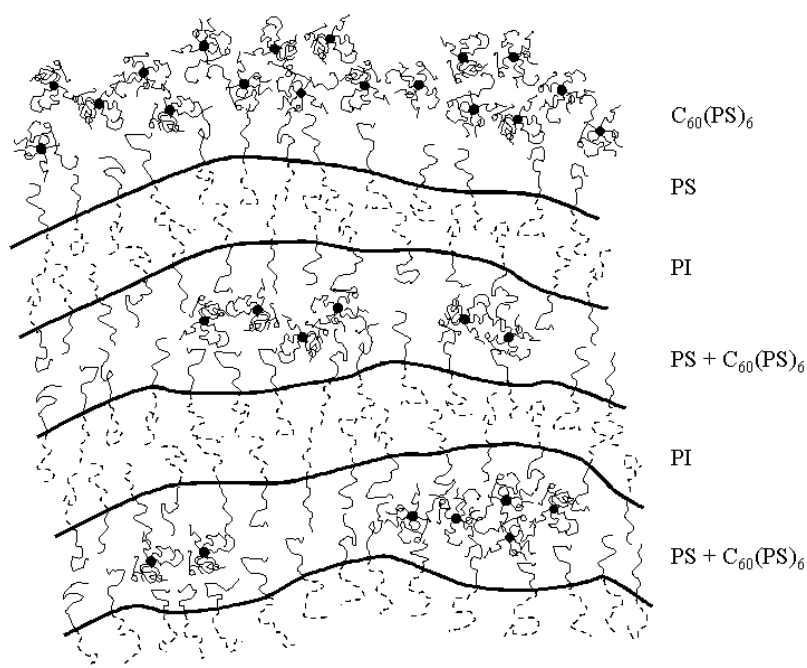
$\frac{\partial^2 \Delta G^{\text{mélange}}}{\partial \phi^2} < 0$ . Dans ces conditions, des fluctuations en composition entre les deux

constituants du mélange s'opèrent de part et d'autre de la composition initiale, donnant lieu à une morphologie où coexistent des zones riches en copolymère (PS-b-PI) et des zones riches en étoiles à cœur C<sub>60</sub> (ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup>)<sup>16</sup>. De plus, l'émergence d'une taille caractéristique des vésicules dans nos systèmes confirme nos dires. En effet, ceci est une caractéristique typique d'un processus de décomposition spinodale dans un mélange binaire.

Les structures en oignons que nous avons obtenues sont cependant différentes de celles observées par Hashimoto et al.<sup>15</sup>. Tout d'abord, cette équipe a observé ces morphologies lorsque la masse molaire de l'hPS linéaire mélangé au copolymère était plus de dix fois supérieure à celle du copolymère. Dans ce cas, la séparation macrophase entre PS-b-PI et hPS linéaire précède dans le temps la séparation microphase entre les deux blocs du copolymère lors du processus d'évaporation du solvant. Les conditions dans lesquelles nous nous plaçons ne sont pas tout à fait similaires puisque la masse molaire des étoiles des systèmes binaires est proche de celle du bloc PS du copolymère. Malgré cela, les structures observées à 60%pm d'étoiles sont ressemblantes à celles d'Hashimoto à 60% et 80%pm d'hPS linéaire. La forme de ces vésicules (zones riches en PS-b-PI) est ellipsoïdale. Ceci s'explique d'abord par la tendance qu'ont les domaines riches en copolymère à blocs à être sphériques afin de minimiser la surface interfaciale entre les blocs de PS et de PI<sup>15</sup>. Cependant, le fait de courber l'interface lamellaire coûte en énergie libre élastique ; ce qui entraîne, d'après Hashimoto, la déformation des vésicules en sphères aplaties (forme ellipsoïdale). La formation des structures « oignons » se fait ainsi de l'extérieur vers l'intérieur. Pour preuve, les défauts de joints de grains qui sont présents vers le centre des oignons. De plus, lors de la formation du domaine PS-b-PI, par auto-organisation, la surface extérieure de la vésicule a tendance à s'enrichir en bloc PS du copolymère afin de minimiser l'énergie libre de surface (en contact avec les étoiles de polystyrène). Ceci implique que la microséparation de phase entre les blocs PS et PI du copolymère progresse de la périphérie des vésicules vers leurs centres. Ce mode de formation des « oignons » explique la présence, au centre des vésicules, d'un excès d'étoiles piégées cinétiquement. Ces étoiles sont refoulées

vers le centre des structures lors du processus d'auto-organisation de la vésicule (voir encadré figure III.12).

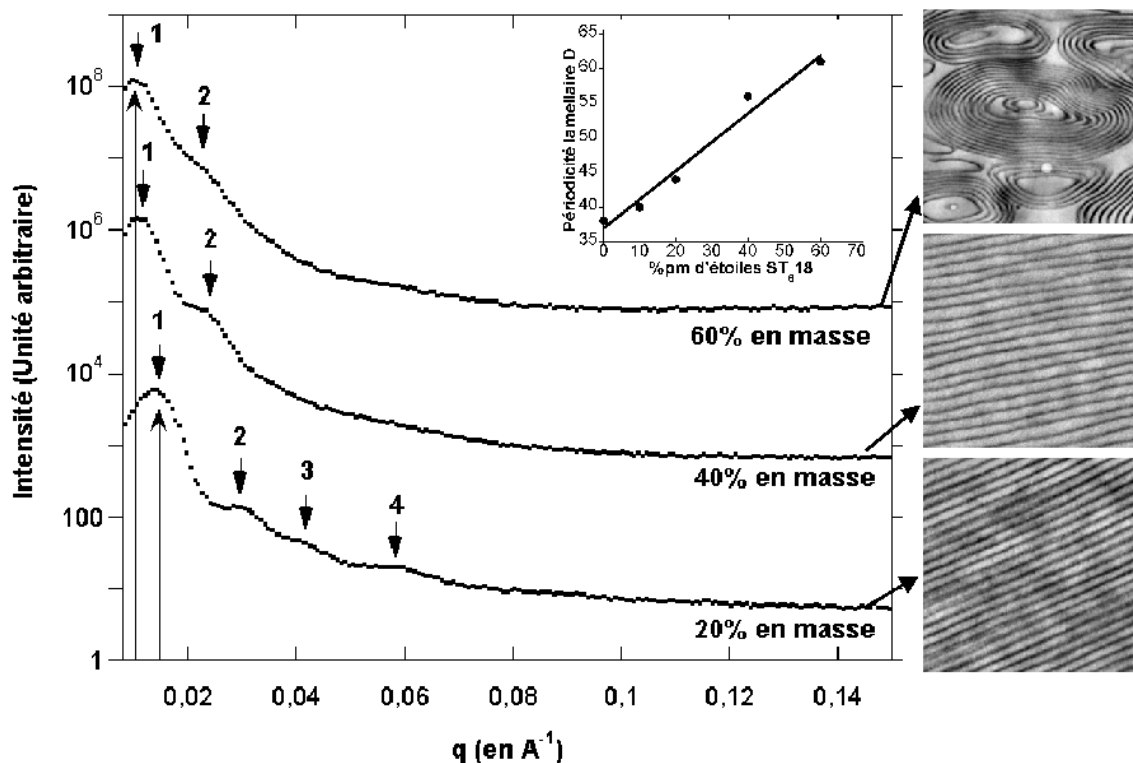
En comparant les structures que nous avons obtenues avec celles d'Hashimoto, nous observons certaines différences morphologiques. Tout d'abord, les vésicules lamellaires de type « oignons » ne sont pas isolées dans la matrice mais très proches les unes des autres. La plupart sont en contact sans toutefois s'interpénétrer. Ensuite, le point le plus important est le fait que la structure lamellaire de ces vésicules est gonflée (voir figure III.12) alors que dans les mélanges étudiés par Hashimoto et al., aucun gonflement du copolymère par les hPS linéaires n'est observé. Cependant, les fluctuations observées dans l'épaisseur des lamelles dans les morphologies de type « oignons » montre que le gonflement est partiellement anisotrope. La figure III.13 illustre ce gonflement ainsi que la formation de fluctuations dans l'épaisseur des lamelles de PS.



**Figure III.13** Illustration de la structure en « oignons » formées dans les mélanges binaires avec une concentration en étoiles  $ST_{618}$  et  $ST_{627}$  à 60%pm.

Les mesures SAXS représentées sur la figure III.14 montrent une augmentation de la périodicité lamellaire dans ces systèmes ( $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ ) et confirment l'hypothèse d'un gonflement des lamelles de PS. Le graphique inséré en figure III.14 montre que l'accroissement de la périodicité des lamelles varie de manière linéaire avec le pourcentage en étoiles dans le mélange. Les systèmes avec les étoiles  $ST_{627}$ , montrent un gonflement des

lamelles de PS semblable en augmentant la concentration de 40% à 60%pm. Il est intéressant d'observer que, dans ces systèmes, il n'y a pas de transition vers une structure cylindrique. En effet, la valeur de la fraction volumique en PS ( $\phi_{PS}=0.77$ ) devrait correspondre à une structure cylindrique hexagonale dans le cas d'un mélange PS-B-PI + hPS linéaire<sup>5</sup>. De plus, le fait que les vésicules lamellaires soient gonflées de façon anisotrope avec des étoiles  $C_{60}(PS)_6$  semble indiquer que l'architecture en étoile joue un rôle primordial dans l'obtention de ce type de morphologie.



**Figure III.14** Accroissement de la périodicité lamellaire dans les mélanges binaires  $PS_{30k}$ - $b$ - $PI_{30k}$  +  $ST_{618}$  mesuré par SAXS et résumé des morphologies observées par MET. Le graphique inséré montre un gonflement linéaire des lamelles de PS par les étoiles  $C_{60}(PS)_6$ .

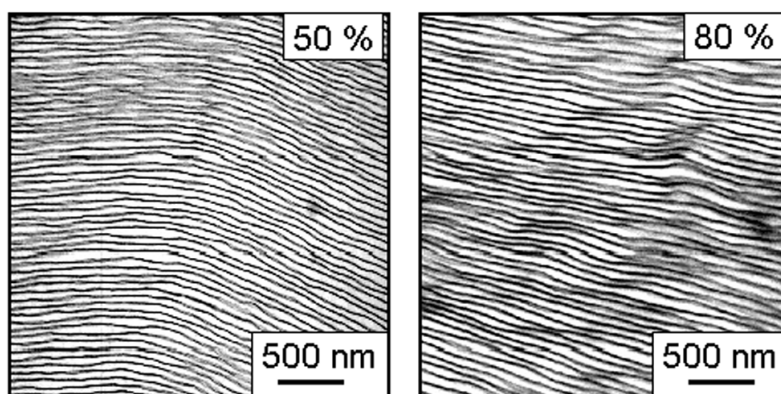
Des mélanges  $PS_{20k}$ - $b$ - $PI_{20k}$  +  $ST_{618}$  ( $M_w^*/M_w^{PS} = 0.9$ ) ont montré des résultats similaires à 60%pm, c'est-à-dire un gonflement des lamelles de PS et l'obtention d'une structure de type « oignons ».

### **b) Conservation de la structure lamellaire : cas particulier de $ST_{660}$**

Nous venons de voir que la mobilité des étoiles à six branches semble jouer un rôle sur la formation des morphologies. Les étoiles  $ST_{618}$  et  $ST_{627}$  à 60%pm dans la matrice copolymère symétrique forment, par décomposition spinodale, des vésicules lamellaires

multiples. Voyons comment se comporte le système binaire avec des étoiles de plus grande masse molaire (ST<sub>60</sub>, M<sub>w</sub><sup>chaînes</sup> = 10k).

La figure III.15 présente les morphologies obtenues pour les mélanges avec ST<sub>60</sub> à 50%pm ( $\phi_{PS}=0.72$ ) et 80%pm( $\phi_{PS}=0.89$ ).



**Figure III.15** Evolution des fluctuations de l'épaisseur des lamelles de PS dans les structures lamellaires des mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> +ST<sub>60</sub> à 50%pm et 80%pm.

Malgré l'augmentation de la concentration en ST<sub>60</sub> dans le mélange, aucune transition de phase vers des cylindres ou des sphères ni de séparation macrophase ne sont observées. Nous n'observons pas non plus de structures en « oignons » à des pourcentages en étoiles supérieurs à 60 %pm dans les mélanges. Jusqu'à 80%pm d'étoiles à cœur C<sub>60</sub>, la morphologie lamellaire gonflée est conservée. Les résultats SAXS présentés sur la figure 16 confirment cette observation : les lamelles de PS continuent de gonfler linéairement avec la concentration en ST<sub>60</sub> dans le mélange. En effet, la périodicité lamellaire croît de 60 nm à 40%pm à 67 nm à 60%pm, c'est à dire une augmentation de la périodicité de plus de 75% par rapport au copolymère pur (voir graphique inséré sur la figure III.16).



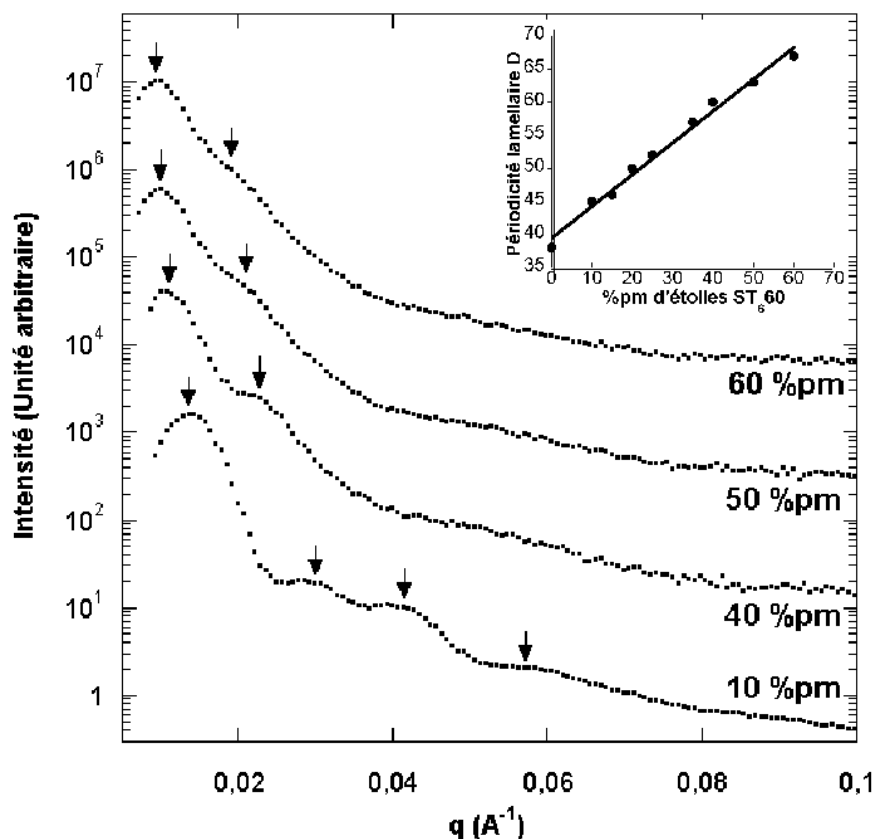
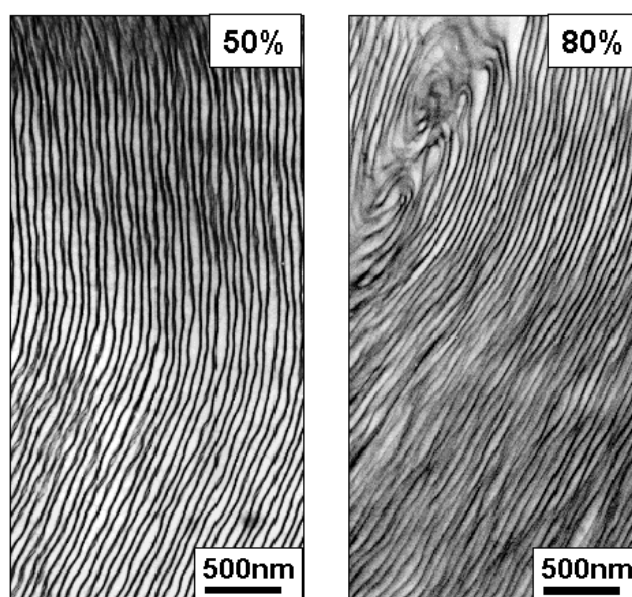


Figure III.16 Accroissement de la périodicité lamellaire dans les mélanges binaires  $PS_{30k}$ - $PI_{30k}$  +  $ST_{60}$ , à fort taux en étoiles, mesuré par SAXS. Le graphique inséré montre un gonflement linéaire des lamelles de PS par les étoiles  $C_{60}(PS)_6$ .

D'autre part, nous remarquons sur la figure III.16 que l'augmentation du pourcentage en étoiles à cœur  $C_{60}$  dans le mélange cause une perte des plus grands ordres de diffraction. En effet, à 10%pm d'étoiles, nous pouvons déterminer les 4 premiers ordres alors qu'à 60%, seuls les 2 premiers ordres sont visibles. Cette perte des grands ordres de diffraction est liée à l'augmentation du désordre dans les structures, i.e. aux fluctuations de la périodicité des lamelles. L'augmentation du désordre observé par SAXS est cohérente avec les observations en MET. En fait, la figure III.15 montre clairement l'augmentation du nombre et de la taille des fluctuations des lamelles de PS du copolymère lorsque la concentration en  $ST_{60}$  augmente. L'ordre de la structure est ainsi perturbé. Cependant, aucune séparation macrophase n'a été observée, même à fort taux en étoiles dans le mélange : les étoiles  $ST_{60}$  se solubilisent dans les lamelles de PS du copolymère à blocs. La conservation de la structure lamellaire, sans séparation macrophase, dans les mélanges PS-b-PI + hPS linéaire a aussi été observée par Winey et al. <sup>17</sup>, pour des hPS de mêmes masses molaires que le bloc PS du

copolymère. Nous pensons que l'inhomogénéité de la distribution des étoiles est essentiellement due à leur faible mobilité dans les lamelles de PS du copolymère. En effet, la diffusion des étoiles dans un polymère est une fonction exponentielle de sa fonctionnalité  $f$  et de la taille des branches (voir paragraphe 2.2.2.d). Cependant, malgré l'accroissement des fluctuations dans la structure, il y a conservation de cette microstructure lamellaire à grande échelle. La figure III.17 montre ainsi l'absence de séparation macrophase dans les structures lamellaires gonflées.



**Figure III.17** *Ordre à grande distance de la structure en lamelles fluctuantes dans les systèmes  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_{60}$  à 50% et 80%pm.*

Il est possible de déterminer le pourcentage en masse de  $C_{60}$  dans l'échantillon et plus précisément dans les lamelles de PS. Pour cela, il faut tout d'abord déterminer l'épaisseur des lamelles de PS,  $D_{PS}$ . Celle-ci est donnée par la relation <sup>8</sup> :  $D_{PS} = \phi_{PS} D$ . Les teneurs en  $C_{60}$  sont rassemblées dans le tableau III.2.

Fraction massique en étoile ST <sub>6</sub> 60	Périodicité D (nm)	Fraction volumique en PS	Pourcentage en masse de C <sub>60</sub> dans l'échantillon	Épaisseur de la lamelle de PS D <sub>PS</sub> (nm)	Pourcentage en masse de C <sub>60</sub> dans les lamelles de PS	Distance entre les cœurs D <sub>C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub></sub> (nm)
0%	38	0,46	/	18	/	/
10%	45	0,51	0,12%	23	0,24%	8,5
20%	50	0,56	0,24%	28	0,43%	7
40%	60	0,67	0,48%	40	0,72%	6
50%	63	0,72	0,60%	45	0,83%	6
60%	67	0,77	0,72%	52	0,94%	5,5

**Tableau III.2** Variation de la périodicité D, de l'épaisseur des lamelles de PS D<sub>PS</sub>, du pourcentage en masse de C<sub>60</sub> dans l'échantillon et dans les lamelles de PS ainsi que la distance D<sub>C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub></sub> pour les systèmes PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>60 en fonction de la fraction massique en étoile.

Bien que le pourcentage en masse d'étoiles soit élevé, le pourcentage en masse de C<sub>60</sub> dans les lamelles de PS reste faible (0.94 à 60%pm). C'est dans le cas de mélanges avec des étoiles plus petites que ce pourcentage est le plus élevé. Pour les systèmes avec ST<sub>6</sub>8, il est possible d'atteindre 2.4% de C<sub>60</sub> dans les lamelles de PS à 40%pm.

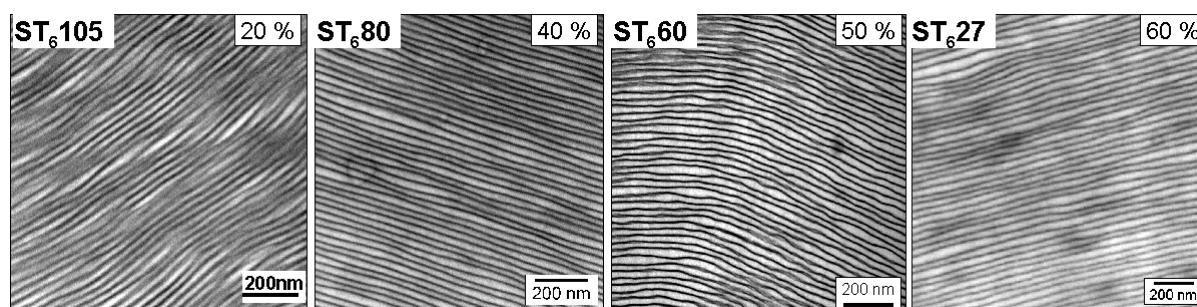
Les distances entre les cœurs des étoiles (D<sub>C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub></sub>) peuvent aussi être estimées. Cette distance peut être déterminée si nous faisons les hypothèses suivantes : i) la densité des étoiles de PS est la même que celle du PS, ii) les étoiles sont distribuées homogènement dans les lamelles de PS et iii) nous négligeons la différence de densité volumique entre le PS et le PI. Cette distance est alors donnée par la relation :

$$D_{C_{60}-C_{60}} \approx \sqrt[3]{\frac{\left(\frac{1}{2} + \phi^*\right) M_w^*}{\mathcal{N}_A \phi^* \rho_{PS}}} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} M_w^* : \text{Masse molaire de l'étoile} \\ \mathcal{N}_A : \text{Nombre d'Avogadro} \\ \phi^* : \text{Fraction volumique en étoile} \\ \rho_{PS} : \text{Masse volumique du PS} \end{array}$$

Les distances D<sub>C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub></sub> pour les systèmes PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>60 sont données dans le tableau III.2. Celles-ci sont élevées (5.5 fois le diamètre du C<sub>60</sub> à 60%pm) pour ces étoiles car la masse molaire de cette dernière est trop importante. Dans un mélange contenant 40%pm de ST<sub>6</sub>18, la distance moyenne D<sub>C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub></sub> n'est que d'environ 4 nm. Mais cette distance reste cependant trop importante pour des applications impliquant un transfert de charges entre les C<sub>60</sub>.

### c) Origine cinétique des fluctuations de l'épaisseur lamellaire

En rassemblant les résultats SAXS et MET des systèmes avec des étoiles  $ST_6M_w^*$  ( $18k \leq M_w^* \leq 105k$ ), nous pouvons remarquer qu'une structure particulière est toujours formée : des lamelles fluctuantes. En effet, nous retrouvons des fluctuations dans les lamelles de PS, sans séparation macrophase, dans les mélanges  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_6M_w^*$  ( $18k \leq M_w^* \leq 105k$ ). La figure III.18 rassemble les clichés MET des systèmes binaires pour lesquels il y a apparition de fluctuations de l'épaisseur lamellaire des domaines de PS.



**Figure III.18** Résumé des morphologies avec apparition de fluctuations dans les mélanges  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_6M_w^*$  à des pourcentages en masse variables.

Les fluctuations sont similaires pour les différents mélanges c'est-à-dire qu'elles ont approximativement toutes la même taille et le même rayon de courbure. Il est clairement visible sur la figure III.18 que les lamelles fluctuantes apparaissent à plus faible pourcentage en masse lorsque la masse molaire de l'étoile (ou le rayon de gyration  $R_g$ ) augmente.

Dans le cas des systèmes avec des étoiles  $ST_6105$  où le rayon de gyration est de 6 nm, les fluctuations apparaissent déjà à 10 ou 20%pm. Dans le cas des systèmes avec des étoiles  $ST_680$  ( $R_g = 5$  nm), il faut ajouter 40%pm d'étoiles avant d'observer des fluctuations dans les lamelles de PS.

Ces fluctuations de l'épaisseur des lamelles de PS semblent avoir une origine cinétique liée à l'architecture en étoiles. Les étoiles semblent avoir d'autant plus de difficulté à diffuser dans la matrice copolymère lors du processus d'évaporation du solvant que leur masse molaire est grande. Nous allons donc tenter d'expliquer l'origine cinétique des fluctuations dans l'épaisseur des lamelles ainsi que le rôle de la mobilité moléculaire des étoiles dans le fondu copolymère + étoiles.

#### ***d) Rôle de la diffusion des étoiles dans les lamelles de PS***

L'observation des structures obtenues avec les systèmes binaires contenant les étoiles ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> (18k ≤ M<sub>w</sub><sup>\*</sup> ≤ 105k) soulève la question de savoir quel est le rôle de l'architecture étoile par rapport à un hPS linéaire sur les microstructures formées.

Afin de former des structures ordonnées à base d'étoiles à cœur C<sub>60</sub>, il est nécessaire que ces étoiles puissent diffuser dans la matrice copolymère lors du processus d'auto-organisation. Dans le cas de mélanges comportant des hPS linéaires, les chaînes polymères peuvent bouger par reptation dans le fondu et se placer dans les conditions optimum de position et de conformation afin de permettre un mélange des chaînes hPS dans les lamelles de PS et ainsi d'atteindre un état d'équilibre du système PS-b-PI + hPS<sup>18</sup>. Cependant, une étoile C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> avec f ≥ 3 ne peut pas « repter »<sup>19</sup>. Par exemple, une étoile à trois branches ne peut diffuser que lorsque deux bras de l'étoile se rétractent simultanément par rapport au cœur<sup>20</sup>. Il en découle que la constante de diffusion D' varie de manière exponentielle avec la fonctionnalité f et le nombre de monomère N des chaînes polymères :

$$D' \simeq e^{[-k(f-2)N]} \quad (1)$$

où k est une constante

D'après l'équation (1), la constante de diffusion diminue très fortement à N constant lorsque la fonctionnalité f augmente. Cependant, selon une nouvelle théorie qui prédit qu'une étoile peut diffuser en rétractant un bras à la fois<sup>21</sup>, la diffusion des étoiles serait moins ralentie. L'expression de la constante de diffusion devient alors pour une valeur N=530<sup>22</sup> :

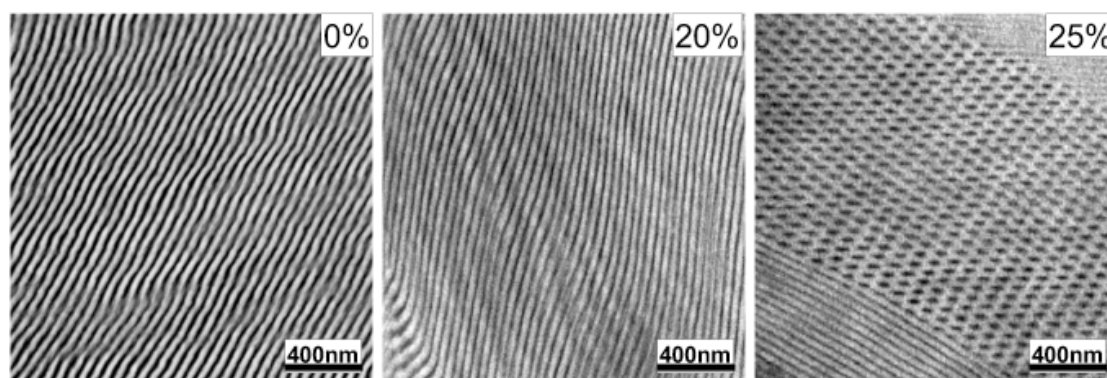
$$D' \propto e^{(-0.41f)} \quad \text{avec } f \geq 3 \quad (2)$$

Bien que l'équation (2) indique une décroissance plus faible de la constante de diffusion ( $D' \propto e^{(-10.3f)}$  est prédit par l'équation (1) pour N=530), elle reste fortement liée à la fonctionnalité via une dépendance exponentielle. Par contre, le coefficient de diffusion d'une chaîne linéaire ne dépend essentiellement que du nombre de monomères N ( $D'_{\text{lin}} \sim N^{-2}$ )<sup>18</sup>. Il est alors clair que plus N va augmenter et plus la différence entre la mobilité d'une chaîne linéaire et d'une étoile sera grande : la mobilité d'une étoile diminue beaucoup plus rapidement. Ceci peut expliquer le gonflement très anisotrope des lamelles dans les structures de type lamelles fluctuantes ou « oignons ». En effet, cette dernière morphologie se forme tout d'abord par décomposition spinodale où les domaines riches en étoiles et les domaines riches

en copolymères à blocs se forment. Dû à la mobilité restreinte des étoiles à cœur  $C_{60}$  (de fonctionnalité  $f = 6$ ), un nombre important de ces étoiles est piégé dans la zone riche en copolymère (figure III.13). Ensuite, lorsque la séparation microphase opère afin de séparer les blocs PS et PI, les étoiles encore présentes diffusent dans les lamelles de PS et gonflent ces dernières de façon anisotrope. Nous pouvons donc conclure que les structures de type lamelles fluctuantes observées ont en partie une origine cinétique due à la diffusion limitée des étoiles dans les lamelles de PS pendant le processus d'auto-organisation de la matrice structurante PS-b-PI. Ceci semble être confirmé par les résultats sur la séparation microphase dans les étoiles copolymère à blocs pour lesquels la cinétique d'organisation est bien plus lente que pour un dibloc linéaire<sup>23</sup>.

### 2.3. Solubilisation des petites étoiles $C_{60}(PS)_6$ avec $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$

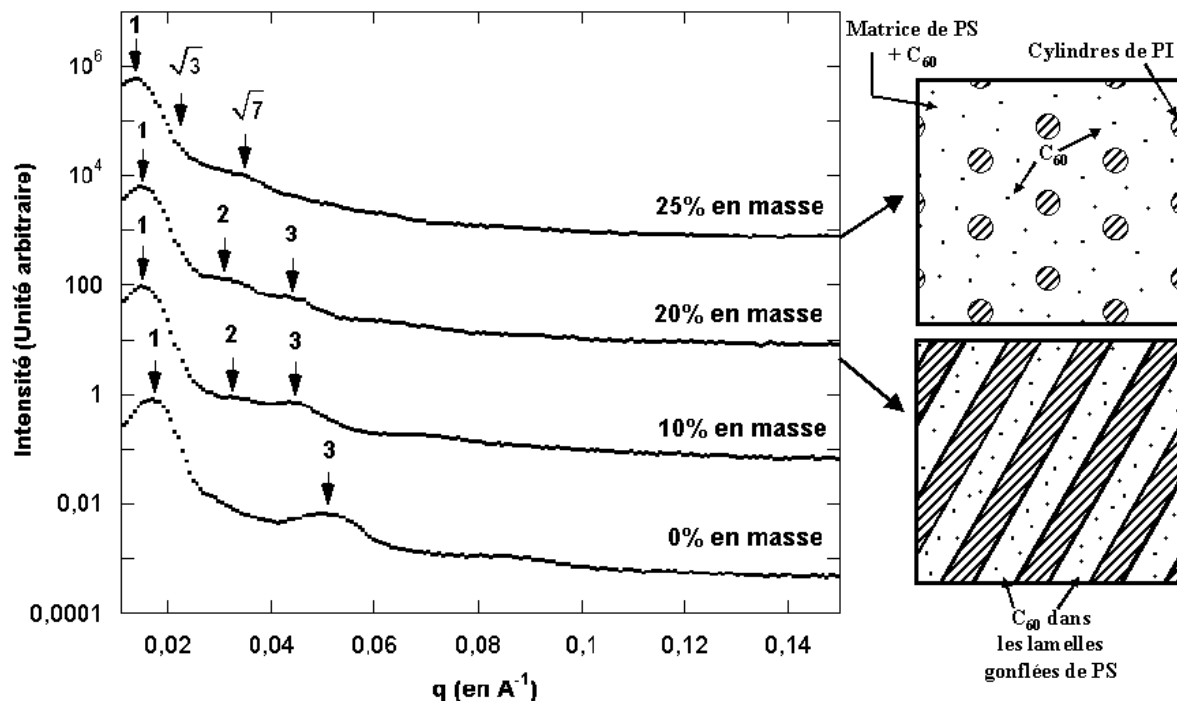
Considérons à présent les mélanges avec des étoiles ayant une masse molaire de 10k ( $M_w^*/M_w^{PS} = 0.35$ ). La masse molaire des chaînes de PS greffées sur le  $C_{60}$  est égale à 1.8k, ce qui est beaucoup plus petit que la masse molaire du bloc de PS du copolymère PS-b-PI (30k). La figure III.19 montre l'évolution de la morphologie des mélanges binaires  $PS_{30k}$ -b- $PI_{30k} + ST_{610}$  en fonction du pourcentage en masse d'étoiles.



**Figure III.19** Evolution des morphologies dans les mélanges  $PS_{30k}$ -b- $PI_{30k} + ST_{610}$  à concentration variable en étoiles à cœur  $C_{60}$ .

Pour ces étoiles, nous observons tout d'abord un gonflement des lamelles de PS semblable à celui observé précédemment pour les étoiles plus grandes ( $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ ) jusqu'à 20%pm. Les mesures SAXS, présentées sur la figure III.20, confirment qu'une augmentation de l'épaisseur des lamelles de PS a lieu. La périodicité des lamelles augmente de 38 nm pour le copolymère pur à 42 nm à 10% puis 43 nm à 20%pm d'étoiles. Curieusement, le gonflement des lamelles de PS ne semble pas être aussi prononcé que pour

les étoiles plus grandes (augmentation de la périodicité lamellaire inférieure à 15% de 0% à 20%pm pour ST<sub>6</sub>10 au lieu de 32% pour ST<sub>6</sub>60).

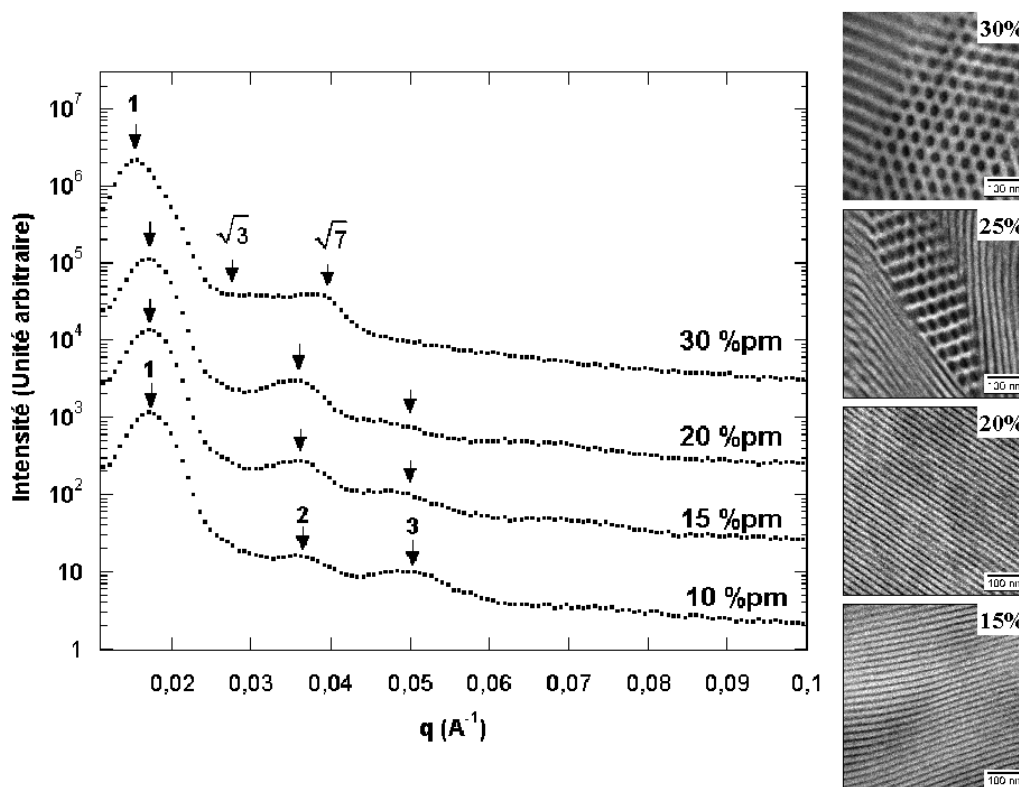


**Figure III.20** Evolution de la morphologie lamellaire gonflée vers une phase cylindrique hexagonale dans les mélanges binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>10 mesurée par SAXS. Les schémas illustrent les structures obtenues et la localisation du cœur C<sub>60</sub>.

A partir de 21%pm d'étoiles dans le mélange, une transition de phase a lieu. En effet, la structure initiale lamellaire du copolymère PS-b-PI fait place à une structure hexagonale de cylindres de PI. Ce changement de structure est directement visible d'après les mesures SAXS (voir figure III.20) car l'ordre des pics de diffraction passe de 1 : 2 : 3 (structure lamellaire à 20%pm) à 1 :  $\sqrt{3}$  :  $\sqrt{7}$  (structure hexagonale cylindrique à 25%pm). A 25%pm, la périodicité des cylindres déterminée par SAXS est de 47 nm. Une transition identique vers une phase cylindrique hexagonale a déjà été observée par Hashimoto et al.<sup>7,8</sup> dans le cas d'une solubilisation homogène d'un homopolystyrène linéaire de masse molaire 2.3k à 40%pm dans un copolymère à blocs PS-PI de structure lamellaire (15k/16k). Pour nos systèmes, cette transition a lieu à une fraction volumique en PS plus faible ( $\phi_{PS} = 0.57$ ). En effet, dans la littérature la limite entre la phase lamellaire et la phase cylindrique hexagonale dans le diagramme de phase de mélanges entre un copolymère à blocs et un homopolystyrène

linéaire (hPS) est plus élevée, typiquement  $\phi_{PS} = 0.67$ <sup>5,12</sup>. Cette observation suggère que le domaine correspondant à la phase hexagonale cylindrique dans le diagramme de phase est déplacé vers des fractions volumiques plus faibles en PS dans le cas de mélanges d'étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> et d'un copolymère PS-b-PI symétrique.

Nous avons mené la même étude avec une étoile de masse molaire plus faible (ST<sub>6</sub>8). La masse molaire des branches de PS de ST<sub>6</sub>8 est de 1.2k. La figure III.21 représente les morphologies obtenues par MET ainsi que le résultat des mesures SAXS. A 20%pm, nous retrouvons une structure lamellaire gonflée. A 25%, une transition vers une phase hexagonale de cylindres de PI est à nouveau obtenue ( $\phi_{PS} = 0.59$ ). Cette morphologie est conservée à 30%pm d'étoiles dans le mélange. Ces résultats confirment donc ceux observés pour les systèmes avec ST<sub>6</sub>10 : une transition vers des cylindres hexagonaux a lieu et apparaît beaucoup plus tôt dans le cas de mélanges entre des petites étoiles et un copolymère symétrique que dans le cas de mélanges copolymère / hPS linéaire ( $\phi_{PS} = 0.67$ ).



**Figure III.21** Résultats SAXS et MET de l'évolution d'une morphologie lamellaire vers une structure hexagonale de cylindres de PI dans les systèmes binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>8.



Malheureusement, au-delà de 30%pm de petites étoiles (ST<sub>6</sub>10 et ST<sub>6</sub>8) dans les mélanges, les échantillons obtenus après séchage sont cassants et friables. Ces échantillons n'ont pas pu être examinés ni par MET, ni par SAXS. Il aurait pourtant été intéressant de regarder si une transition vers des sphères de PI était possible et, si oui, à quelle fraction volumique en PS.

D'après les résultats des mesures SAXS (voir figure III.21), nous observons que la périodicité lamellaire des structures n'augmente que très peu avec l'ajout d'étoiles ST<sub>6</sub>8. Des cas similaires ont déjà été étudiés pour des systèmes copolymère symétrique/hPS linéaires de faibles masses molaires<sup>8,9</sup>. Dans ces systèmes, les hPS linéaires de faibles masses molaires, solubilisées exclusivement dans les lamelles de PS, tendent de par leur faible taille à être proches des interfaces PS/PI. L'ajout d'hPS linéaires gonfle donc essentiellement les lamelles de PS latéralement et augmente la distance entre les points de jonctions à l'interface. Afin de conserver une densité constante dans la lamelle de PI, cette dernière doit alors se contracter. Bien qu'il y ait un gonflement axial, il n'est pas mesurable car la contraction des lamelles de PI va contrer ce gonflement.

Nous pensons que la transition d'une morphologie lamellaire vers une morphologie hexagonale cylindrique qui a lieu plus tôt dans les systèmes copolymère/étoiles peut s'expliquer dans le cadre d'un gonflement latéral. En effet, à masses molaires égales, le rayon de gyration d'une étoile est plus petit que celui d'un hPS linéaire. Les étoiles peuvent aller plus près de l'interface et le gonflement latéral est donc plus important. La conséquence directe est la contraction plus rapide des lamelles de PI et l'apparition d'une courbure de l'interface PS/PI. Cette courbure de l'interface est la condition sine qua non afin d'obtenir une structure cylindrique.

Des mesures de diffusion de neutrons effectuées, au laboratoire, sur des étoiles ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> dans le THF et le CS<sub>2</sub> ont montré que pour des étoiles M<sub>w</sub><sup>\*</sup> ≤ 10k, il existe un phénomène d'agrégation de quelques cœurs (une dizaine) à des concentrations d'environ 10<sup>-2</sup> g.mL<sup>-1</sup><sup>24</sup>. Par contre, pour des étoiles plus grandes (M<sub>w</sub><sup>\*</sup> = 30k), aucune d'agrégation n'est mesurée. Ces résultats semblent pouvoir expliquer pourquoi la transition vers des cylindres a lieu plus tôt dans les systèmes avec des étoiles à cœur C<sub>60</sub> qu'avec des hPS linéaires. En effet, il se peut que, dues à l'agrégation des cœurs C<sub>60</sub>, les concentrations en étoiles proches de l'interface soient plus importantes, que le gonflement latéral soit ainsi plus important que pour des hPS linéaires de même masse molaire.

Il est aussi intéressant de noter que les propriétés mécaniques d'une phase cylindrique à  $\phi_{PS} = 0.57$  pourraient être significativement différentes de celles observées pour des copolymères classiques à  $\phi_{PS} = 0.67$  en raison d'une proportion plus faible en PS vitreux<sup>25</sup>.

C'est aussi sur ces systèmes avec de petites étoiles que la teneur en C<sub>60</sub> est la plus élevée. En effet, pour le mélange avec ST<sub>6</sub>8 à 20%pm, le pourcentage en masse de C<sub>60</sub> dans les lamelles de PS est de 3.2%, ce qui correspond à plus de 3 fois plus de fullerènes que dans le mélange avec ST<sub>6</sub>60 à 60%pm (0.94%). Bien que nous ne puissions ajouter plus de 20%pm d'étoiles dans le mélange avant de transiter vers des cylindres, la distance  $D_{C_{60}-C_{60}}$  est plus petite que dans le système avec ST<sub>6</sub>60 à 60%pm et est du même ordre de grandeur que dans le système avec ST<sub>6</sub>18 à 40%pm ( $D_{C_{60}-C_{60}} \sim 3,5$  nm).

C'est donc avec les mélanges avec des petites étoiles, où le taux en C<sub>60</sub> est le plus élevé et les distances entre fullerènes les plus courtes, que les résultats sont potentiellement les plus intéressants du point de vue des propriétés de transport du C<sub>60</sub>.

## 2.4. Régimes de solubilisation des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> dans le copolymère à blocs

### 2.4.1. Solubilisation homogène et localisée : description des deux régimes

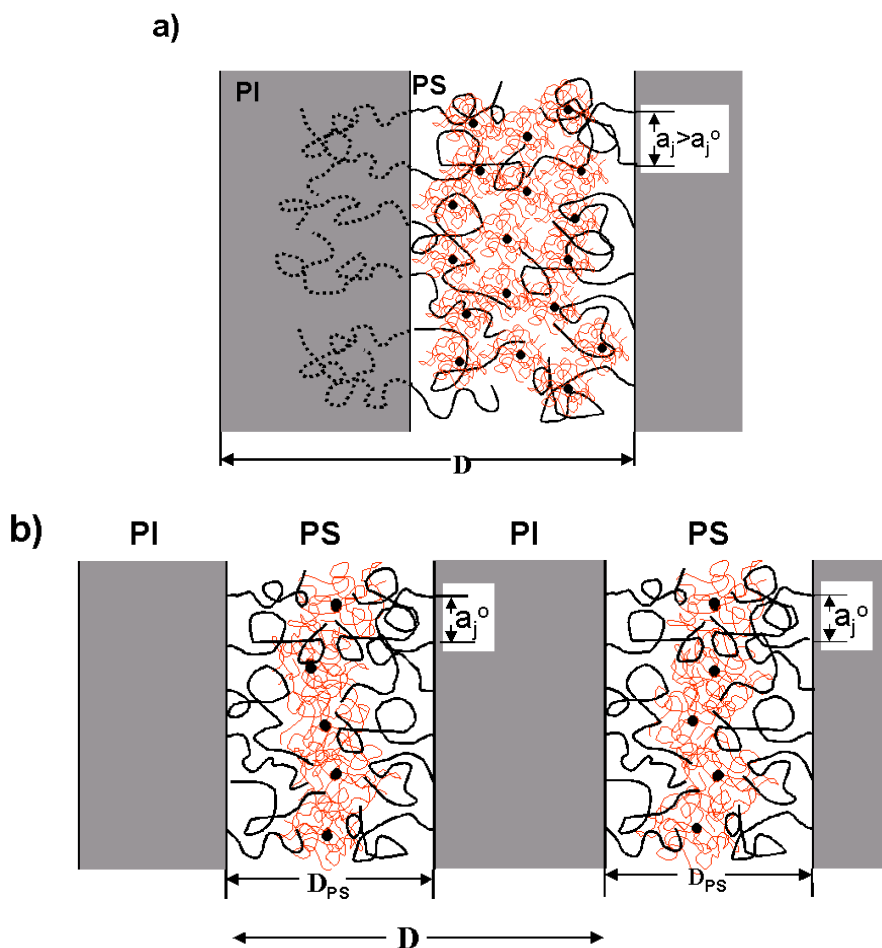
Les deux régimes de solubilisation décrits par Hashimoto et al.<sup>7</sup> dépendent de deux types de gonflement : un gonflement axial, perpendiculaire à la lamelle de PS, et un gonflement latéral, parallèle aux plans des lamelles. Tandis que le gonflement axial augmente l'épaisseur de la lamelle de PS (observé par SAXS), le gonflement latéral augmente la distance entre les points de jonctions PS/PI des chaînes copolymère à l'interface. Le gonflement latéral peut être déduit des mesures SAXS par la relation suivante :

$$\frac{a_j}{a_j^0} = \left( \frac{D}{D_0} \phi_b \right)^{-1/2} \quad (3)$$

où  $a_j^0$  et  $a_j$  sont les distances entre les points de jonction dans le copolymère pur et dans le mélange,  $D_0$  et  $D$  sont les périodicités dans le copolymère pur et dans le mélange et  $\phi_b$  est la fraction volumique en copolymère contenu dans le mélange ( $\phi_b = 1 - \phi_{hPS}$ )<sup>8</sup>.

Les résultats MET et SAXS de nos systèmes binaires suggèrent des phénomènes similaires. En effet, comme dans le cas de mélanges avec un hPS linéaire, nous pouvons définir deux régimes de solubilisation, schématisés en figure III.22 : a) un régime de

solubilisation homogène où les étoiles  $ST_6M_w^*$  sont réparties de manière homogène dans toute la lamelle de PS (« brosse mouillée ») et b) un régime de solubilisation localisée où les étoiles sont concentrées aux alentours du centre des lamelles de PS du copolymère à blocs (« brosse sèche »).



**Figure III.22** Illustration des deux régimes de solubilisation des étoiles à cœur  $C_{60}$  dans les lamelles de PS du copolymère : a) solubilisation homogène, b) solubilisation localisée.

## 2.4.2. Caractérisation des régimes de gonflement par SAXS et TEM

### a) Caractérisation qualitative par MET et SAXS

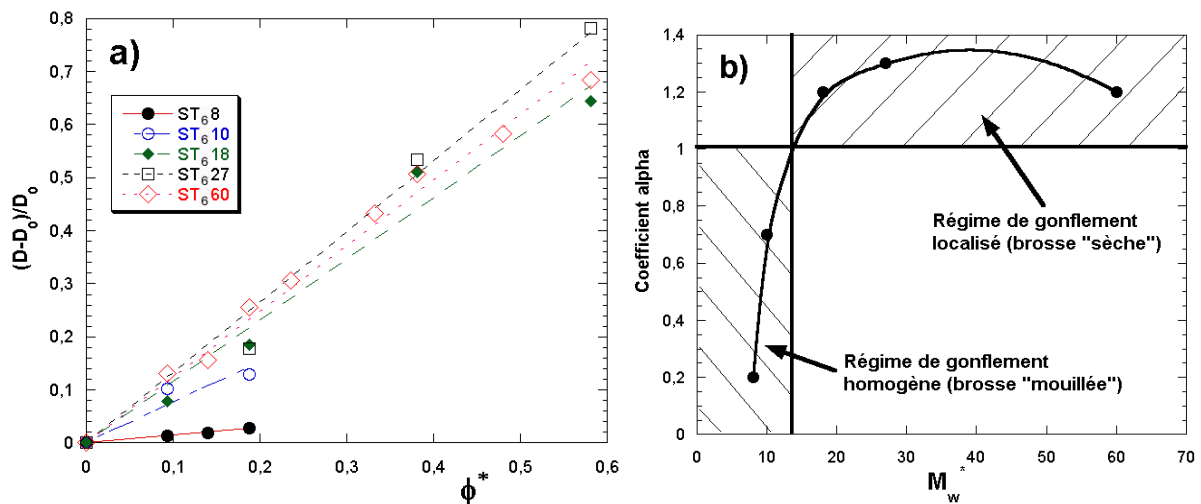
Dans le cas de mélanges PS-b-PI symétrique + hPS linéaires, Winey et al. <sup>5</sup> et Hashimoto et al. <sup>7</sup> ont montré que, dans le contexte d'une solubilisation homogène, une transition d'une structure lamellaire vers une structure hexagonale cylindrique a lieu. En fait, les polymères de petite taille peuvent se localiser plus près de l'interface entre les deux blocs PS et PI que dans le cas d'un régime de solubilisation localisée.

Dans le cas des mélanges  $PS-b-PI/ST_6M_w^*$ , nous avons observé par SAXS et MET deux types de comportement de gonflement des morphologies lamellaires (en dehors de la séparation macrophase). Nous avons obtenu, pour des mélanges avec des étoiles  $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$ , un gonflement des lamelles de PS peu prononcé suivit d'une transition de phase vers une structure hexagonale de cylindres de PI dans une matrice de PS. Similairement aux systèmes  $PS-b-PI/hPS$  linéaires, ce comportement semble caractéristique d'un régime de solubilisation homogène. Le second type de comportement observé par SAXS et MET ( $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2$ ) est une conservation de la structure lamellaire accompagnée par un gonflement progressif des lamelles de PS (augmentation de l'épaisseur des lamelles de PS supérieure à trois fois celle de du copolymère pur) jusqu'à de forte fraction volumique en PS ( $\phi_{PS} = 0.89$ ). Aucune transition vers des cylindres n'est observée. Ces observations sont cohérentes avec un régime de solubilisation localisée où les étoiles sont rejetées vers le centre des lamelles de PS.

Clairement, le critère principal permettant de distinguer le régime de solubilisation homogène du régime de solubilisation localisé est l'existence d'une transition de la structure lamellaire vers la structure hexagonale cylindrique.

***b) Loi de variation de la périodicité lamellaire avec la fraction volumique d'étoiles dans le mélange***

Un autre critère permettant de faire la distinction entre ces deux régimes de solubilisation des étoiles à cœur  $C_{60}$  dans les lamelles de PS du copolymère à blocs est la dépendance de l'épaisseur de la lamelle de PS en fonction de la fraction volumique en étoiles  $C_{60}(PS)_6$  dans le mélange. La figure III.23 présente la variation relative  $(D-D_0)/D_0$  de l'épaisseur lamellaire gonflée  $D$  ( $D_0$ , non gonflée) en fonction de la fraction volumique en étoiles  $\phi^*$  pour les mélanges contenant des étoiles  $ST_6M_w^*$  ( $8k \leq M_w^* \leq 60k$ ).



**Figure III.23** a) Accroissement linéaire de la périodicité dans les systèmes PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub>\* en fonction de la fraction volumique en étoiles. b) Variation du coefficient α (pente des courbes a) en fonction de la masse molaire des étoiles. Cette courbe permet de différencier les régimes de solubilisation des étoiles dans la matrice copolymère.

Nous pouvons remarquer que la périodicité relative  $(D-D_0)/D_0$  est proportionnelle à la fraction volumique en étoile  $\phi^*$ . Ces droites suivent la relation :

$$\frac{D-D_0}{D_0} = \alpha\phi^* \quad 8$$

Il est important de remarquer que les courbes correspondant aux systèmes avec des étoiles dont  $M_w^* \leq 10k$ , c'est-à-dire les étoiles dont le régime de solubilisation est homogène, ont un coefficient directeur  $\alpha < 1$  (cf figure III.23b). Par contre, les droites correspondant aux étoiles dont le régime de solubilisation est localisé ( $18k \leq M_w^* \leq 60k$ ) ont une valeur de  $\alpha$  comprise entre  $1.1$  et  $1.3 \pm 0.1$  (cf figure III.23b). Il faut noter que les périodicités mesurées par SAXS pour les mélanges dont la fraction volumique en étoiles est supérieure à 0.48 sont affectées par une grande incertitude. En effet, sur les graphiques SAXS, il y a absence de pics de diffraction d'ordres élevés bien définis à fort taux en étoiles dans le mélange. Cependant, ces incertitudes expérimentales ne permettent pas à elles seules de rendre compte de la valeur de la pente  $\alpha \geq 1.1$ .

Dans le cas où  $\alpha < 1$  et d'après la relation (3), nous pouvons d'affirmer que le gonflement des lamelles de PS se produit aussi bien axialement que latéralement. Dans le cas des systèmes avec les étoiles ST<sub>6</sub>10, le coefficient  $\alpha$  est de 0.7. Ce résultat indique qu'il y a augmentation de la périodicité lamellaire (gonflement axial) mais aussi de la distance entre les

points de jonctions chimique à l'interface (gonflement latéral). Dans le cas des étoiles ST<sub>6</sub>8, la valeur du coefficient  $\alpha$  ( $\alpha=0.2$ ) indique, par contre, une prédominance du gonflement latéral par rapport au gonflement axial. Ces résultats sont en accord avec un régime de solubilisation homogène dans la lamelle de PS. Il est possible de déterminer la distance moyenne entre les points de jonction chimiques à l'interface des blocs PS et PI du copolymère par des considérations de conservation de densités volumique dans l'échantillon. L'équation suivante rassemble les périodicités totales des structures lamellaires D<sub>0</sub> et D, avant et après gonflement et les distances moyennes entre les points de jonctions chimiques à l'interface PS/PI avant et après gonflement ( $a_j^0$  et  $a_j$ ) ainsi que  $\phi^*$ , la fraction volumique en étoiles ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub><sup>\*</sup> dans le mélange :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{(a_j^0)^2}{(a_j)^2 (1 - \phi^*)} \quad (4)$$

En fait, lorsque  $\alpha$  tend vers 1, l'équation (4) indique que le gonflement est essentiellement axial car les distances entre les points de jonctions chimiques restent constantes (cas d'une solubilisation localisée). Or, dans le cas présent d'une solubilisation localisée avec des étoiles dont  $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ ,  $\alpha$  est supérieur à 1. D'après l'équation (4), nous pouvons déduire que  $\alpha > 1$  implique une diminution de la distance entre les points de jonctions à l'interface PS/PI du copolymère à blocs. Cette contraction de la distance entre les points de jonctions du copolymère PS-b-PI peut se comprendre uniquement si la conformation des chaînes de PS du copolymère est modifiée dans le mélange par rapport à celle du copolymère seul. En effet, la conservation d'une densité volumique constante dans la lamelle de PS implique que toute contraction de la distance ( $a_j^0$ ) entre les points de jonctions à l'interface PS/PI impose un étirement des chaînes du copolymère dans la direction axiale (normale aux plans des lamelles).

Nous avons pu mettre en évidence deux critères de reconnaissance du régime de solubilisation des étoiles C<sub>60</sub>(PS)<sub>6</sub> dans la matrice copolymère PS-b-PI. D'une part, en observant l'évolution des morphologies des systèmes binaires (présence ou non d'une transition de phase vers une phase cylindrique hexagonale) et d'autre part en déterminant le coefficient directeur  $\alpha$  des droites  $(D - D_0)/D_0 = f(\phi^*)$  : lorsque  $\alpha > 1$ , la solubilisation des étoiles est localisée tandis que lorsque  $\alpha < 1$ , la solubilisation est homogène.

### 2.5. Diagramme de phase : résumé des morphologies des systèmes binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub>\*

Les résultats obtenus pour les mélanges binaires, en fonction de la masse molaire des étoiles et de leur fraction volumique, nous ont amené à construire le diagramme de phase de la figure III.24. Afin de faciliter la lecture et la comparaison avec les systèmes PS-b-PI + hPS linéaire<sup>5,8</sup>, nous avons représenté notre diagramme de phase de manière semblable, c'est-à-dire en fonction de la masse molaire relative  $M_w^*/M_w^{PS}$  et de la fraction volumique en PS ( $\phi_{PS}$ ) dans le mélange.

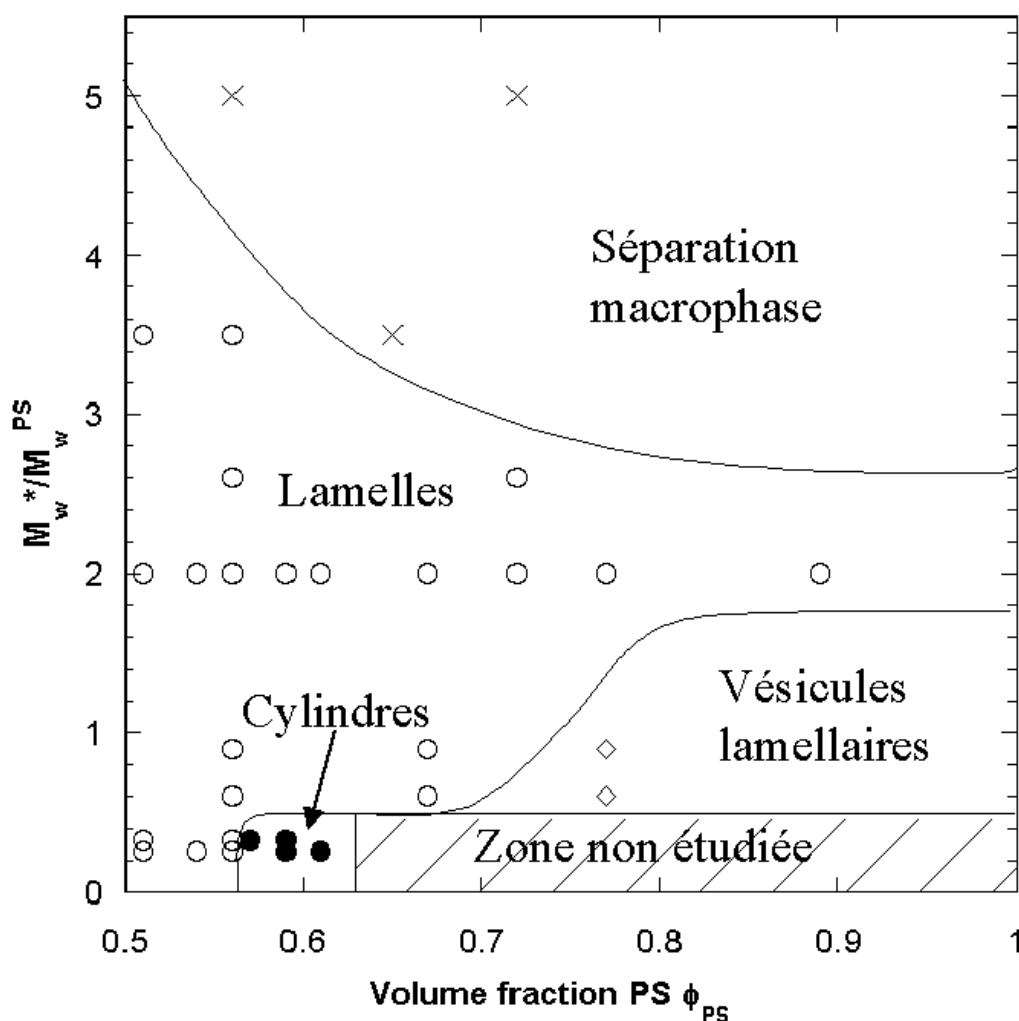
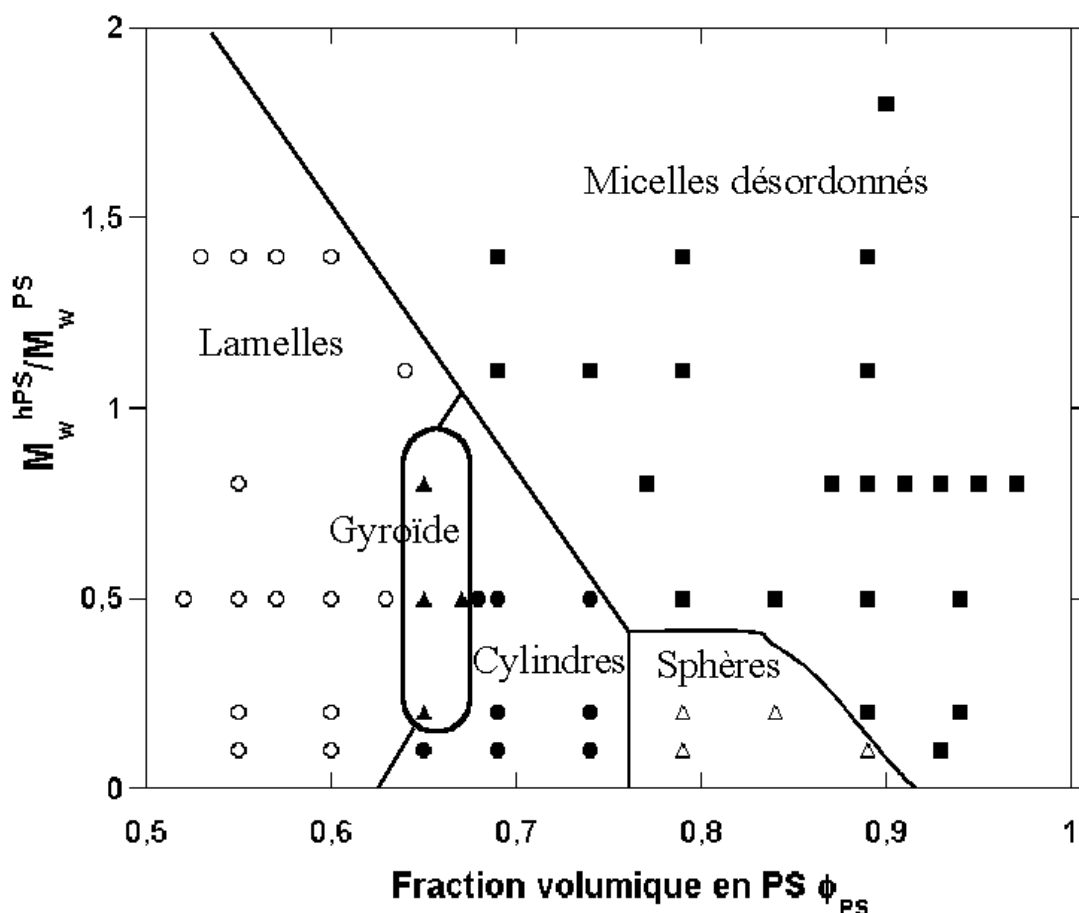


Figure III.24 Diagramme de phases des systèmes binaires PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>6</sub>M<sub>w</sub>\*



**Figure III.25** Diagramme de phases des systèmes binaires PS-b-PI + hPS linéaire <sup>5</sup>.

Les résultats obtenus avec les systèmes copolymère/étoiles  $C_{60}(PS)_6$  diffèrent des systèmes copolymère/homopolystyrène linéaire sur plusieurs points.

Tout d'abord, il faut noter que les rapports  $M_w^*/M_w^{PS}$  pour lesquels les étoiles sont solubilisées dans le copolymère couvrent un domaine bien plus grand que ceux ( $M_w^{hPS}/M_w^{PS}$ ) relatifs à la solubilisation de l'homopolystyrène linéaire. Cet effet résulte de la plus grande compacité des étoiles comparée à celle de leurs analogues linéaires à masse molaire égale. Par exemple, à rayon de gyration égal, le rapport  $M_w^*/M_w^{hPS}$  entre les masses molaires d'une étoile  $ST_6M_w^*$  et d'un hPS linéaire est de l'ordre de 2.5. Ceci explique donc bien le décalage du diagramme de phase vers les  $M_w^*/M_w^{PS}$  plus élevés dans le cas des étoiles à six branches.

Un autre point important est la conservation de la structure lamellaire gonflée dans le cas des étoiles  $C_{60}(PS)_6$ , même à  $\phi_{PS} > 0.8$  pour  $M_w^*/M_w^{PS} \sim 2$ . Il faut aussi noter qu'à fort taux en étoiles dans ces mélanges une structure inédite est observée. En effet, une structure en lamelles fluctuantes gonflées apparaît lorsque  $\phi_{PS} > 0.66$ . Les fluctuations de l'épaisseur des



lamelles de PS sont d'autant plus marquées que le pourcentage en masse d'étoiles augmente dans le mélange. Ce type de structure ne peut en aucun cas être comparée à une séparation macrophase car la périodicité lamellaire de ces systèmes continue d'augmenter avec le taux en étoiles.

Sur les deux diagrammes, nous observons une transition de la structure lamellaire vers une structure hexagonale cylindrique lorsque la masse molaire des étoiles/hPS est faible ( $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$ ). Cependant, un point intéressant est que la transition a lieu beaucoup plus tôt dans le cas des systèmes avec les étoiles ( $\phi_{PS}=0.57$ ) que dans le cas des mélanges avec des hPS linéaires ( $\phi_{PS}=0.67$ ). Ce décalage vers les  $\phi_{PS}$  plus faibles est dû à l'architecture en étoile. En effet, de par leur petite taille et de leur plus grande compacité, les étoiles ont tendance à s'approcher plus près des interfaces PS/PI que les hPS linéaires et à augmenter la distance entre les points de jonctions chimiques à l'interface plus rapidement entraînant une courbure de l'interface à des fractions volumiques plus faibles.

Enfin, un dernier point est l'observation à fort taux en étoiles de vésicules lamellaires. Ce type de morphologie avait déjà été observé dans le cas des mélanges copolymère/hPS linéaires, cependant, les caractéristiques de cette structure diffèrent entre les deux systèmes. Alors que, dans les mélanges copolymère/hPS linéaires, les vésicules ne sont pas gonflées, dans le cas des systèmes copolymère/étoiles, les lamelles de PS des vésicules sont gonflées et des fluctuations dans l'épaisseur de ces lamelles sont observées.

Nous pensons que les lamelles fluctuantes et les vésicules lamellaires sont des « états cinétiques » liés à la diffusion limitée des étoiles dans la matrice copolymère. Il est donc clair que l'architecture en étoile joue un rôle primordial dans la formation des microstructures. La présence possible d'« états cinétiques » rend difficile une définition stricte des frontières entre les différentes morphologies observées.

### **3. Rôle de la fonctionnalité des étoiles à cœur C<sub>60</sub> sur les morphologies des systèmes binaires**

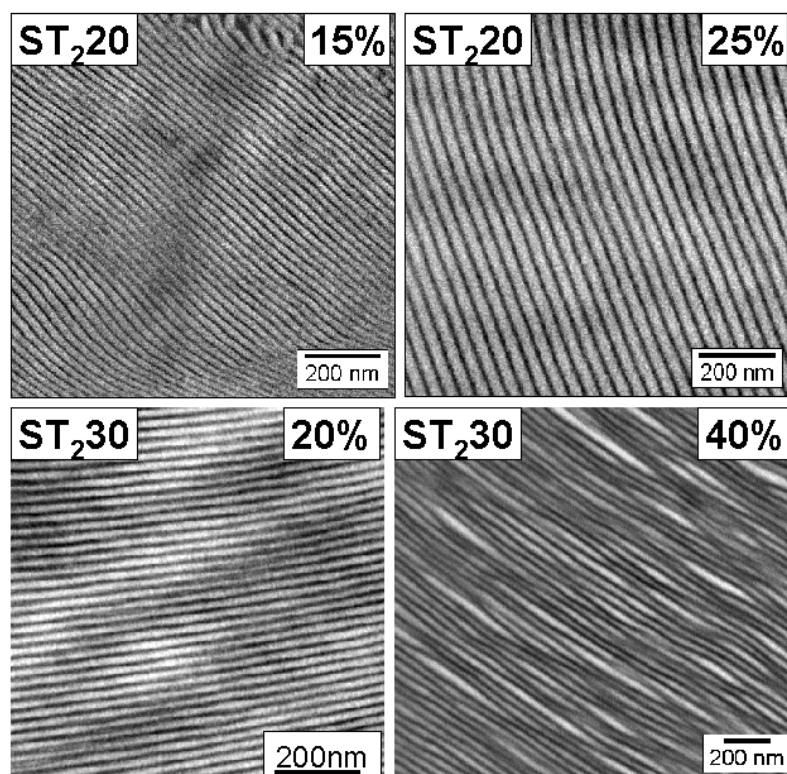
Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord étudier la solubilité des étoiles à cœur C<sub>60</sub> ayant une fonctionnalité  $f = 2$  et  $4$  en fonction de leur masse molaire. Ensuite, nous montrerons comment la fonctionnalité conditionne la masse molaire maximum des étoiles pouvant être solubilisées dans les lamelles de PS pour une fraction volumique en étoile donnée.

### **3.1. Effet de la masse molaire des étoiles $C_{60}(PS)_f$ avec $f = 2$ et $4$**

Contrairement aux étoiles comportant six branches de PS, ces étoiles de fonctionnalité 2 et 4 sont préparées par voie radicalaire vivante (ATRP, ATRA). L'avantage de ce type de synthèse réside dans son mécanisme de réaction. En effet, d'après ce mécanisme, seule une double liaison de la molécule de  $C_{60}$  est ouverte lors du greffage de deux chaînes et seulement deux doubles liaisons pour l'addition de quatre branches polymère. Ceci permet de moins perturber les propriétés électroniques du cœur  $C_{60}$  par rapport aux étoiles à six branches (six doubles liaisons ouvertes). L'organisation spatiale d'étoiles de faible fonctionnalité est donc d'autant plus intéressante. Pour cette étude, nous avons comme précédemment préparé des mélanges binaires. Ces mélanges sont constitués du copolymère à blocs  $PS_{30k}$ -b- $PI_{30k}$  et d'étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f = 2$  et  $4$ ) de masses molaires variables. D'après les résultats SAXS et MET, nous avons pu dégager deux types de systèmes : des systèmes organisés où la morphologie des films solides reste ordonnée à longue distance avec une solubilisation homogène des étoiles PS dans les domaines de PS de la matrice copolymère et des systèmes désordonnés.

#### **3.1.1. Systèmes organisés : structures lamellaires gonflées**

La figure III.26 décrit l'évolution des morphologies observées, par MET, pour les systèmes  $PS_{30k}$ -b- $PI_{30k}$  +  $ST_{20}$  et  $ST_{30}$  à différentes concentrations en masse d'étoiles. Nous observons des structures lamellaires très ordonnées. Ces structures lamellaires sont similaires à celles obtenues avec les systèmes binaires contenant des étoiles  $ST_6M_w^*$  : les lamelles de PS sont aussi gonflées. Les analyses DSC montrent que les domaines PS et PI sont purs. De plus, l'absence de séparation macrophase indique que les étoiles  $ST_{20}$  et  $ST_{30}$  se solubilisent dans les lamelles de PS du copolymère à blocs.

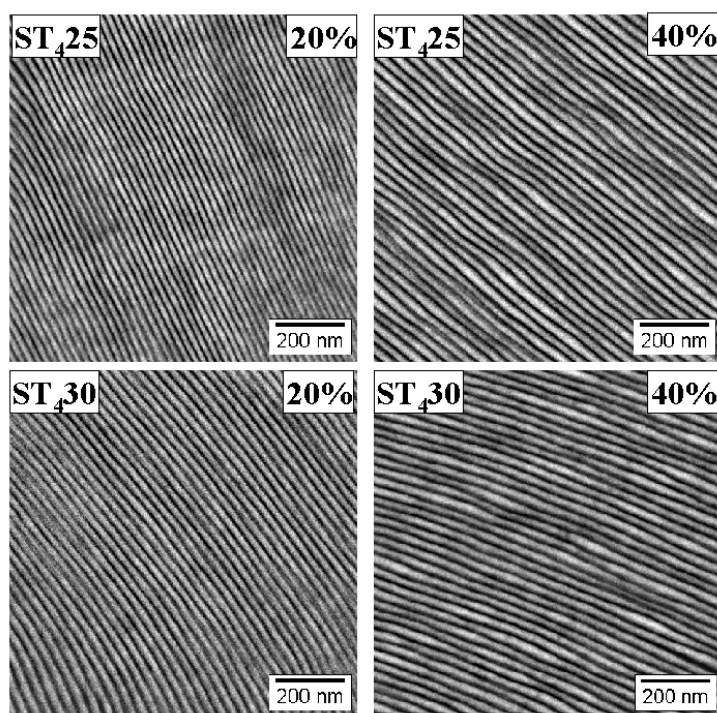


**Figure III.26** Structures lamellaires gonflées des mélanges PS<sub>30k</sub>-b-PI<sub>30k</sub> + ST<sub>220</sub> à 15% et à 25%, ST<sub>230</sub> à 20% et 40%pm. La gamme de masse molaire de ces clichés est :  $0.66 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 1$ .

Les résultats des mesures SAXS confirment l'augmentation de l'épaisseur des lamelles de PS observée par MET. La périodicité lamellaire du système avec ST<sub>230</sub>, par exemple, augmente de 38 nm dans le copolymère pur à 58 nm à 40%pm d'étoiles : soit une augmentation de plus de 50%. Cependant, la perte des plus grands ordres de diffraction avec l'augmentation de la concentration en étoiles laisse supposer un léger désordre dans les structures à fort taux en étoiles. D'après la figure III.26, il est possible d'attribuer ce désordre à la présence de fluctuations dans l'épaisseur des lamelles de PS. Ces fluctuations sont peu marquées et ne perturbent pas l'organisation de la structure lamellaire. Considérant qu'une étoile à deux branches peut être comparée à un homopolymère linéaire avec une molécule de C<sub>60</sub> en son milieu, les systèmes binaires composés des étoiles ST<sub>230</sub> peuvent être comparés directement aux systèmes PS-b-PI + hPS où hPS a la même masse molaire que le bloc PS du copolymère <sup>5</sup> et pour lesquels la morphologie lamellaire du copolymère pur est maintenue (même à fort taux en hPS) avec absence de fluctuations dans l'épaisseur des lamelles de PS. Il n'est donc pas à exclure que l'origine des fluctuations observées à fort taux en étoiles soit due à l'agrégation des cœurs conjugués de fullerènes. Les résultats obtenus pour les mélanges

binaires avec  $ST_{20}$  sont similaires. Malheureusement, nous n'avons pu étudier le comportement d'étoiles plus petites car les mélanges  $PS-b-PI + ST_{10}$  sont friables et très cassants dès 10%pm d'étoiles. Ces échantillons ne sont donc pas adaptés pour des études MET et SAXS.

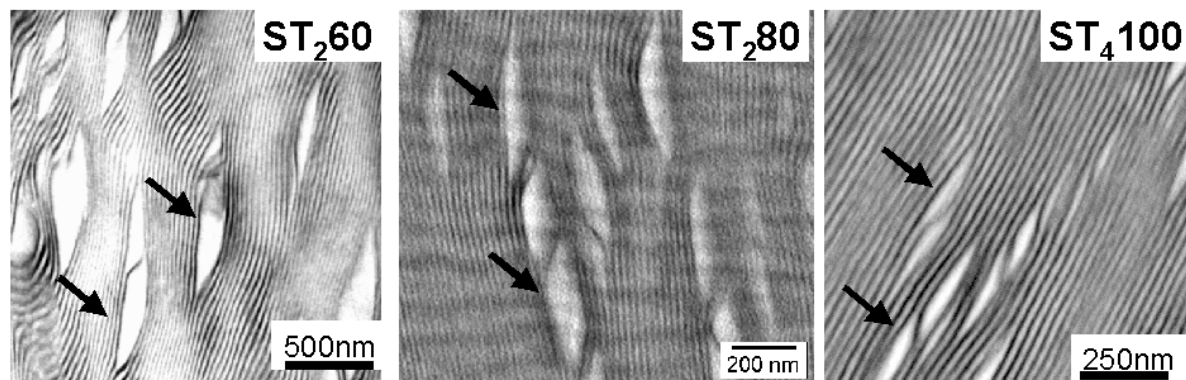
La figure III.27 montre les morphologies obtenues pour des mélanges avec des étoiles à 4 branches de PS ( $ST_4M_w^*$  où  $M_w^*$  est toujours la masse molaire de l'étoile). Dans tous les cas des structures lamellaires gonflées sont obtenues. L'étude MET ne met pas en évidence la présence de séparation macrophase, même à 40%pm. De même qu'avec les étoiles à deux branches, nous observons l'apparition de fluctuations dans l'épaisseur des lamelles de PS à fort taux en étoiles (40%pm). Cependant, les fluctuations sont moins importantes et semblent alors avoir une autre origine. En effet, il a été montré que le caractère d'agrégation du  $C_{60}$  a tendance à diminuer lorsque la fonctionnalité augmente. L'origine des fluctuations dans les systèmes organisés contenant des étoiles à 4 branches serait donc plutôt du à un problème de mobilité des étoiles (cf paragraphe 2.2.2.b) qu'à un phénomène d'agrégation des cœurs  $C_{60}$ .



**Figure III.27** Morphologies des systèmes binaires avec des étoiles de fonctionnalité 4 : structures lamellaires gonflées. Systèmes  $PS_{30k}-b-PI_{30k} + ST_{425}$  à 20%, 40% et  $ST_{430}$  à 20% et 40%pm. La gamme de masse molaire est :  $0.83 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 1$ .

### 3.1.2. Séparation macrophase

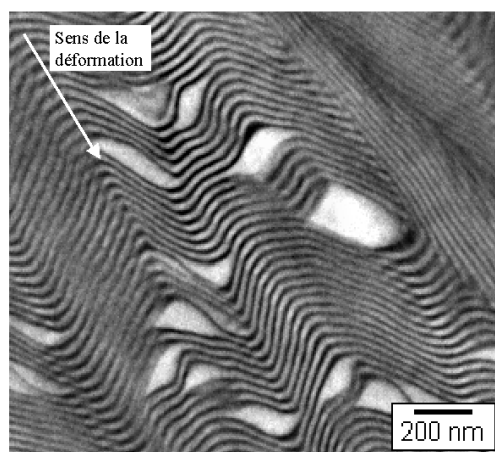
La figure III.28 présente les morphologies obtenues à 20%pm pour des étoiles plus grandes : ST<sub>260</sub>, ST<sub>280</sub> et ST<sub>4100</sub>.



**Figure III.28** Morphologies lamellaires contenant des inclusions de PS dans les lamelles de PS du copolymère (indiqué par les flèches). Systèmes  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k}$  + ST<sub>260</sub>, ST<sub>280</sub> et ST<sub>4100</sub> à 20%pm.

Ces structures sont très différentes de celles obtenues pour des étoiles de même fonctionnalité et de masse molaire plus faible. Il s'agit de structures lamellaires avec des inclusions d'étoiles dans les lamelles de PS du copolymère. Ces inclusions ont une forme lenticulaire et une distribution de taille étroite (500 nm × 100 nm) et sont orientées parallèlement aux lamelles de PS. Il est important de noter que ce type de morphologie est différent des structures lamellaires avec de grandes fluctuations observées dans les mélanges avec ST<sub>660</sub> à très fort taux en étoiles. Nous avons vérifié qu'un recuit d'une semaine à 120°C ne permet pas à la morphologie d'évoluer. En particulier, nous n'observons pas de coalescence entre les inclusions voisines qui sont parfois séparées par quelques lamelles de copolymère.

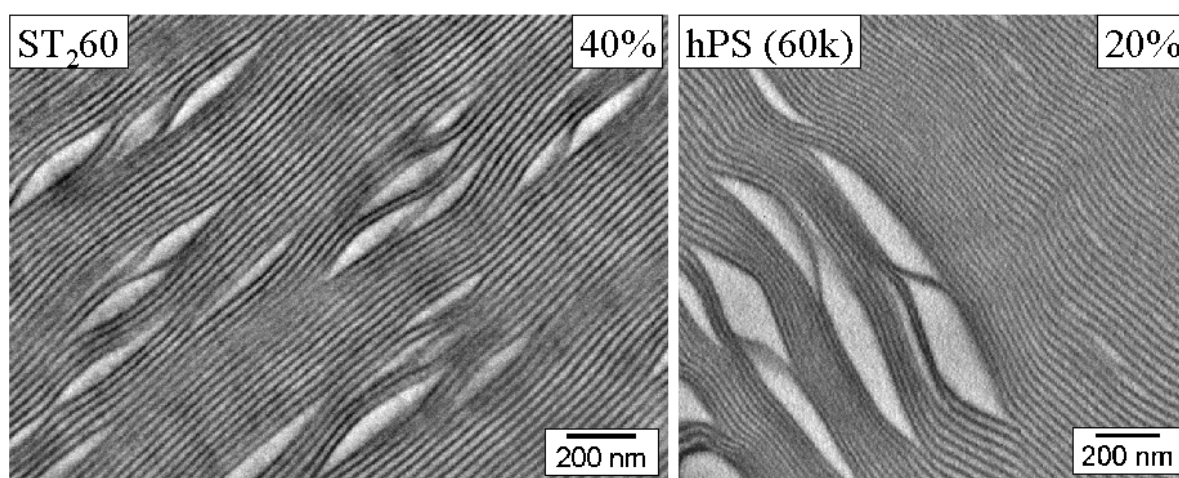
Il faut également observer que ces inclusions ne sont pas le produit d'une déformation mécanique des échantillons. La figure III.29 montre une partie de l'échantillon du mélange avec ST<sub>260</sub> à 20%pm où une contrainte mécanique a été appliquée plus ou moins parallèlement aux lamelles de PS : les inclusions sont déformées dans la direction de la contrainte avec l'apparition d'une structure en chevrons.



**Figure III.29** Structures en chevrons observée pour le système  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_{260}$  à 20%pm. Une contrainte mécanique a été appliquée selon la direction normale au plan des lamelles.

Les résultats SAXS de ces mélanges confirment l'absence de gonflement des lamelles de PS du copolymère : la structure lamellaire dans laquelle se trouvent les inclusions de PS n'est que très peu voir pas du tout gonflée. Pour le système avec les étoiles  $ST_{4100}$ , par exemple, les périodicités lamellaires restent constantes (environ 40 nm) et proche de celle du copolymère pur.

Pour ces systèmes, nous observons aussi que la concentration et la taille moyenne de ces inclusions tendent à augmenter avec le pourcentage en masse d'étoiles dans les mélanges. L'ensemble de ces observations indique que les étoiles  $ST_{260}$ ,  $ST_{280}$  et  $ST_{4100}$  ne sont pas solubilisées dans les lamelles de PS du copolymère  $PS\text{-}b\text{-}PI$ , mais tendent à former des inclusions.



**Figure III.30** Observation d'inclusions de PS similaires entre les morphologies du système  $PS_{30k}\text{-}b\text{-}PI_{30k} + ST_{260}$  à 40% et hPS linéaire (60k) à 20%pm.

Dans le but d'identifier l'origine de ces inclusions, nous avons préparé des mélanges contenant le copolymère PS-b-PI et un homopolystyrène linéaire (hPS60) de masse molaire 60k. En effet, une étoile  $C_{60}(PS)_2$  peut être comparée à un homopolystyrène linéaire avec une molécule de  $C_{60}$  en son milieu. La morphologie obtenue dans les mélanges PS-b-PI/hPS60 (20%pm) (voir figure III.30) est similaire à celle observée dans les mélanges avec des étoiles ST<sub>260</sub>, ST<sub>280</sub> et ST<sub>4100</sub> pour %pm > 20%. Or, il est connu que dans les mélanges PS-b-PI/hPS linéaire avec  $M_w^{hPS}/M_w^{PS} > 1$ , on tend à observer une séparation macrophase entre hPS et PS-b-PI<sup>8</sup>. La composition du mélange avec ST<sub>260</sub> à 20%pm se situe, d'après le diagramme de Winey et al., à la frontière entre la structure lamellaire gonflée et la structure en micelles désordonnés. Cependant, dans le cas présent, la structure observée ne peut être comparée à une structure en micelles. Nous pouvons donc conclure que l'origine de ces inclusions est due à une séparation macrophase<sup>8</sup>. Ceci est cohérent avec les caractéristiques observées : absence de gonflement (SAXS) et présence d'inclusions formées d'étoiles  $C_{60}(PS)_f$  pures (MET).

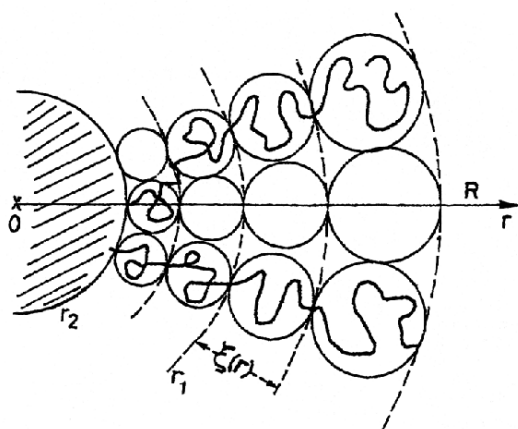
En rassemblant les résultats SAXS et MET pour les mélanges avec les étoiles de fonctionnalité 2, 4 et 6, nous remarquons qu'à masse molaire donnée, ces étoiles à cœur  $C_{60}$  ne se solubilisent pas toutes de la même manière. Il semble, en effet, que la masse molaire des étoiles pouvant être solubilisées dans les lamelles de PS du copolymère soit dépendante de la fonctionnalité des étoiles. D'autre part, il n'est pas à exclure que, malgré la présence de bras polymères, l'agrégation des cœurs  $C_{60}$  puisse jouer un rôle pour les étoiles de fonctionnalité  $f=2$ .

### ***3.2. Rôle de la fonctionnalité des étoiles sur la masse limite de solubilisation dans les lamelles de PS***

Les résultats précédents permettent d'affirmer que la fonctionnalité des étoiles à cœur  $C_{60}$  joue un rôle important dans la solubilité de celles-ci dans les lamelles de PS du copolymère à blocs.

Dans le cas d'un hPS linéaire, la masse molaire ( $M_w^{lin}$ ) la plus importante que l'on puisse solubiliser dans une lamelle de PS peut être obtenue à partir du diagramme de phase établi par Winey et ses collaborateurs<sup>5</sup> (figure III.23). D'après ce diagramme de phase, la limite supérieure de solubilisation d'un homopolymère linéaire dans un copolymère symétrique pour une fraction volumique  $\phi_{PS} = 0.56$  (correspondant à 20%pm de hPS dans le mélange) correspond à  $M_w^{lin}/M_w^{PS} = 1.7$ . Cependant, il est connu que les étoiles polymère sont plus compactes que leurs homologues linéaires pour une même masse molaire. Le model

de de Gennes (voir figure III.31) indique que les étoiles polymères sont constituées de trois régions : une région interne près du cœur de l'étoile, une région intermédiaire qui ressemble à une solution concentrée et une région externe semi-diluée <sup>26</sup>. Il montre aussi que plus on s'éloigne du cœur de l'étoile, plus le volume accessible pour une autre chaîne polymère est grand.



**Figure III.31** Représentation d'un modèle d'étoile à plusieurs bras où chaque bras est constitué par une succession de sphères de diamètre  $\xi(r)$  qui augmente du centre de l'étoile vers l'extérieur.<sup>26</sup>

La conformation des étoiles implique donc l'existence d'une région assez rigide autour du cœur C<sub>60</sub>. Cette région n'est accessible ni par les chaînes de PS du copolymère ni par celles d'une étoile proche. Plus la fonctionnalité f de l'étoile augmente, plus grande est sa compacité. Par exemple, dans la littérature <sup>12</sup>, il est possible de trouver les valeurs du rapport entre le carré du rayon de gyration d'une étoile  $(R_g^*)^2$  et celui de l'hPS linéaire de même masse  $(R_g^{lin})^2$ . Ce rapport est de 0.45 pour une étoile à six branches et de 0.63 pour une étoile de fonctionnalité 4 <sup>12</sup>. Etant donné la compacité plus grande des étoiles par rapport aux hPS linéaires, il est prévisible que des étoiles de masse molaire plus élevées que les hPS linéaires puissent être solubilisées dans les lamelles de PS du copolymère sans provoquer de séparation macrophase. En fait, nous pouvons faire l'hypothèse que, pour une longueur donnée du bloc PS du copolymère, la limite de solubilité d'une étoile est atteinte lorsque son rayon de gyration  $(R_g^*)$  devient égal à celui  $(R_g^{lin})$  de l'homopolymère linéaire qui est à la limite de solubilisation dans ce même copolymère. Les lois de variation des rayons de gyration (exprimés en nm) pour une étoile de fonctionnalité f (Eq. 5) et pour un polymère linéaire (Eq. 6) sont données dans la littérature. Nous avons choisi d'utiliser celles données en solvant  $\theta$  car c'est la situation la plus proche de l'état solide <sup>12,27</sup>.



$$R_g^* = 0.034\sqrt{M_w^*} \times f^{-0.346} \quad (5)$$

$$R_g^{lin} = 0.029\sqrt{M_w^{lin}} \quad (6)$$

Il est donc possible de déterminer le rapport  $\rho$  entre la masse molaire d'une étoile de fonctionnalité  $f$  ( $M_w^*$ ) et celle d'un hPS linéaire ( $M_w^{lin}$ ) ayant le même rayon de gyration. Ce rapport est donné par la relation suivante :

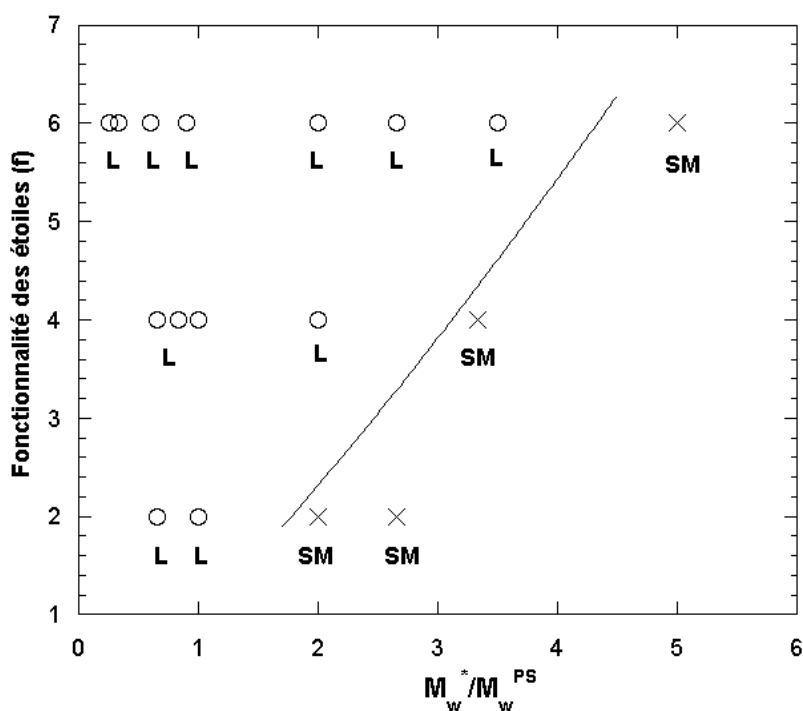
$$\rho = \frac{M_w^*}{M_w^{lin}} = (0.85 \times f^{0.346})^2 \quad (7)$$

Ce rapport  $\rho$  est supérieur à 1 pour  $f \geq 3$  et augmente avec  $M_w^*$  et  $f$ . Par exemple, nous obtenons  $\rho = 2.5$  pour  $f = 6$  et  $\rho = 1.9$  pour  $f = 4$ . Pour  $f = 2$ , nous retrouvons le résultat attendu pour un hPS linéaire :  $\rho \approx 1$ .

Dans nos systèmes binaires, il est plus intéressant de rapporter la masse molaire maximale de l'étoile  $M_w^{*max}$  qui peut se solubiliser dans le bloc PS du copolymère à la masse de ce dernier  $M_w^{PS}$ . Pour cela, nous utilisons la relation tirée des diagrammes de phase de la littérature qui relie la masse maximale du PS linéaire qui peut se solubiliser dans la lamelle de PS à la masse du bloc PS du copolymère :  $M_w^{lin}/M_w^{PS} = 1.7$  (8) à la limite de solubilisation. La relation (7) devient alors :

$$\frac{M_w^{*max}}{M_w^{PS}} = (0.85 \times f^{0.346})^2 \times 1.7 \quad (9)$$

Cette relation décrit la frontière entre le domaine de solubilisation des étoiles dans les lamelles de PS et la séparation macrophase en fonction de leur fonctionnalité. Sur le diagramme de phase de nos systèmes binaire (cf. figure III.32), nous avons porté le rapport  $M_w^*/M_w^{PS}$  en fonction de la fonctionnalité des étoiles à fraction volumique en PS constante ( $\phi_{PS} = 0.56$  ou 20%pm d'étoile) ainsi que la courbe définie par l'équation (9). L'équation (7) ne s'appliquant que pour  $f \geq 3$ , nous avons tenu compte de la valeur expérimentale  $M_w^{*max}/M_w^{PS} = 1.7$  pour  $f = 2$ .



**Figure III.32** Diagramme de phases illustrant l'influence de la fonctionnalité et de la masse molaire des étoiles sur la microstructure dans des mélanges à fraction volumique de PS constante  $\phi_{PS} = 0.56$ . La courbe continue qui sépare le régime de séparation macrophase de celui correspondant à la solubilisation des étoiles dans la matrice copolymère est celle prévue par l'équation (9). L : Lamelles (O), SM : Séparation Macrophase (X).

La courbe (Eq. 9) est en accord avec les morphologies observées pour nos systèmes, ce qui confirme la validité de l'hypothèse de départ. Elle permet de prédire la limite entre le régime de solubilisation des étoiles dans la matrice copolymère et le régime de séparation macrophase en fonction de leur fonctionnalité. Ces résultats illustrent clairement l'impact de l'architecture (nombre de branches) des étoiles sur leur solubilisation dans une matrice copolymère. De plus, ces résultats définissent les conditions nécessaires à l'organisation spatiale des cœurs C<sub>60</sub> dans une matrice copolymère à blocs.

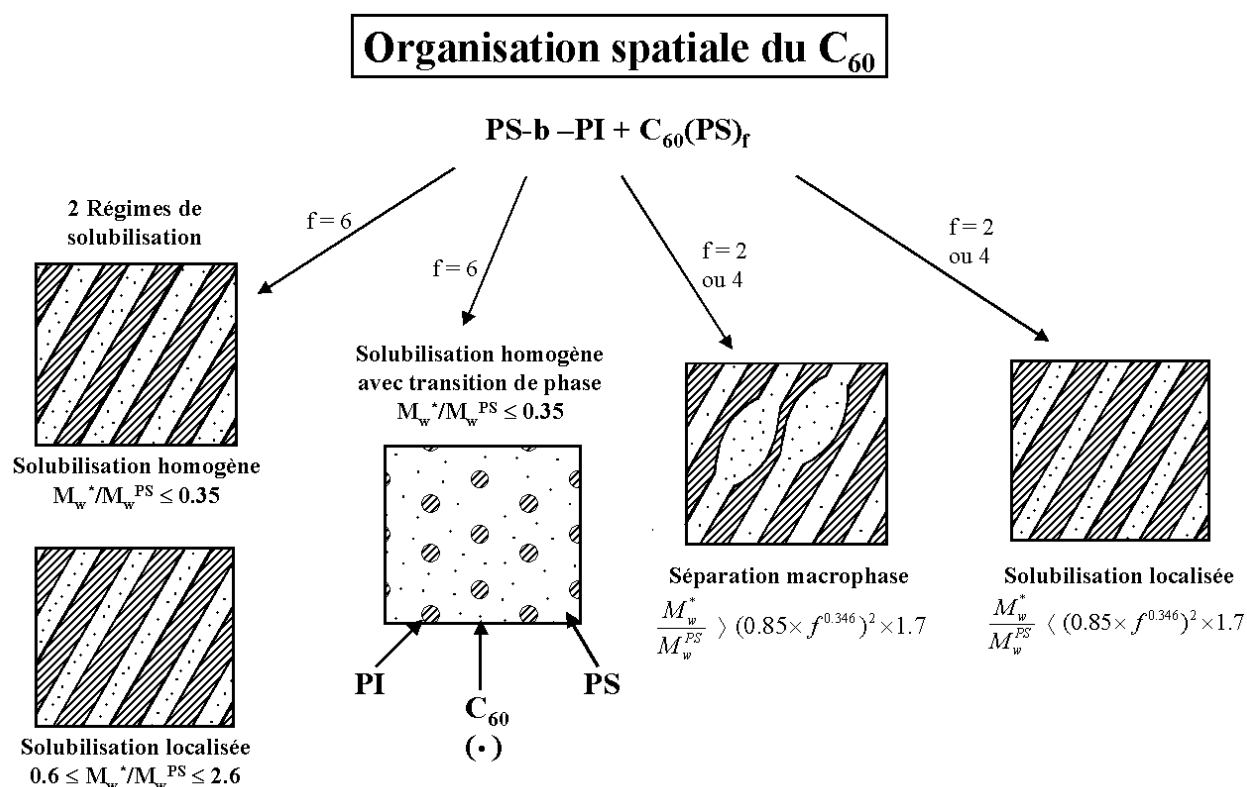
## Conclusion

Cette étude de systèmes binaires présente de nouveaux résultats concernant le comportement de gonflement d'un copolymère à blocs symétrique PS-b-PI en présence d'étoiles de polystyrène à cœur C<sub>60</sub> de type C<sub>60</sub>(PS)<sub>f</sub> (f = 2, 4 et 6). Nous avons observé différents régimes de solubilisation des étoiles dans les lamelles de PS. Ces régimes sont

fonction de l'architecture moléculaire des étoiles, i.e. de la fonctionnalité  $f$  des étoiles et de leur masse molaire  $M_w^*$ .

Dans le cas des étoiles  $C_{60}(PS)_6$ , nous avons montré qu'il existe deux régimes de solubilisation bien identifiés en fonction de la masse molaire des étoiles. Pour les étoiles dont  $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$ , nous avons une distribution homogène des étoiles dans les lamelles de PS du copolymère. Ce régime est caractérisé par une transition de phase de la structure lamellaire du copolymère symétrique pur PS-b-PI vers une structure hexagonale de cylindres de PI dans une matrice de PS. Le résultat important est que cette transition a lieu à une fraction volumique en PS bien plus faible ( $\phi_{PS} = 0.57$ ) que dans les mélanges PS-b-PI + homopolystyrène linéaire (hPS) ( $\phi_{PS} = 0.67$ ). Dans les mélanges comportant des étoiles telles que  $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ , un autre régime de solubilisation est observé. Ce régime est caractérisé par une solubilisation localisée où les étoiles à cœur  $C_{60}$  sont essentiellement confinées autour du centre des lamelles de PS. Ce régime se différencie du cas classique des mélanges PS-b-PI / hPS par la conservation de la structure lamellaire gonflée, même à des taux en étoiles importants ( $>50\%pm$ ,  $\phi_{PS} = 0.72$ ). Nous pouvons ainsi organiser spatialement ces étoiles et donc son cœur, le  $C_{60}$ , à l'échelle nanoscopique. Par contre, au-delà d'une certaine masse molaire ( $M_w^*/M_w^{PS} \geq 3.5$ ), les étoiles ne se solubilisent plus dans la matrice polymère et une séparation macrophase entre les étoiles et le copolymère est observée.

Nous avons démontré que, pour une matrice structurante PS-b-PI donnée, la fonctionnalité  $f$  des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  détermine la masse molaire limite pour laquelle leur solubilisation dans les lamelles de PS est possible. Alors que la solubilisation des étoiles  $C_{60}(PS)_2$  dans les lamelles de PS du copolymère à blocs est identique à un homopolystyrène linéaire, la solubilisation d'étoiles dont la fonctionnalité est supérieure ou égale à 4 est clairement modifiée en raison de leur plus grande compacité : plus la fonctionnalité est élevée et plus la masse molaire de l'étoile pouvant être solubilisée est élevée. Nous avons aussi constaté que la forte diminution de la mobilité des étoiles entraîne un fort ralentissement du mécanisme d'organisation des étoiles dans la matrice copolymère. Ceci peut expliquer la formation de morphologies spécifiques, en particulier les lamelles fluctuantes. Cependant, il n'est pas à exclure que le cœur  $C_{60}$  des étoiles joue aussi un rôle (agrégation) dans la formation de telles structures, en particulier pour les étoiles de fonctionnalité  $f=2$ . La figure III.33 résume les différents types d'organisations spatiales du  $C_{60}$  que nous avons pu mettre en évidence.



**Figure III.33** Illustration résumant les différentes organisations spatiales du C<sub>60</sub> que nous avons pu mettre en évidence dans ce chapitre.

Nous avons montré par cette étude qu'il était possible d'organiser des molécules acceptrices d'électrons comme le C<sub>60</sub> en tirant profit des propriétés d'auto-organisation d'une matrice structurante simple comme un copolymère diblocs.

## Bibliographie

1. Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Dos Santos D. A., Brédas J.-L., Lögdlund M. and Salaneck W. R., *Nature*, **1999**, 397, 121.
2. Ryan A.J., Hamley I.W., *The physics of Glassy Polymers*, **1997**, Ed. Haward and Young, London.
3. Xie Q., Perez-Cordero E. and Echegoyen L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114 (10), 3978.
4. Hamley I.W., *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley and sons, **2004**.
5. Winey K.I., Thomas E.L., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1992**, 25, 2645.
6. Ptaszynski B., Terrisse J., Skoulios A., *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 3483.
7. Hashimoto T., Tanaka H., Hasegawa H., *Macromolecules*, **1990**, 23, 4378.
8. Tanaka H., Hasegawa H., Hashimoto T., *Macromolecules*, **1991**, 24, 240.
9. Winey K.I., Thomas E.L., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1991**, 24, 6182.
10. Khandpur A. K., Förster S. and Bates F. S., Hamley I. W., Ryan A. J., Bras W., Almdal K. and Mortensen K., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796.
11. Cohen Y., Brinkmann M. and Thomas E. L., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 984.
12. Grest G. S., Fetters L. J., Huang J. S. and Richter D., *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCIV, ed. I. Prigogine, S.A. Rice John Wiley & Sons, NY, **1996**, 83.
13. Aklonis J.J., MacKnight W.J., *Introduction to polymer viscoelasticity*, John Wiley and sons, Inc, New York **1983**.
14. Mathis C., Nunige S., Audouin F. and Nuffer R., *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1153.
15. Koizumi S., Hasegawa H., Hashimoto T., *Macromolecules*, **1994**, 27, 6532.
16. Roe R-J., Zin W-C., *Macromolecules*, **1984**, 17, 189.
17. Shull K. R. and Winey K. I., *Macromolecules*, **25**, **1992**, 2637.
18. Doi M., Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, **1986**, Clarendon Press, Oxford.
19. Grest G. S., Fetters L. J., Huang J. S. and Richter D., *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCIV, ed. I. Prigogine, S.A. Rice John Wiley & Sons, NY, **1996**, 143.
20. Klein J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 105.
21. Rubinstein M., *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 24, 3023.
22. Shull K.R., Edwar J.K., Fetters L.J., *Nature*, **1990**, 345, 790.
23. Floudas G., Pispas S., Hadjichristidis N., Pakula T. and Erukimovich I., *Macromolecules*, **1996**, 29, 4142.

24. Rawiso M., *Communications privées*.
25. Allport D.C., Janes W.H., *Block copolymers*, **1973**, Londres : Applied science publishers Ltd, 133.
26. De Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1979**.
27. Schmidt M. and Burchard W., *Macromolecules*, **1981**, 14, 210.

**CHAPITRE IV.  
ORGANISATION DU C<sub>60</sub>  
PAR GREFFAGE DE  
COPOLYMERES A  
BLOCS : ETOILES  
COPOLYMERES DE TYPE  
C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub>**





## **Chapitre IV. Organisation du $C_{60}$ par greffage de copolymères à blocs : étoiles copolymères de type $C_{60}(PS-b-PI)_6$**

### **Introduction**

Nous avons vu dans les chapitres II et III qu'il était possible de synthétiser, par différentes voies, des étoiles homopolymère parfaitement définies et de les organiser dans une matrice structurante d'un copolymère à blocs (systèmes binaires PS-b-PI +  $C_{60}(PS)_f$  où  $f = 2, 4$  et  $6$ ). Dans ce chapitre, nous allons montrer la possibilité d'organiser spatialement, d'une manière simple, le  $C_{60}$  en y greffant directement des chaînes copolymère PS-b-PI. Après avoir succinctement rappelé les principaux résultats obtenus sur les morphologies des étoiles copolymères à blocs, nous allons successivement mettre en évidence l'organisation du fullerène dans des microstructures lamellaires, hexagonales cylindriques puis gyroïdes. Nous allons ensuite discuter de l'organisation du  $C_{60}$  dans ces différentes microstructures. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les techniques SAXS et MET, déjà utilisées pour les études du chapitre III.

### **1. Quelques résultats importants concernant les morphologies d'étoiles copolymères de type $(PS-b-PI)_n$ ou $(PI-b-PS)_n$**

La littérature traitant de la morphologie à l'état solide d'étoiles copolymères à blocs n'est pas très importante comparée au nombre de publications sur la synthèse d'étoiles homopolymère et de leur comportement en solution et dans le solide. La première étude de l'influence du nombre de branches d'une étoile copolymère du type  $(PS-b-PI)_n$  sur la morphologie obtenue a été conduite par Price et al. <sup>1</sup> en 1972. Price et al. ont étudié la morphologie d'une série d'étoiles copolymères à 3 et 4 branches. Ces dernières sont constituées d'un bloc PI et d'un bloc PS (bloc externe de l'étoile) dont le pourcentage en volume en styrène est d'environ 25% ( $\phi_{PS}=0.22$ ) pour toutes les étoiles. Les résultats MET de ces systèmes ayant une morphologie hexagonale cylindrique (cylindres de PS) montrent que le nombre de branches de l'étoile n'a aucune influence sur le diamètre des cylindres et la périodicité des structures.

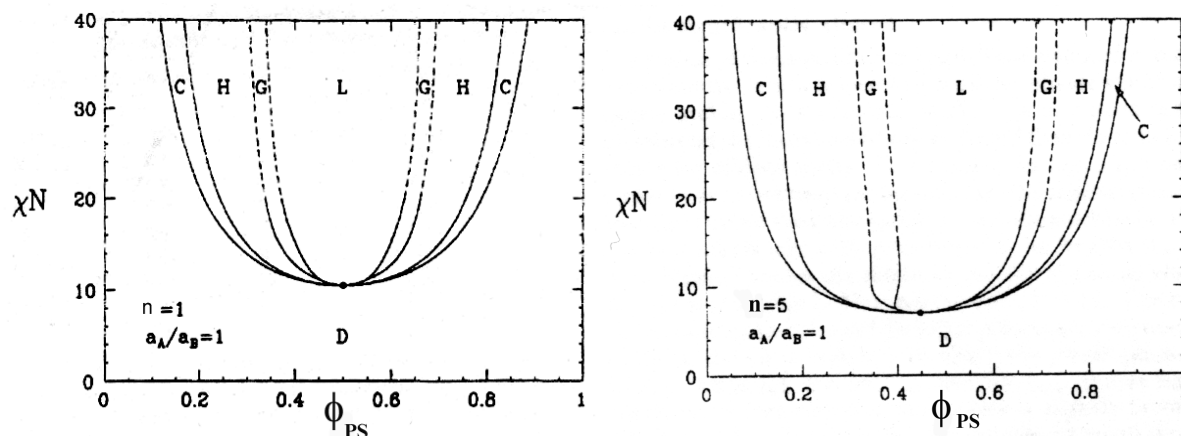
En 1976, Bi et Fetters <sup>2</sup> ont synthétisé et étudié deux séries d'étoiles copolymères  $(PS-b-PB)_n$  et  $(PS-b-PI)_n$ , préparées avec deux agents de couplage différents (chlorosilane et DVB), comportant de 3 à 29 branches dont le pourcentage en masse en PS (bloc externe) était

compris entre 27 et 40%. Ces auteurs ont montré que la viscosité des étoiles devient indépendante du nombre de branches lorsque ce dernier est grand. La comparaison des morphologies de leurs étoiles avec celles des diblocs correspondant (même  $\phi_{PS}$ ) indique que le nombre de branches a peu d'influence sur les structures d'équilibre obtenues.

Il faut attendre 1986 pour que De la Cruz et Sanchez <sup>3</sup> publient leur théorie sur la séparation microphase d'étoiles copolymères de type  $(AB)_n$ . Ces auteurs ont montré que la température de transition ordre-désordre est fonction du nombre de branches de l'étoile et que, à longueur de branche égale, la séparation microphase est plus facile dans le cas d'une étoile copolymère que pour un dibloc ( $\chi N$  plus faible).

Après avoir synthétisé des étoiles copolymères  $(PS-b-PI)_n$  ( $n = 4$  à  $18$ ) avec 30% de PS ( $\phi_{PS}=0.27$ ), Alward et al. <sup>4</sup> ont montré que la distance entre les cylindres de PS est fonction de la masse molaire du copolymère et que plus la masse molaire est grande et plus la distance inter-cylindres est grande. Ils confirment aussi les résultats de Price et al. <sup>1</sup> en montrant, par SAXS et MET, que la périodicité des domaines ne change pas avec le nombre de branches de l'étoile.

En 1994, Matsen et Schick <sup>5</sup> publient les diagrammes de phases théoriques d'étoiles de type  $(AB)_n$  (A est le bloc interne), calculée par la théorie des champs auto-cohérents, en fonction du nombre de branches des étoiles ( $n=1, 3, 5, 9$ ) et du type de blocs greffés (longueur des segments de Kuhn). Ces diagrammes restent pourtant incomplets étant donné que les zones d'existence de la structure gyroïde sont déterminées par extrapolation pour  $\chi N \geq 15$ . La figure IV.1 présente deux de ces diagrammes pour un copolymère dibloc et une étoile de fonctionnalité  $n=5$  où les deux blocs incompatibles ont la même longueur du segment de Kuhn ( $a_A/a_B=1$ ). Il faut noter que dans le cas d'un copolymère PS-b-PI,  $a_{PS}/a_{PI}=0,85$  <sup>6</sup>; ce qui est proche de 1.



**Figure IV.1** Diagrammes de phase théorique de diblocs AB (à gauche) et d'étoiles copolymères de type  $(AB)_n$  avec  $n=5$  (à droite). Les longueurs du segment de Kuhn des deux polymères constituant les bras de l'étoile sont égales. C : Sphères, H : Cylindres, G : Gyroïde et L : Lamelles.

En comparant ces deux diagrammes, nous pouvons remarquer qu'ils sont en grande partie similaires. En effet, nous retrouvons pour les étoiles copolymères les mêmes structures d'équilibre que pour les copolymères diblocs. Cependant, deux points importants diffèrent : une faible asymétrie du diagramme de phase et un agrandissement du domaine d'existence de la phase gyroïde dans le cas des étoiles copolymères par rapport aux diblocs. L'asymétrie du diagramme de phase est liée à l'agrandissement des domaines d'existence des phases C, H et G pour lesquelles le bloc interne est le bloc minoritaire. Il semble, en effet, être favorable de localiser le cœur des étoiles à l'intérieur des sphères, cylindres ou canaux infinis des phases C, H ou G. Le domaine d'existence de la structure gyroïde avec le bloc minoritaire à l'intérieur des canaux augmente avec le nombre de branches. Il faut noter que les phases gyroïdes mises en évidence expérimentalement avec des étoiles de type  $(PS-b-PI)_n$  ou  $(PI-b-PS)_n$  correspondent à un bloc interne majoritaire<sup>4,7,8</sup>. D'autre part, la température de transition ordre-désordre est plus basse pour les étoiles copolymères que pour des diblocs correspondants, ce qui est en accord avec les prédictions de De la Cruz et Sanchez<sup>3</sup>.

En 1999, Ushida et al.<sup>9</sup> synthétisent des étoiles  $(PS-b-PI)_n$  ( $n=1, 24, 43, 77$ ) de morphologies lamellaires ( $\phi_{PS} = 0.5$ ). Ils montrent que bien que les structures d'équilibre des étoiles  $(AB)_n$  et des diblocs à taille de branches égales soient similaires pour une fraction volumique donnée, le nombre de branches des étoiles joue un rôle important sur la cinétique de formation de ces morphologies. A longueur de branche égale, lorsque le nombre de branches devient important ( $n=77$ ), la morphologie formée est mal ordonnée car les blocs ne

se séparent pas correctement. En fait, l'efficacité de la séparation microphase est limitée par la cinétique, c'est-à-dire que la mobilité des étoiles est fortement réduite lorsque le nombre de branches est important.

## 2. Caractéristiques morphologiques des étoiles

Nous avons synthétisé six étoiles copolymères à cœur fullerène C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> où le bloc PS est à l'intérieur et le bloc PI à l'extérieur. Chaque morphologie permet d'organiser spatialement le cœur C<sub>60</sub> d'une manière différente (localisation du cœur dans des lamelles, des cylindres ou des sphères). Nous nous sommes intéressés à l'organisation des fullerènes dans des domaines continus, c'est-à-dire à toutes les morphologies sauf la microstructure sphère bcc. Afin d'obtenir un maximum de morphologies, nous avons fait varier les fractions volumiques en PS des copolymères greffés ( $0.20 \leq \phi_{PS} \leq 0.77$ ). Les films de nos étoiles sont obtenus par évaporation lente (casting) d'une solution de C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> dans un solvant non préférentiel de l'un des deux blocs (toluène). Rappelons que la procédure classique de recuit des échantillons n'est pas appliquée à nos systèmes afin d'éviter la coupure des liaisons chaînes-C<sub>60</sub><sup>10</sup>.

Les étoiles copolymères à blocs que nous considérons sont de types (AB)<sub>n</sub> où le bloc PS est le bloc interne et le bloc PI est externe. D'après les études théoriques de De la Cruz et Sanchez<sup>3</sup> et Matsen<sup>5</sup>, le diagramme de phase  $\chi N_0 = f(\phi_{PS})$  est similaire à celui des copolymères à blocs linéaires. Afin de déterminer quelles sont les morphologies attendues pour les étoiles copolymères que nous avons synthétisées, nous avons calculé les valeurs de  $\chi N_0$ . Puis, nous avons comparé ces structures à celles obtenues expérimentalement.

La valeur  $\chi$  d'un système PS-b-PI est donnée par la relation<sup>11</sup> :

$$\chi = \frac{71.4}{T} - 0.0857 \quad (1)$$

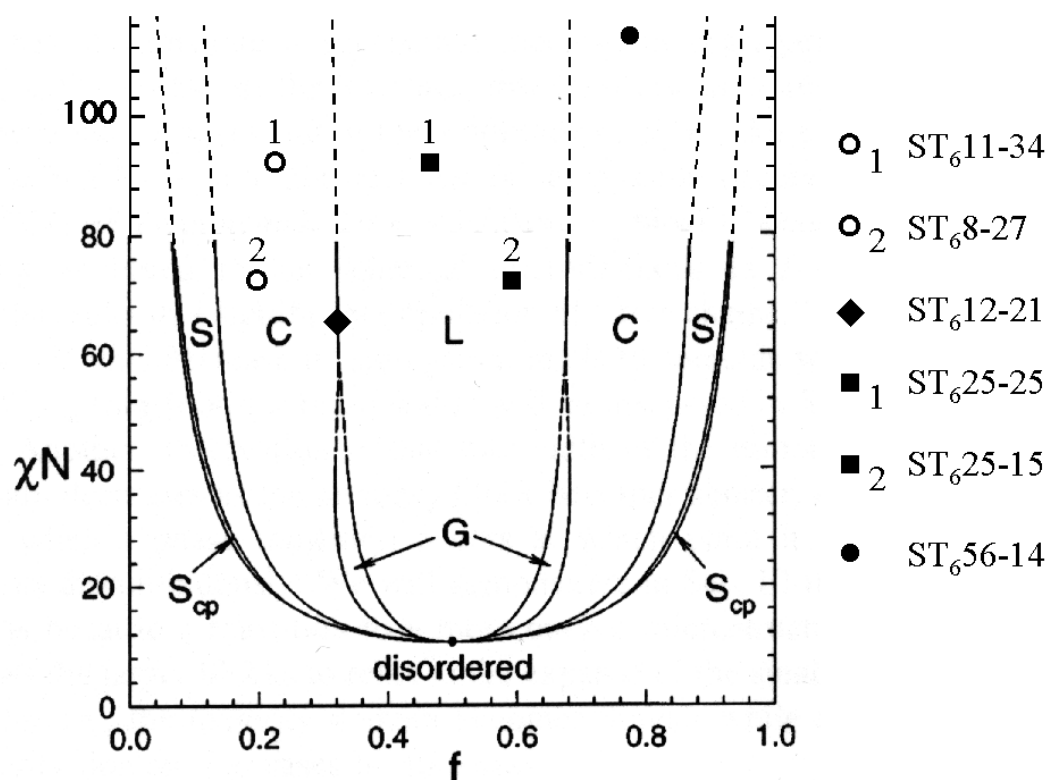
$N_0$ , qui est le nombre de monomères d'une branche de l'étoile à cœur C<sub>60</sub>, est déterminé selon l'expression :  $N_0 = N(PS_{Branche}) + N(PI_{Branche})$  où  $N(PS_{Branche})$  est le nombre de monomère du bloc PS d'une branche de l'étoile et  $N(PI_{Branche})$ , celui du bloc PI de la branche.

Le tableau IV.1 présente les valeurs  $N_0$ ,  $\chi N_0$  calculées ainsi que la fraction volumique en PS ( $\phi_{PS}$ ) de l'étoile et sa morphologie observée expérimentalement par SAXS et MET.

Nom de l'étoile	N <sub>0</sub>	$\chi N_0$	Fraction volumique en PS $\phi_{PS}$	Morphologie
ST <sub>6</sub> 8-27	474	73	0,20	Cylindres de PS
ST <sub>6</sub> 11-34	605	93	0,22	Cylindres de PS
ST <sub>6</sub> 12-21	424	65	0,33	Gyroïde
ST <sub>6</sub> 25-15	460	71	0,59	Lamelles
ST <sub>6</sub> 25-25	607	93	0,46	Lamelles
ST <sub>6</sub> 56-14	743	114	0,77	Cylindres de PI

**Tableau IV.1** Tableau rassemblant les valeurs  $N_0$ ,  $\chi N_0$  et  $\phi_{PS}$  calculées pour les étoiles copolymères préparées ainsi que leurs morphologies observées par SAXS et TEM.

Les valeurs  $\chi N_0$  sont comprises entre 65 et 115, ce qui correspond à un régime intermédiaire de ségrégation, à la limite du régime de ségrégation forte ( $\chi N_0 \sim 100$ ). Le régime intermédiaire de ségrégation a été traité par Matsen et Bates<sup>12</sup> pour des copolymères diblocs. Ce diagramme de phase est représenté en figure IV.2 ainsi que la position de nos échantillons notés par un symbole représentant sa morphologie expérimentale. Nous avons choisi ce diagramme car d'une part, comme nous l'avons vu précédemment, les diagrammes de diblocs et d'étoiles copolymères ne sont pas significativement différents, et surtout d'autre part, parce que les diagrammes d'étoiles copolymères n'ont été étudiés qu'en régime de faible ségrégation ( $\chi N < 40$ ). Nous pouvons cependant remarquer qu'il semble raisonnable de comparer nos résultats expérimentaux avec le diagramme de phase théorique des copolymères dibloc. En effet, les morphologies prédites correspondent bien aux résultats observés par MET et SAXS. Cependant, la morphologie gyroïde que nous observons expérimentalement semble être à la limite de sa zone d'existence prédite pour les copolymères diblocs. Matsen et Schick<sup>13,14</sup> ont déduit de leurs calculs, une phase stable du gyroïde pour  $11 \leq \chi N_0 \leq 60$ .

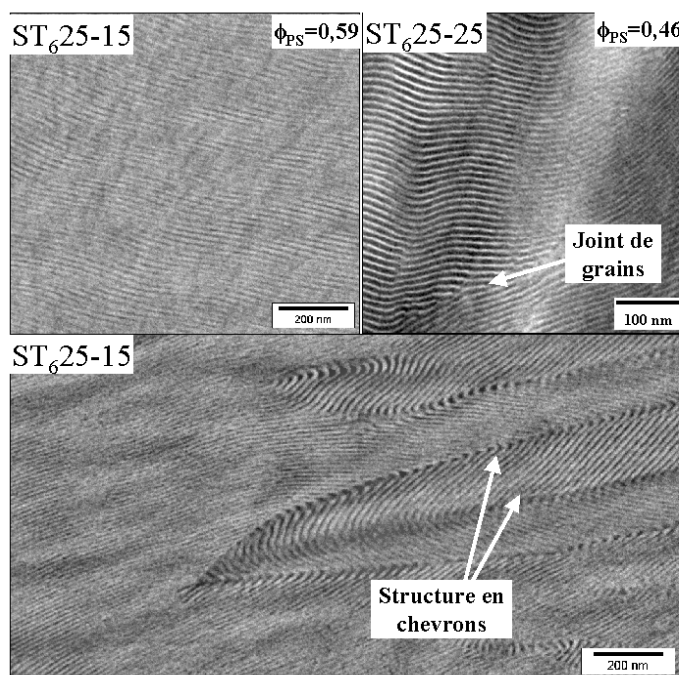


**Figure IV.2** Diagramme de phase théorique calculé par Matsen et al.<sup>14</sup> pour des copolymères à blocs PS-*b*-PI en régime intermédiaire de ségrégation. Les 6 symboles correspondent aux étoiles que nous avons préparées. S : Sphère, C : Cylindre, L : Lamelle, G : Gyroïde.

## 2.1. Morphologies lamellaires

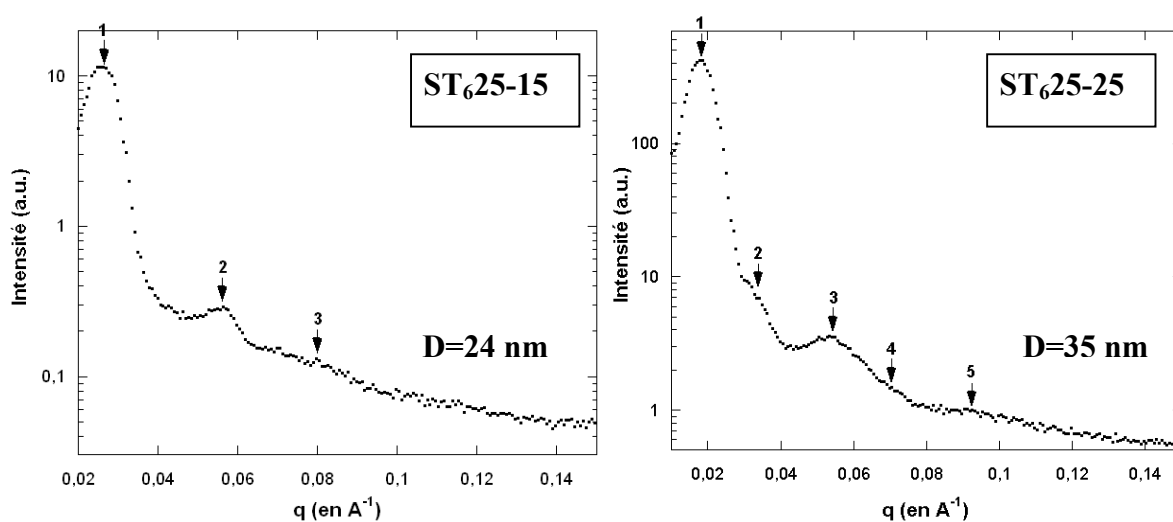
### 2.1.1 Localisation du C<sub>60</sub> au centre de lamelles dans une morphologie lamellaire

La figure IV.3 présente les morphologies des étoiles copolymères ST<sub>6</sub>25-15 et ST<sub>6</sub>25-25 observées par MET. Nous observons une morphologie lamellaire pour ces deux échantillons.



**Figure IV.3** Clichés MET des échantillons ST<sub>625-15</sub> et ST<sub>625-25</sub> indiquant une morphologie lamellaire. Les blocs de PI traités à OsO<sub>4</sub> apparaissent en noir. Présence de joints de grains caractéristiques de la morphologie lamellaire.

Nous observons la présence de joints de grains et de défauts de type « chevrons » (voir figure IV.3) caractéristiques de la phase lamellaire<sup>15,16</sup>. D'autre part, les résultats des mesures SAXS (voir figure IV.4) indiquent que l'ordre des pics de diffraction (1 : 2 : 3) correspond à une morphologie lamellaire.



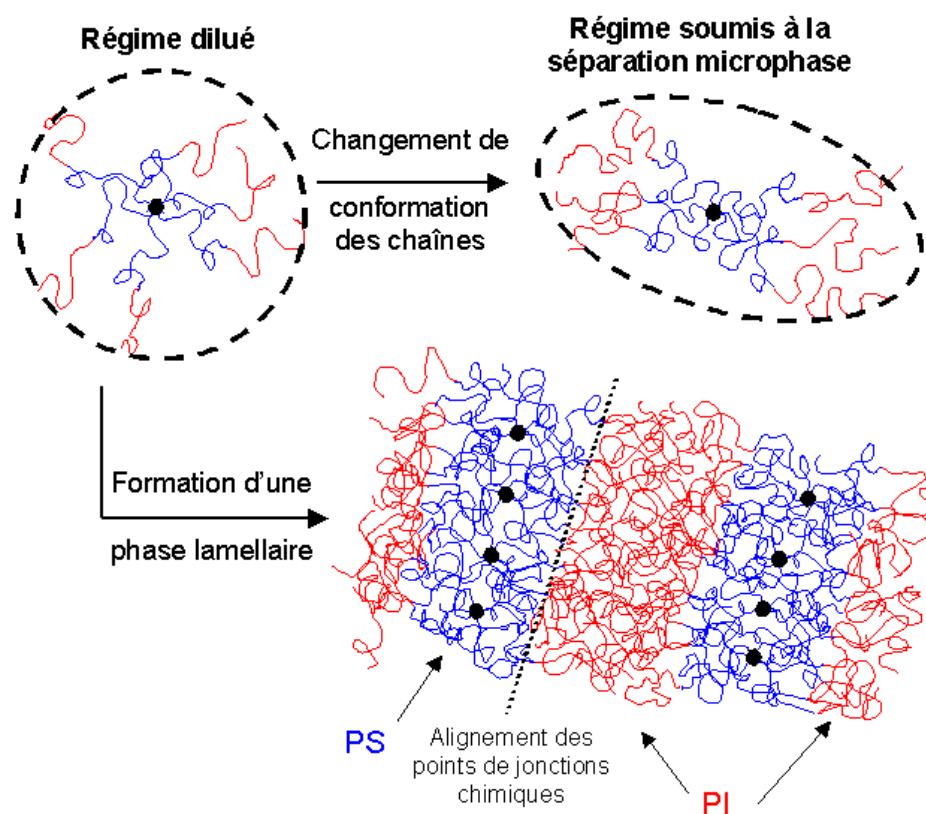
**Figure IV.4** Morphologie lamellaire pour les étoiles ST<sub>625-15</sub> et ST<sub>625-25</sub> observé par SAXS. La périodicité D de chaque structure est indiquée sur le graphe.

Nous observons sur ces figures que l'intensité relative des pics n'est pas identique pour les deux systèmes lamellaires et notamment celui du second ordre. En effet, pour l'étoile ST<sub>625-15</sub>, le pic de second ordre est relativement intense tandis que pour l'étoile ST<sub>625-25</sub>, il s'agit d'un épaulement de faible intensité. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre précédent, lorsque la composition des deux blocs approche 50% en volume, le pic (200) coïncide avec un minimum du facteur de forme. L'étoile ST<sub>625-25</sub> étant plus proche d'une composition 50-50 en volume, l'intensité du pic (200) est plus faible que celle de l'étoile ST<sub>625-15</sub>. La périodicité D calculée à partir des mesures SAXS est respectivement de 24 nm et 35 nm pour les étoiles ST<sub>625-15</sub> et ST<sub>625-25</sub>. D'après les mesures SAXS, nous remarquons aussi que les structures sont très ordonnées (présence de plusieurs pics de diffraction) malgré l'absence de recuit. Ceci est en accord avec les observations MET montrant l'existence de domaines ordonnés, étendus sur plusieurs micromètres. Les travaux de Ishizu et al.<sup>17</sup> ont effectivement montré que la séparation de phase est plus facile pour les étoiles copolymères de type (AB)<sub>n</sub> que pour leurs analogues copolymères diblocs. En effet, lorsque l'étoile (AB)<sub>n</sub> possède beaucoup de branches, elle développe une structure de type « cœur et enveloppe » (« core and shell »). Le cœur de l'étoile devient riche en monomère A et l'enveloppe devient riche en monomère B, même dans l'état désordonné. Cette auto-ségrégation tend à créer des fluctuations en concentration significative à l'interface cœur-enveloppe, facilitant la séparation de phase.

Maintenant que nous avons identifié la morphologie formée pour les échantillons ST<sub>625-25</sub> et ST<sub>625-15</sub>, il serait intéressant de pouvoir localiser le cœur de ces étoiles c'est-à-dire la molécule de C<sub>60</sub>. Malheureusement, le contraste entre le C<sub>60</sub> et la matrice polymère est trop faible pour que le C<sub>60</sub> puisse être observé directement par MET. Nous allons donc essayer d'estimer la localisation du C<sub>60</sub> dans les morphologies. Pour cela, il est nécessaire de déterminer la conformation des chaînes copolymère dans cette structure. Tout d'abord, il faut noter que le nombre de branches d'une étoile influence sa forme. Plus il y a de branches sur l'étoile, plus le cœur (constitué de PS) est encombré. Ceci force la région du cœur de l'étoile à adopter une forme sphérique. Par conséquent, la trajectoire des branches tend à être radiale, spécialement près du cœur de l'étoile où l'encombrement est le plus important<sup>18,19,20,21</sup>. Or, les points de jonctions des blocs PS et PI (liaison PS-PI) doivent être placés à l'interface entre les deux domaines incompatibles, dans le cas présent selon des plans. Il se pose alors un problème de minimisation d'énergie libre du système. D'une part, il y a une restriction conformationnelle liée à la localisation des points de jonctions selon des plans tout en



conservant une densité volumique constante dans le microdomaine. D'autre part, l'étoile polymère a tendance à conserver sa forme sphérique (restrictions conformationnelles du bloc interne)<sup>4</sup>. En d'autres termes, la configuration de l'étoile doit changer entre la situation où l'étoile est isolée dans un régime dilué (en solution) et la situation où les étoiles s'auto-assemblent sous l'effet de la séparation microphase. Dans une microstructure lamellaire, la forme des étoiles devient alors ellipsoïdale. La figure VI.5 illustre le changement de configuration des étoiles dans le but de former une structure lamellaire.



**Figure IV.5** Schéma illustrant le changement de conformation des chaînes de l'étoile copolymère lors de la formation d'une structure lamellaire.

Cette configuration où l'étoile adopte plutôt la forme d'un « ballon de rugby » laisse à penser que les molécules de C<sub>60</sub> (cœur de l'étoile) sont situées dans une zone proche du centre des lamelles de PS. Ainsi, il est possible d'obtenir des « plans » de C<sub>60</sub>. En faisant l'hypothèse que les cœurs sont localisés au milieu de la lamelle, dans un plan et selon un réseau cubique, la distance moyenne entre les cœurs C<sub>60</sub> peut être estimée à partir de la périodicité D des structures lamellaires et de la densité volumique des étoiles. L'épaisseur D<sub>PS</sub> du domaine de PS dans une morphologie en lamelles peut être déterminée par la relation :  $D_{PS} = \phi_{PS} D$  (où

$\phi_{PS}$  est la fraction volumique en PS dans l'échantillon)<sup>22</sup>. Dans l'hypothèse que la densité de l'étoile de PS, c'est-à-dire le cœur et les 6 branches de PS, est la même que celle d'un PS linéaire, la distance entre les C<sub>60</sub>  $D_{C_{60}-C_{60}}$  est donnée par la relation :

$$D_{C_{60}-C_{60}} \approx \sqrt{\frac{M^*}{\mathcal{N}_A \rho_{PS} D_{PS}}} \quad (2)$$

$M^*$  : Masse molaire de l'étoile PS ( $M^* = 6 \times M_{PS_{Branches}}$ )

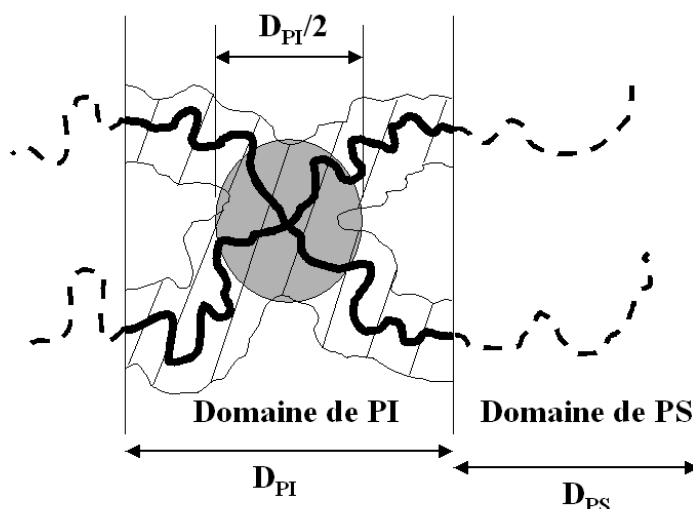
$\mathcal{N}_A$  : Nombre d'Avogadro

$\rho_{PS}$  : Masse volumique du PS ( $0.999 \text{ g.cm}^{-3} = 0.999 \times 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ )

$D_{PS}$  : Epaisseur du domaine de PS

La distance moyenne entre les cœurs C<sub>60</sub> est ainsi approximativement de 4 nm pour les étoiles ST<sub>625-25</sub> et ST<sub>625-15</sub>.

Cependant, une étude a été menée par Floudas et al.<sup>23</sup> sur la localisation du cœur d'étoiles copolymères de type (PS-b-PI)<sub>4</sub> dans des microstructures lamellaires, cylindrique et sphérique. Cette étude par spectroscopie diélectrique<sup>24</sup> montre que le cœur possède une mobilité non négligeable dans un microdomaine mais n'a pas la liberté de bouger dans tout le domaine dans lequel il est confiné. En fait, si le cœur bouge dans l'un des quatre tubes définis par les quatre branches de l'étoile (zones hachurées sur la figure IV.6), les trois autres chaînes polymère tendent à être étirées exagérément. C'est pourquoi, afin de surmonter cette contrainte, le cœur de l'étoile copolymère est localisé dans une sphère de diamètre approximativement  $D_{PI}/2$  (domaine dans lequel le cœur est confiné : sphère grisée sur la figure IV.6). Ce modèle ne reflète pas tout à fait les conditions de nos systèmes car les centres de nos étoiles sont localisés dans le domaine de PS et le nombre de branches est plus élevé. Dans le modèle de Floudas et al., les cœurs de ses étoiles sont situés dans le domaine de PI. Or, le PI est « liquide, à température ambiante, ce qui explique que les cœurs peuvent bouger, même lorsque le processus d'auto-organisation de l'échantillon est effectué. Dans notre cas, le domaine où sont localisés les cœurs est dans un état vitreux : les positions moléculaires sont figées dans les microdomaines de PS. Les cœurs des étoiles C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> peuvent alors être mobile uniquement pendant le processus d'auto-organisation. L'utilisation du modèle de Floudas et al. est donc limitée dans le cas de nos systèmes. Cependant, il met en avant la mobilité non nulle des cœurs des étoiles dans un domaine polymère, et c'est dans cette mesure que nous en tiendrons néanmoins compte.



**Figure IV.6** Illustration, selon Floudas et al.<sup>23</sup>, de la mobilité du cœur d'une étoile de type  $(PS-b-PI)_4$ . Les zones hachurées représentent les tubes définis par les branches de l'étoile et la zone grisée représente la zone de mobilité du cœur.

La prise en compte de ce modèle conduit à des distances entre les  $C_{60}$  plus importantes. En effet, la distance maximale entre les  $C_{60}$  serait approximativement de la moitié de la taille du domaine de PS, c'est-à-dire entre 6 et 8 nm. En comparant au diamètre de la molécule de  $C_{60}$  ( $\sim 1$  nm), la distance entre les  $C_{60}$  dans nos structures lamellaires serait donc au maximum de 6 à 8 fois leur diamètre et le taux de  $C_{60}$  présent dans les lamelles de PS reste faible ( $\sim 0.5\%$ ). Ces distances sont certainement surévaluées dans notre cas, mais elles restent trop importantes pour permettre un quelconque transfert de charge et donc de transport entre les  $C_{60}$ . Cependant, les distances pourraient être réduites en réduisant la masse molaire des étoiles. Par contre, nous obtenons un système dans lequel nous pouvons confiner les  $C_{60}$  dans l'espace et contrôler la distance moyenne entre  $C_{60}$ .

### 2.1.2. Influence de l'architecture étoile sur la période des lamelles

Il est connu que, pour les copolymères diblocs, la périodicité des microstructures dépend principalement de la longueur des blocs : la périodicité est proportionnelle à une puissance du nombre de monomère  $N$  de la chaîne. En régime de faible ségrégation ( $\chi N < 10$ ), la périodicité est proportionnelle à  $N^{1/2}$  tandis qu'en régime de forte ségrégation ( $\chi N \gg 10$ ), elle est proportionnelle à  $N^{2/3}$ . Pour une étoile copolymère à blocs, on peut s'attendre à ce que la taille des domaines soit dépendante de  $N$ , le nombre total de monomères d'une branche. Des calculs théoriques en régime de faible ségrégation sur des étoiles copolymères montrent que, toutes choses égales par ailleurs, la taille des domaines diminue lorsque le nombre de

branches des étoiles augmente <sup>3</sup>. Ceci est notamment dû à l'effet « core-shell ». En régime de forte ségrégation, l'impact de l'architecture de l'étoile est réduit à une petite région proche du centre de l'un des domaines et n'influence pas significativement la taille des domaines. Afin de comparer la taille des domaines de nos étoiles copolymères à celle des diblocs correspondants, nous avons calculé les périodes ( $D_{lam}$ ) auxquelles nous nous attendons pour des copolymères diblocs dont le degré de polymérisation est identique à une branche de l'étoile. Etant donné que  $\chi N \sim 100$ , nous avons utilisé, pour nos calculs, la dépendance en  $N^{2/3}$  <sup>25,26</sup> et établi la relation :

$$D_{lam} = cN^{2/3} \quad \text{avec } c = \frac{D_{20k}}{(N_{20k})^{2/3}} = 0.44 \quad (3)$$

Les valeurs  $D_{20k}$  et  $N_{20k}$  représentent respectivement la périodicité expérimentale déterminée par SAXS (en nm) et le nombre de monomères d'un copolymère à blocs PS<sub>20k</sub>-b-PI<sub>20k</sub> synthétisé par polymérisation anionique. Les valeurs  $D_{lam}$  obtenues théoriquement sont 26 nm et 32 nm pour respectivement des diblocs PS<sub>25k</sub>-b-PI<sub>15k</sub> et PS<sub>25k</sub>-b-PI<sub>25k</sub>. Ces valeurs théoriques sont en accord avec les résultats obtenus pour les étoiles copolymères formant une morphologie lamellaire. Ces résultats confirment ainsi que le nombre de branches d'une étoile copolymère n'a pas d'influence sur la période d'une structure lamellaire <sup>4</sup>. Cela veut dire que la perte d'entropie conformationnelle du bloc interne, due à la présence d'un cœur compact, n'est pas assez forte pour perturber la structure globale du domaine. Matsushita et al. <sup>26</sup> explique ainsi que la dimension de la chaîne de PS (bloc interne) d'une branche de l'étoile suivant la direction perpendiculaire à l'interface du microdomaine est essentiellement la même que celle d'un bloc de PS appartenant à un copolymère dibloc linéaire.

Cependant, nous avons vu précédemment qu'un nombre trop élevé de branches (~77) entraîne un problème cinétique car les étoiles ont alors une mobilité réduite et ont des difficultés à aligner leurs interfaces pendant la séparation microphase <sup>9</sup>. Ici, au contraire, nous montrons que les étoiles à 6 branches s'ordonnent parfaitement et donnent des microstructures lamellaires bien ordonnées sur de grandes distances sans procéder à un recuit et permettent ainsi d'atteindre une organisation périodique des cœurs C<sub>60</sub> dans une lamelle sur deux.

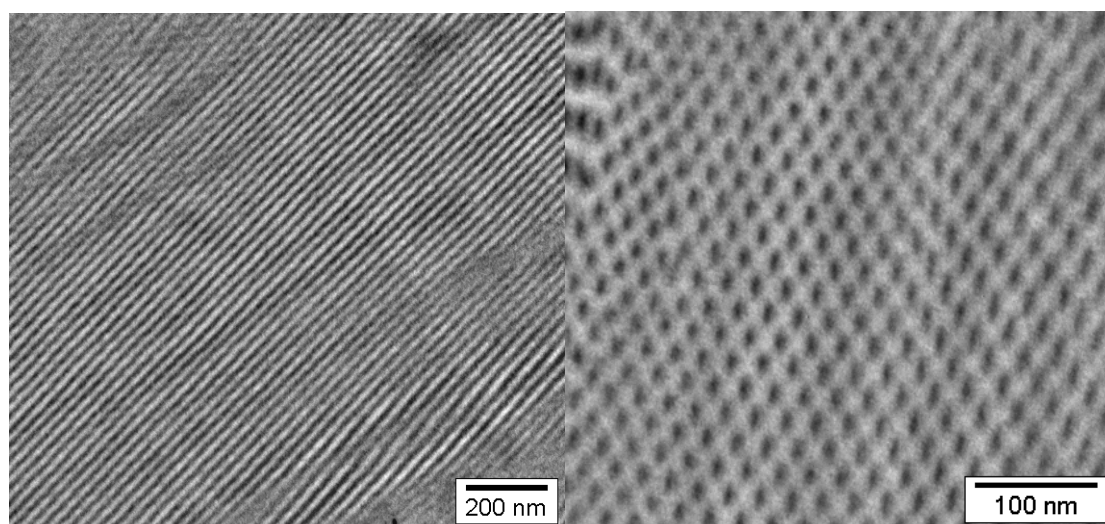
## 2.2. Morphologies cylindriques

Les diagrammes de phases des copolymères à blocs PS-b-PI linéaires ou en étoiles prévoient l'existence de deux morphologies cylindriques : des cylindres de PI disposés de

façon hexagonale dans une matrice de PS ou inversement des cylindres de PS dans une matrice de PI. Nous allons ainsi successivement discuter de la localisation et du confinement de la molécule de C<sub>60</sub> dans ces structures symétriquement opposées.

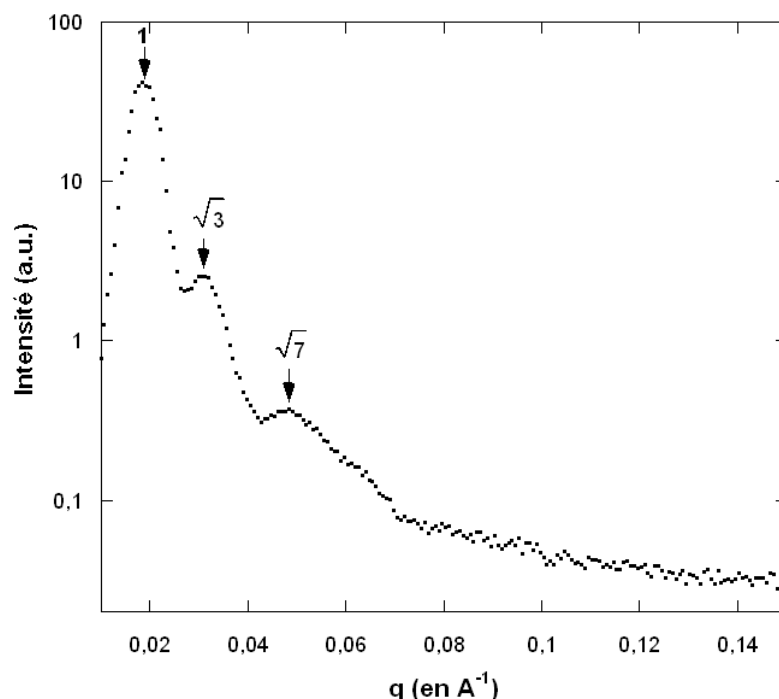
### 2.2.1. Structure hexagonale de cylindres de PI et localisation du C<sub>60</sub> dans la matrice de PS

La figure IV.7 présente deux clichés MET observés sur une coupe ultramicrotomée d'un film d'étoiles ST<sub>656-14</sub>. Sur cette figure, nous avons représenté les deux projections requises permettant de mettre en évidence la présence d'une morphologie cylindrique. En effet, la projection parallèle ou celle perpendiculaire aux cylindres ne permet pas de les différencier de la morphologie lamellaire ou des sphères<sup>27</sup>. D'après le diagramme figure IV.2, à  $\phi_{PS}=0.77$ , la morphologie en cylindres hexagonaux est prédite.



**Figure IV.7** Deux projections différentes de l'échantillon ST<sub>656-14</sub>. Seule l'observation simultanée des deux permet de conclure à l'existence de la morphologie hexagonale cylindrique.

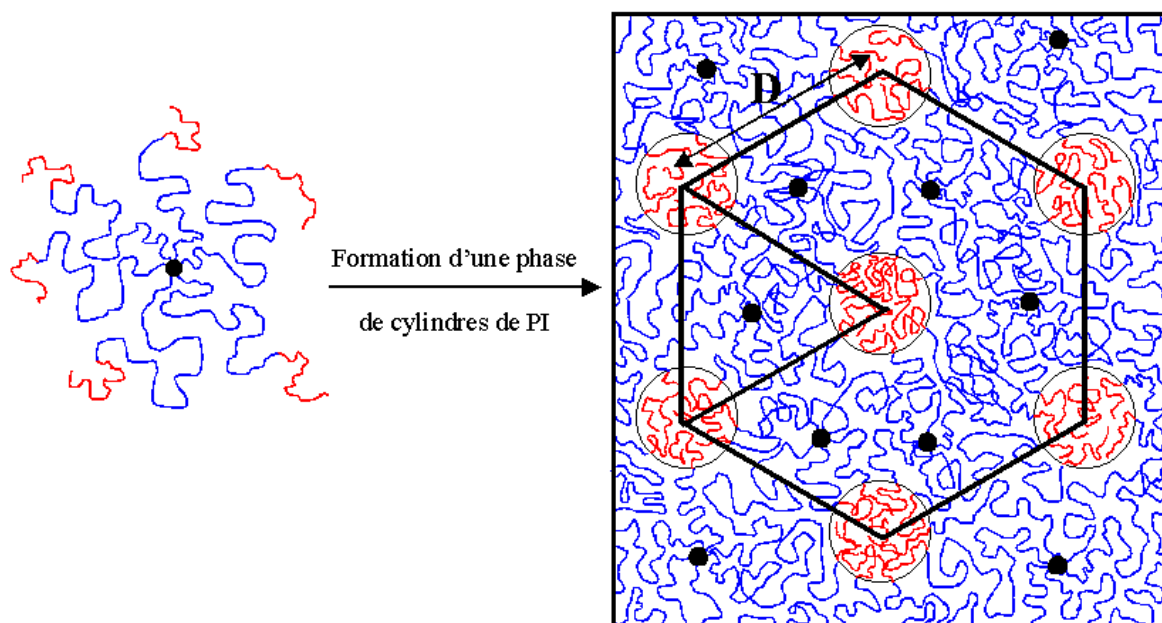
Les résultats des mesures SAXS sur cet échantillon sont représentés sur la figure IV.8. L'ordre des pics de diffraction observé est cohérent avec ceux, classique d'une morphologie cylindrique ( $1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ ). Notons que, d'après les indices de Miller, il est prédit un pic à  $\sqrt{4}q^*$  (indice de Miller 200) mais celui-ci coïncide avec un minimum du facteur de forme et est systématiquement absent<sup>27</sup>.



**Figure IV.8** Mise en évidence d'une morphologie cylindrique par SAXS. L'ordre des pics de diffraction est typique d'une structure cylindrique hexagonale ( $1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ ).

Grâce aux résultats SAXS, il est possible de déterminer la distance  $D$  entre les cylindres plus proches voisins. Elle est donnée par la relation :  $D = \sqrt{4/3}d_{100}$ <sup>22</sup>. Cette distance est de 39 nm dans le cas des étoiles ST<sub>6</sub>56-14. Thomas et al.<sup>4</sup> ont démontré que la distance entre les cylindres reste identique, pour les étoiles copolymères (A-B)<sub>n</sub>, à celle attendue pour un copolymère diblocs A-B linéaire à longueur de branches identiques. De même, ces auteurs ont montré que la périodicité des systèmes de symétrie cylindrique ne dépend pas du nombre de branches mais uniquement de la masse molaire de celles-ci.

Etant donnée la fraction volumique de l'étoile copolymère ( $\phi_{PS}=0,77$ ), nous obtenons une morphologie hexagonale cylindrique avec le bloc PS comme bloc interne (greffage des carbanions polystyryles sur le C<sub>60</sub>) et le bloc PI à l'extérieur ; la molécule de C<sub>60</sub>, cœur de l'étoile, se localise dans la matrice de PS et non dans les cylindres de PI. Il faut tout de même noter que, comme nous l'avons vu précédemment, cette configuration de l'étoile est la moins favorable des deux microstructures cylindriques en phase solide<sup>4</sup>. En effet, la configuration sphérique du cœur de l'étoile n'est pas favorable dans la formation d'une telle structure. La figure IV.9 illustre cette configuration.



**Figure IV.9** Illustration de la formation d'une structure hexagonale de cylindre de PI avec une étoile copolymère de type C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> et localisation du cœur C<sub>60</sub> de ces étoiles.

Nous supposons que les cœurs des étoiles C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> sont situés approximativement au centre du triangle équilatéral de côté D (cf figure IV.9). Si nous supposons que les C<sub>60</sub> sont tous situés sur une droite parallèle à l'axe des cylindres et passant par le centre du triangle équilatéral, nous pouvons estimer la distance  $D_{C_{60}-C_{60}}$  entre les C<sub>60</sub> successifs par la relation :

$$D_{C_{60}-C_{60}} \approx \frac{4M^*}{\sqrt{3}\rho^* N_A D^2 \phi_{PS}} \quad (4)$$

$M^*$  : Masse molaire de l'étoile de PS ( $=6 \times M_{PS_{Branches}}$ )

$\rho^*$  : Masse volumique de l'étoile ( $\sim \rho_{PS}$ )

avec  $N_A$  : Nombre d'Avogadro

$D$  : Distance minimale entre les cylindres

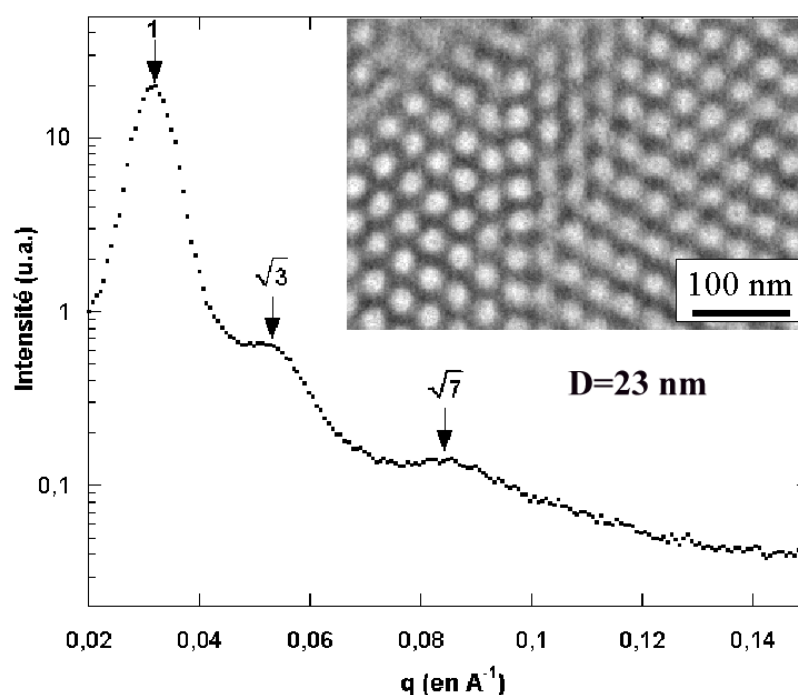
$\phi_{PS}$  : Fraction volumique en PS du mélange

La distance minimum entre les C<sub>60</sub> est d'environ 1,1nm. Cette valeur n'est pas compatible avec le diamètre de la molécule de C<sub>60</sub> qui est déjà de 1nm. Il y a donc, comme l'ont montré Floudas et al.<sup>23</sup>, nécessairement des fluctuations dans la localisation des cœurs des étoiles.

Il est évident que dans le but de confiner le C<sub>60</sub> dans un domaine continu, il aurait été plus judicieux de former la structure inverse. De plus, le taux de C<sub>60</sub> présent dans la matrice PS est de 0.21%, ce qui est très faible. Cela dit, ce système pourrait s'avérer intéressant dans l'optique d'une dispersion d'une espèce électron-donneur préférentiellement dans les domaines de PI afin d'obtenir un système donneur/accepteur parfaitement organisé à l'échelle nanoscopique.

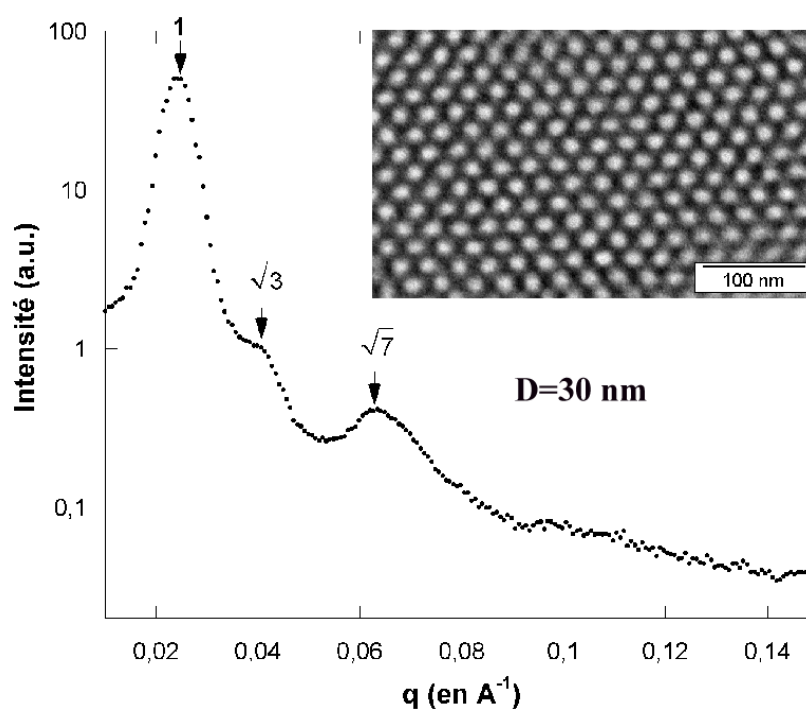
### 2.2.2. Structure hexagonale de cylindres de PS et localisation du C<sub>60</sub> dans les cylindres

Les figures IV.10 et IV.11 montrent les résultats SAXS et MET des films d'étoiles ST<sub>6</sub>8-27 et ST<sub>6</sub>11-34. Ces résultats indiquent qu'avec ces étoiles copolymères, nous obtenons des morphologies hexagonales cylindriques de PS (en blanc) dans une matrice de PI. D'après les mesures SAXS, la périodicité D de ces structures est de 23 nm et 30 nm respectivement pour les étoiles ST<sub>6</sub>8-27 et ST<sub>6</sub>11-34.



**Figure IV.10** Résultats SAXS et MET de l'échantillon ST<sub>6</sub>8-27 démontrant la formation d'une morphologie hexagonale de cylindres de PS contenant en leur sein les C<sub>60</sub>.

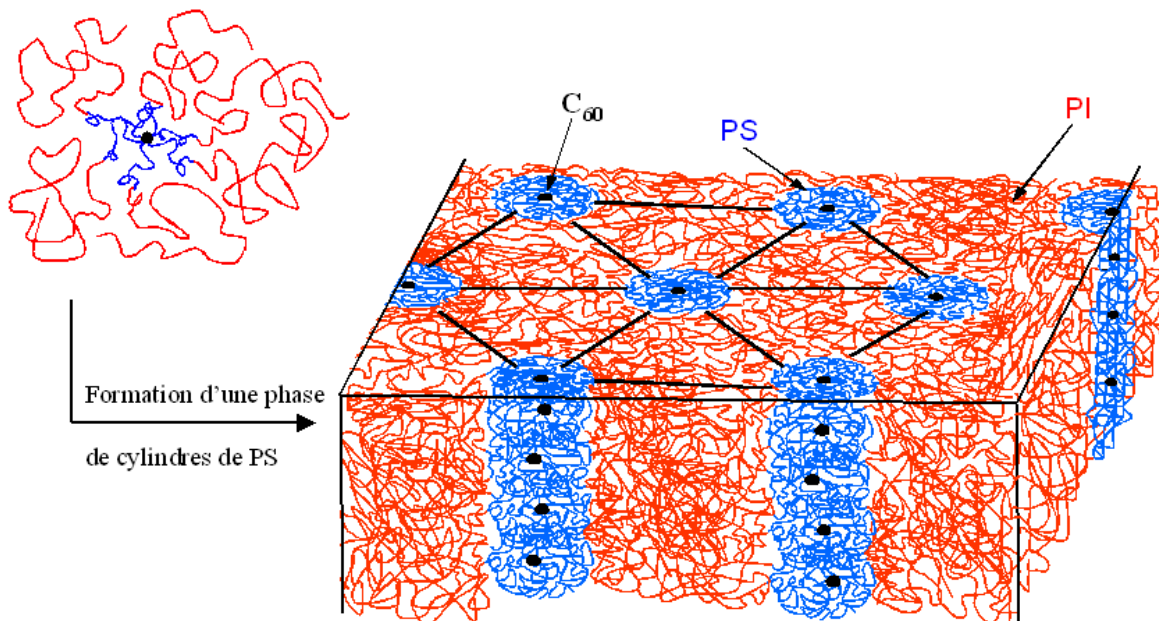




**Figure IV.11** Résultats SAXS et MET de l'échantillon ST<sub>611-34</sub> démontrant la formation d'une morphologie hexagonale de cylindres de PS dans une matrice de PI.

Les morphologies observées sont conformes à celles prédites pour des valeurs  $\phi_{\text{PS}} = 0.20$  (ST<sub>68-27</sub>) et  $\phi_{\text{PS}} = 0.22$  (ST<sub>611-34</sub>). Nous pouvons déduire de l'allure des courbes SAXS que les structures cylindriques sont ordonnées sur de grands domaines malgré l'absence de recuit. En effet, il est possible de déterminer les trois premiers ordres de ces structures avec précision.

Les structures en cylindres obtenues semblent être très intéressantes du point de vue de l'organisation du C<sub>60</sub>. Sachant que les étoiles synthétisées ont un cœur PS et une enveloppe de PI, la formation des structures en cylindres de PS permet d'affirmer que les molécules de C<sub>60</sub>, cœur des étoiles, sont situées à l'intérieur des cylindres. La figure IV.12 illustre cette configuration et démontre la possibilité d'obtenir, à partir de ce type de structure, des « fils de C<sub>60</sub> ».



**Figure IV.12** Schéma illustrant la formation d'une phase hexagonale de cylindres de PS à partir d'étoiles C<sub>60</sub>(PS-*b*-PI)<sub>6</sub> et localisation du cœur C<sub>60</sub> vers le centre des cylindres.

La conformation des étoiles copolymères à blocs a tendance à être de symétrie sphérique, essentiellement près du cœur, à cause de l'encombrement plus important dans cette région. La formation de la microstructure de géométrie cylindrique en réseau hexagonal est plus favorable que la structure lamellaire car elle implique moins de contraintes conformationnelles sur l'étoile <sup>4</sup>.

Les fullerènes étant confinés à l'intérieur des cylindres de PS, il est possible de déterminer la distance minimum entre les cœurs des étoiles, si on suppose que les cœurs C<sub>60</sub> sont localisés selon l'axe des cylindres. Connaissant le rayon des cylindres de PS (R<sub>PS</sub>) et dans l'hypothèse où la densité d'une étoile de PS est proche de celle d'un PS linéaire, la distance entre les C<sub>60</sub> ( $D_{C_{60}-C_{60}}$ ) est approximée par la relation :

$$D_{C_{60}-C_{60}} \approx \frac{M^*}{\mathcal{N}_A \rho_{PS} \pi R_{PS}^2} \quad (5)$$

$M^*$  : Masse molaire de l'étoile de PS (= 6 × M<sub>BranchePS</sub>)

$\mathcal{N}_A$  : Nombre d'Avogadro

avec  $\rho_{PS}$  : Masse volumique de l'étoile de PS

$$R_{PS} = \sqrt{\sqrt{3} \phi_{PS} \frac{D^2}{2\pi}} \quad 22$$

Les distances minimales calculées sont inférieures à 1 nm. Or, le diamètre du C<sub>60</sub> est de 1 nm. Les distances ne sont donc pas cohérentes car cela indiquerait que les fullerènes sont imbriqués les uns dans les autres. Cependant, nous avons vu que le cœur d'une étoile, bien que confiné dans un espace restreint de forme sphérique<sup>23</sup>, est mobile à l'intérieur de cette sphère. Par conséquent, le cœur de l'étoile est distribué autour de l'axe des cylindres. Le diamètre de la « sphère de mobilité » du cœur de l'étoile, lors du processus d'auto-organisation, est approximativement égal à la moitié du domaine de PS. Ce diamètre est d'environ 2.5 et 3.5 nm pour les échantillons cylindriques d'étoiles ST<sub>6</sub>8-27 et ST<sub>6</sub>11-34. Comme le diamètre détermine la distance maximum entre les C<sub>60</sub>, ces résultats indiquent que les centres des étoiles sont distants les uns des autres d'approximativement 3 nm. Les centres sont alors deux fois plus proches que dans les morphologies lamellaires que nous avons étudiées. De plus, la teneur en C<sub>60</sub> dans les microstructures cylindriques est aussi plus élevée. Elle est d'environ 1% pour l'échantillon ST<sub>6</sub>11-34 et 1.5% pour l'échantillon ST<sub>6</sub>8-27. Cette morphologie est donc intéressante du point de vue de l'organisation du C<sub>60</sub>. Dans l'optique d'étendre cette organisation vers la formation de domaines continus tridimensionnels de C<sub>60</sub>, nous avons synthétisé une étoile copolymère pouvant former une structure gyroïde.

## 2.3. Morphologie gyroïde

### 2.3.1. Historique

C'est dans les années 1960, au Centre de Recherche sur les Macromolécules de Strasbourg, que Spegt et Skoulios ont découvert la première phase gyroïde dans des systèmes tensio-actifs<sup>28</sup>. Puis Luzzati et Spegt ont été les premiers à caractériser ces structures par rayons X et identifier le groupe d'espace comme étant Ia $\bar{3}$ d<sup>29</sup>.

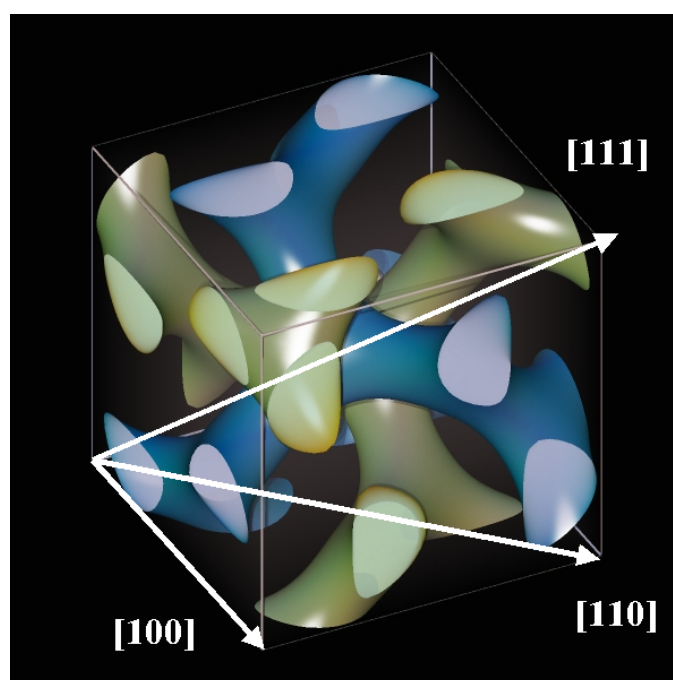
Le premier chercheur à avoir fait mention d'une structure Ia $\bar{3}$ d dans des systèmes copolymères à blocs est Gobran<sup>30</sup>. Dans sa thèse, il spéculait que la structure d'un dibloc PS-b-PI (10k-17k) était du groupe Ia $\bar{3}$ d. Ce n'est qu'en 1994 que fut découverte la phase gyroïde dans des systèmes diblocs de faible masse molaire<sup>31</sup>.

Mais en fait, cette nouvelle morphologie fut en réalité observée pour la première fois dans des films d'étoiles copolymères de grandes masses molaires en 1985<sup>32</sup>. A cette époque, Alward avait identifié ces structures ordonnées bicontinues comme étant la structure diamant, de groupe d'espace Pn $\bar{3}$ m. C'est à cause de la similarité des projections [111] (appelées aussi « wagon wheel ») et [100] entre les structures double diamant (OBDD<sup>33</sup>) et gyroïde qu'un

grand nombre de chercheurs se sont longtemps trompés sur la détermination exacte de cette morphologie.

### 2.3.2. Description de la structure gyroïde

La structure gyroïde est une structure cubique de groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$ . Elle possède trois axes de rotation d'ordre 4, quatre axes d'ordre 3 et six axes d'ordre 2. Elle fait aussi partie des 6 classes cristallographiques à ne pas posséder de centre d'inversion ni de miroir. Cette structure est basée sur un arrangement de canaux tridimensionnels. Ces canaux définissent deux réseaux tridimensionnels infinis entrelacés et non connectés entre eux<sup>29</sup>. La figure IV.13 représente le schéma d'une maille élémentaire en trois dimensions de la morphologie double gyroïde (DG).



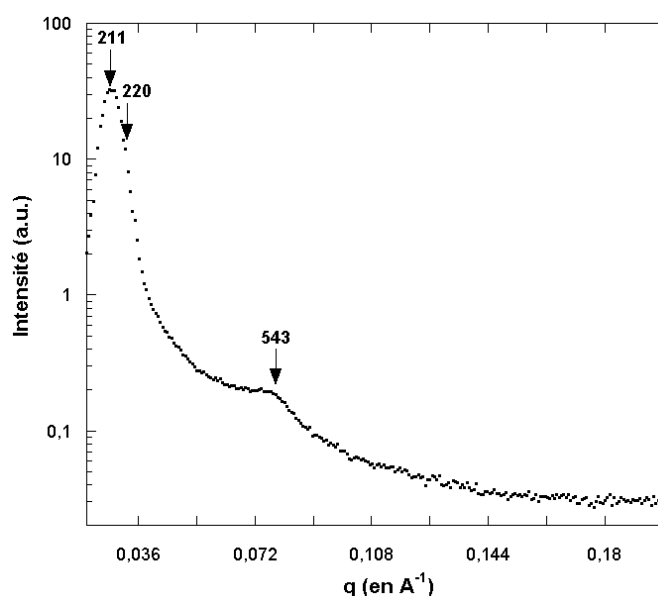
**Figure IV.13** Schéma d'une maille élémentaire d'une structure double gyroïde<sup>34</sup>. Ici, ne sont représentés que les deux réseaux de canaux interpénétrés (la matrice n'est pas visible). Pour plus de clarté, les 2 réseaux de canaux sont de couleurs verte et bleue. Les flèches indiquent les directions des 3 projections de la maille élémentaire.

Un réseau de canaux est constitué de « tiges ». Chaque extrémité d'une tige est reliée à deux autres pour former un nœud. A chaque nœud, les trois tiges sont jointes avec un angle de 120° définissant une symétrie locale d'ordre 3 perpendiculaire au plan des tiges. Il y a 8 nœuds par réseau et par maille élémentaire, donc 16 nœuds par maille élémentaire pour la structure double gyroïde. Le nombre de tiges par maille élémentaire est de 24 dans une

structure double gyroïde c'est-à-dire qu'à chaque nœud correspond 3/2 des tiges. Les plans nodaux voisins sont décalés par une rotation de 70,53° l'un par rapport à l'autre. Cette rotation engendre une chiralité du réseau de canaux. Les deux réseaux de canaux qui constituent la structure DG sont liés entre eux par opération de symétrie impliquant une inversion par rapport à un miroir d'où la non-centrosymétrie de la structure.

### 2.3.3. Résultats SAXS de l'étoile ST<sub>6</sub>12-21

La figure IV.14 présente le résultat des mesures SAXS de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21. Le signal indique un premier pic suivi d'un épaulement peu visible pour des valeurs de  $q$  inférieures à  $0.036\text{\AA}^{-1}$ , puis un troisième pic aux alentours de  $0.08\text{\AA}^{-1}$ . Ces 3 pics ne correspondent pas à l'ordre des pics d'une morphologie lamellaire, cylindrique ou sphérique. Ils semblent pouvoir être attribués à  $\sqrt{6}q^*$ ,  $\sqrt{8}q^*$  et  $\sqrt{50}q^*$ . Ces pics de diffractions correspondent aux réflexions des plans indicés (211), (220) et (543) du groupe d'espace Ia $\bar{3}d$ <sup>35,36</sup>. Malgré un recuit d'une semaine, sous vide secondaire statique, à 120°C, aucune évolution du signal SAXS n'a été observée et les pics ne sont pas mieux définis. Le diagramme SAXS est très semblable à celui d'une structure DG obtenue par Spontak et al. pour un mélange de copolymères diblocs PS-b-PI ( $\phi_{PS}^1=0.46$  ;  $\phi_{PS}^2=0.83$ ) à 60%pm en dibloc 1 et qui montre très peu de pics bien définis<sup>37</sup>.

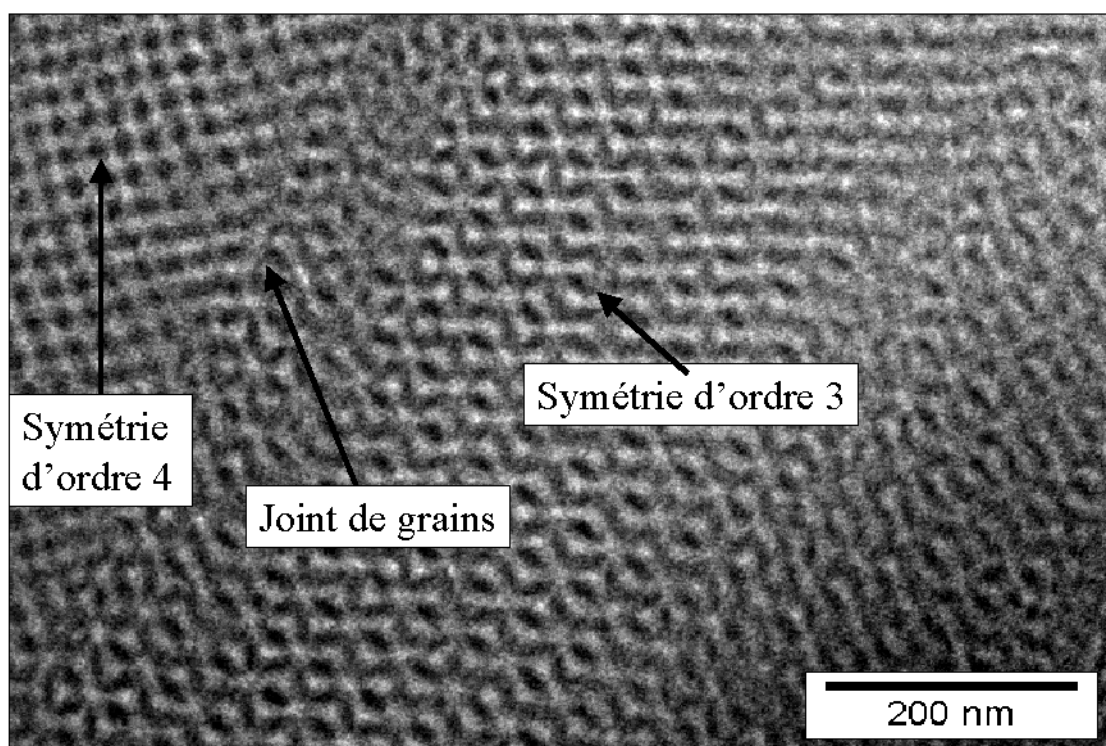


**Figure IV.14** Résultat des mesures SAXS de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21. Celui-ci ne nous permet pas de mettre en évidence clairement la formation d'une morphologie DG.

D'après les résultats SAXS et la fraction volumique en PS ( $\phi_{PS}$ ) de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21, il semble qu'il y ait formation d'une morphologie DG. Les résultats SAXS ne suffisent pourtant pas à déterminer la morphologie exacte obtenue. Nous avons donc complété cette étude par des mesures MET.

### 2.3.4. Identification de la structure double gyroïde par étude MET

La figure IV.15 illustre le type de morphologie de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21 observé sur des sections ultra-microtomées et teintées avec OsO<sub>4</sub>.

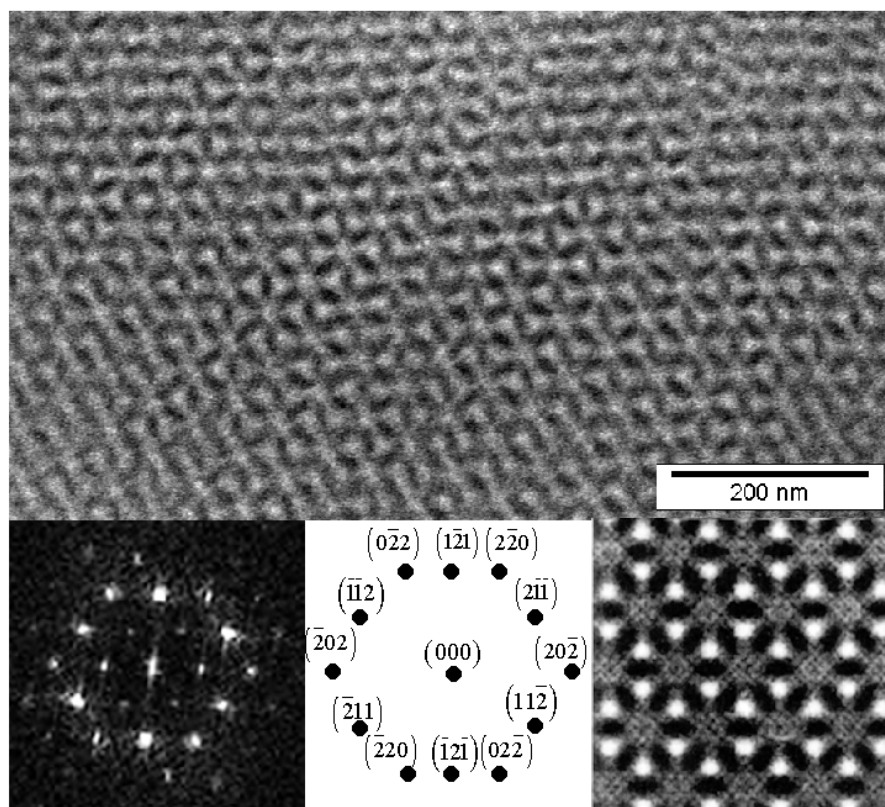


**Figure IV.15** Mise en évidence de la présence d'une phase cubique par identification d'axes de symétrie d'ordre 3 et 4. Les deux projections sont séparées par un joint de grain.

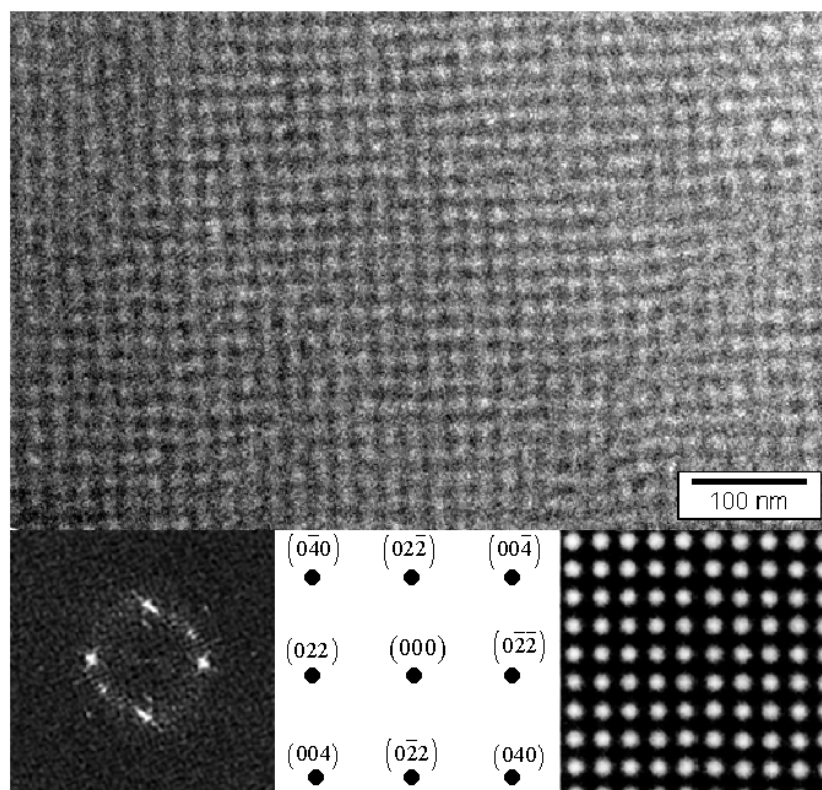
Nous pouvons observer sur l'image en champ clair, la présence d'un joint de grain dans la structure. De part et d'autre de ce joint de grain, nous pouvons identifier 2 types de morphologies différentes. A gauche, il semble que la microstructure possède un axe de symétrie d'ordre 4 tandis qu'à droite, la structure est itérative par rotation autour d'un axe d'ordre 6. La présence simultanée de ces 2 axes de symétrie pour une même morphologie indique que le système est de symétrie cubique.

Les figures IV.16 et IV.17 montrent plus particulièrement deux projections différentes de la morphologie de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21. Les figures sont accompagnées de la

transformée de Fourier de chaque projection (celles-ci sont calculées avec le logiciel Analysis<sup>38</sup>), de l'indexation des taches de diffraction ainsi que d'une simulation de la projection d'une structure double gyroïde suivant les axes [111] ou [100] obtenue par le logiciel TEMsim<sup>31</sup>.



**Figure IV.16** Image MET d'une section de l'échantillon ST<sub>6</sub>I2-21 indiquant la présence d'un axe de symétrie d'ordre 6 correspondant à la projection [111] de la structure cubique. Les images insérées montrent la TFR et l'indexation des taches de diffraction de la section. L'image insérée dans le coin inférieur à droite est la simulation MET de la projection [111] de la structure gyroïde avec le logiciel TEMsim<sup>39</sup>. Le domaine de PS apparaît en clair sur les deux images MET.



**Figure IV.17** Image MET d'une section de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21 indiquant la présence d'un axe de symétrie d'ordre 4 correspondant à la projection [100] de la structure DG. Les images insérées montrent la TFR et l'indexation des taches de diffraction de la section. L'image insérée dans le coin inférieur à droite est la simulation MET de la projection [100] de la structure gyroïde avec le logiciel TEMsim<sup>39</sup>.

Nous observons, tout d'abord, sur ces figures qu'il y a un bon accord entre les projections [111] et [100] obtenues expérimentalement et celles simulées de la structure gyroïde. Nous pouvons donc attribuer le cliché MET de la figure IV.16 comme étant la projection de la morphologie DG selon l'axe [111]. Celle-ci, connue sous le nom de « wagon wheel » présente un axe de symétrie d'ordre 3. La projection de la figure IV.17 correspond à la projection selon l'axe [100] où nous pouvons distinguer un axe de symétrie d'ordre 4.

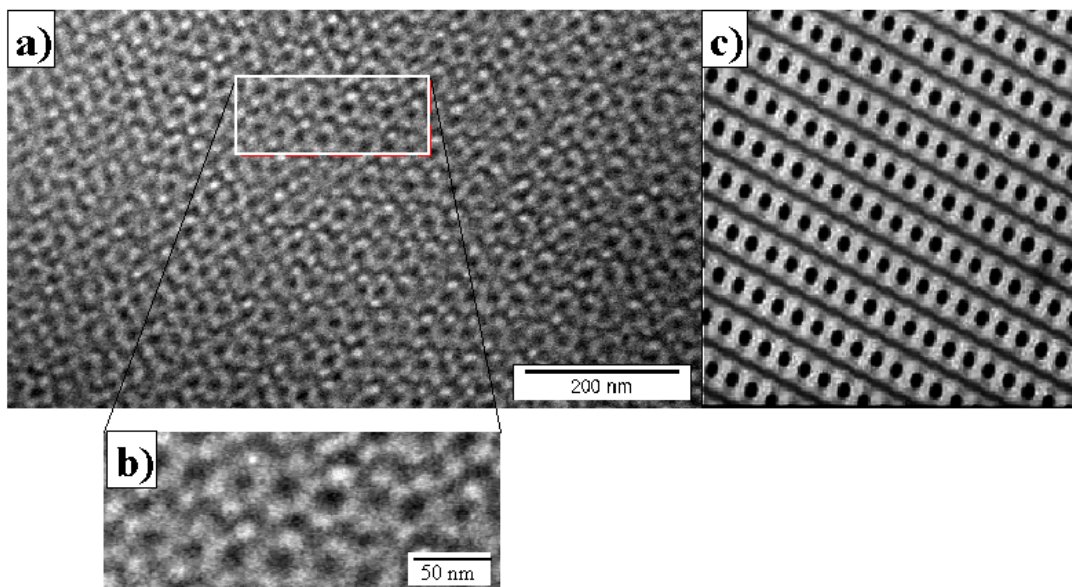
Les taches de diffraction des deux transformées de Fourier des figures IV.16 et IV.17 ont été indexées selon les règles de sélection du groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d. Ces règles sont les suivantes<sup>35</sup> :



$$\begin{aligned}
 hkl &: h + k + l = 2n \\
 0kl &: k, l = 2n \\
 hhl &: 2h + l = 4n \\
 h00 &: h = 4n \\
 &\text{avec } h, k, l \text{ permutables}
 \end{aligned}$$

Pour un axe de projection [111] correspondant à l'axe de symétrie d'ordre 3, nous vérifions la relation  $h + k + l = 0$  en plus des règles de sélection ci-dessus. Nous avons mis en évidence, sur la figure IV.16, 12 taches de diffractions selon un axe d'ordre 6 par rapport à l'origine, correspondant à la projection [111]. Pour un axe de projection [100], l'indexation de l'image TFR de la figure IV.17 vérifie  $h = 0$  et la règle de sélection  $k, l = 2n$ . Il apparaît quatre réflexions forte selon un axe de symétrie d'ordre 4 par rapport à l'origine. Le cliché est en accord avec l'indexation de la projection [100] de la structure DG.

Nous avons vu précédemment que la morphologie gyroïde possède aussi des axes de symétrie d'ordre 2. La figure IV.18 montre un cliché MET d'une projection de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21 ainsi que la simulation d'une projection de la morphologie DG selon l'axe [110].



**Figure IV.18** a) Image MET d'une section de l'échantillon ST<sub>6</sub>12-21 indiquant la présence d'un axe de symétrie d'ordre 2 correspondant à la projection [110] de la structure cubique. Un agrandissement d'une partie de cette projection est représenté en b). L'image c) est la simulation MET de la projection [110] de la structure gyroïde<sup>39</sup>.

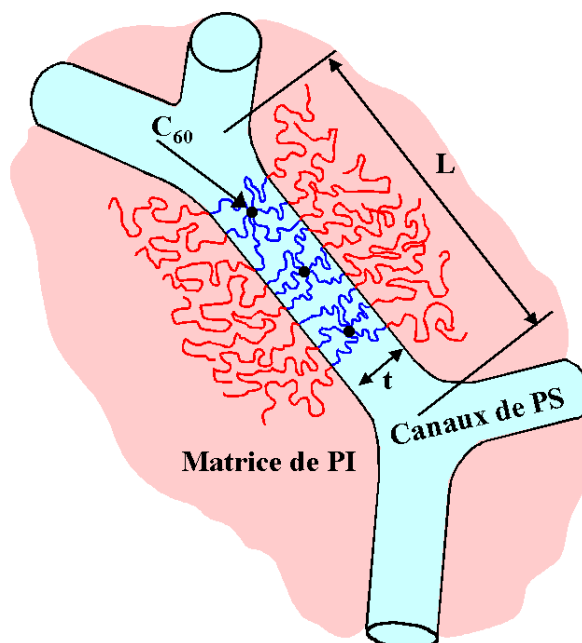
La simulation étant en accord avec le cliché expérimental, ce dernier correspond donc bien à la projection [110] de la morphologie DG<sup>39</sup>. L'agrandissement du cliché permet de se

rendre compte plus clairement de la présence de l'axe d'ordre 2 et de la ressemblance avec la projection simulée.

L'étude MET a permis de mettre en évidence 3 projections différentes de l'échantillon  $ST_{612-21}$ . Ces projections sont identiques aux projections [111], [100] et [110] d'une morphologie DG. Les TFR ont pu être indexées sur la base des règles de sélection d'une structure cubique de symétrie  $Ia\bar{3}d$ . Nous pouvons donc affirmer que, d'après l'étude MET, la morphologie de l'échantillon  $ST_{612-21}$  vérifie les critères d'une structure cubique de symétrie  $Ia\bar{3}d$ . Nous considérons donc qu'il s'agit d'une structure gyroïde bicontinue identique à celle observée dans le cas des systèmes diblocs avec  $\phi_{PS}=0,33$ .

### 2.3.5. Caractéristiques de la microstructure de l'étoile $ST_{612-21}$ et organisation des cœurs de $C_{60}$

Nous avons pu, grâce aux résultats SAXS et MET, déterminer la morphologie des étoiles  $ST_{612-21}$  comme étant une microstructure DG. Nous savons que le bloc interne des étoiles copolymères est le bloc PS (greffage du carbanion terminal  $PI-b-PSLi^+$  sur le  $C_{60}$ ). Les cœurs  $C_{60}$  des étoiles sont ainsi situés à l'intérieur des deux réseaux tridimensionnels de canaux interpénétrés de PS. La figure IV.19 illustre la localisation des cœurs  $C_{60}$  des étoiles copolymères synthétisées.



**Figure IV.19** Schéma illustrant la configuration des étoiles  $C_{60}(PS-b-PI)_6$  dans la morphologie DG. Ici, n'est représenté qu'une tige d'un des deux réseaux de canaux de PS.

D'après la littérature, une structure DG préparée avec des étoiles copolymères dont le cœur est situé à l'intérieur des deux réseaux de canaux, c'est-à-dire tel que le bloc interne de l'étoile soit minoritaire, n'a pas encore pu être observé. Il a même été supposé dans la littérature que cette morphologie ne puisse être obtenue <sup>7</sup>. En effet, en préparant différentes étoiles copolymères dont la fraction volumique en bloc externe ( $\phi_{PS}$ ) était comprise entre 0.09 et 0.91, Thomas et al. n'ont jamais obtenu de phase DG avec le bloc PI minoritaire. Ils ont toujours obtenu des morphologies cylindriques pour des fractions volumiques en bloc interne de l'étoile  $0.21 \leq \phi_{PI} \leq 0.37$ . Cependant, d'après des extrapolations d'études théoriques sur les copolymères en étoile, la structure DG peut être obtenue avec le bloc interne de l'étoile constituant les réseaux de canaux <sup>5</sup>. De plus, son domaine d'existence semblerait plus large que la morphologie DG obtenue lorsque le bloc externe de l'étoile constitue la phase minoritaire.

En fait, cette morphologie DG obtenue avec les étoiles copolymères ST<sub>6</sub>12-21 est particulièrement intéressante. Les 2 réseaux de canaux interpénétrés mais non connectés étant continus, il est possible de former 2 réseaux de C<sub>60</sub> continus d'un bout à l'autre de l'échantillon. D'un point de vue du transport de charges, la structure DG est la plus intéressante puisque c'est l'une des seules structures présentant un réseau 3D de C<sub>60</sub> interconnectés. C'est typiquement la structure souhaitée dans une cellule photovoltaïque impliquant une « bulk hétérojonction » comme par exemple, deux réseaux interpénétrés de domaines donneurs et accepteurs.

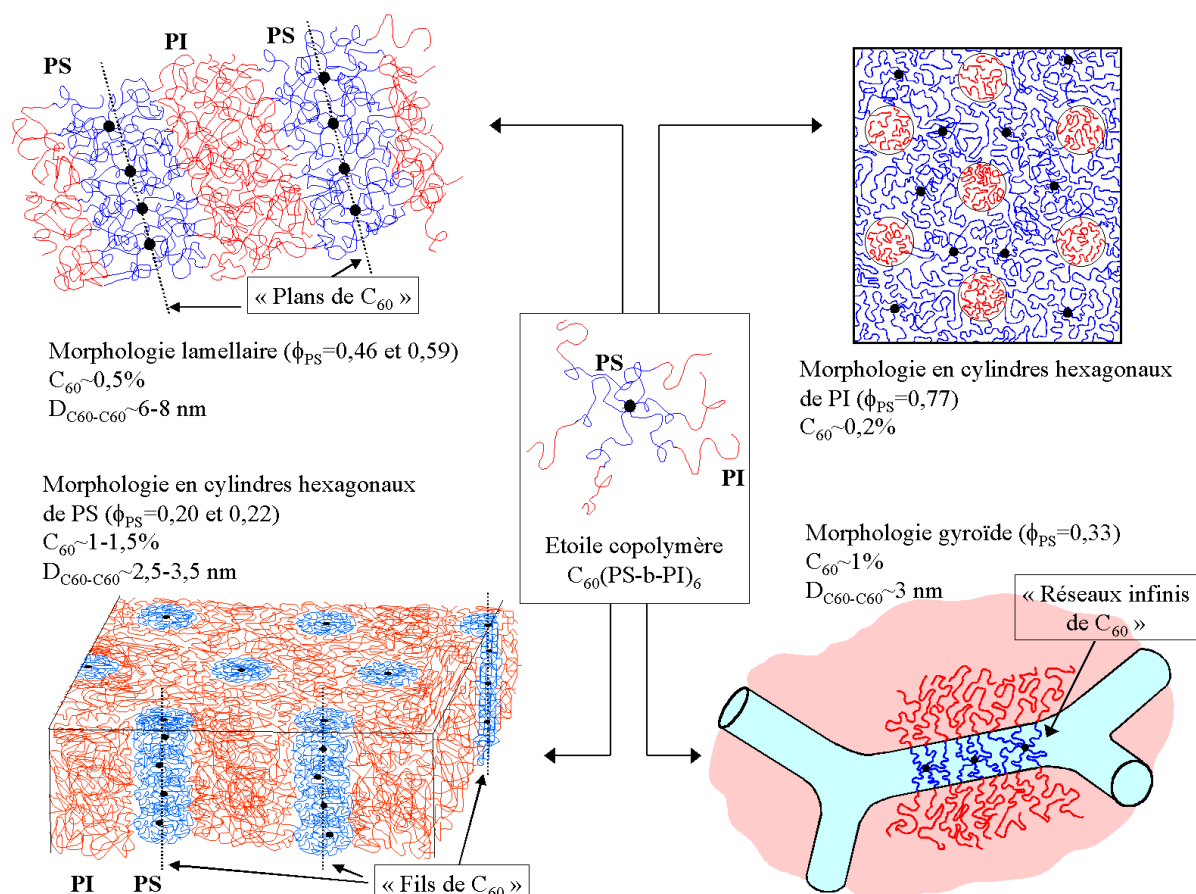
Nous allons à présent déterminer l'ordre de grandeur de la distance entre les C<sub>60</sub> ( $D_{C_{60}-C_{60}}$ ) dans cette morphologie. Nous savons que la longueur L d'un tube (distance d'un nœud à l'autre ; cf figure IV.19) est  $D\sqrt{2}/4$  où D est la périodicité de la structure <sup>40</sup>. D'autre part, le rapport entre la longueur L et le diamètre t d'un tube en son centre est  $L/t = 3$ . En faisant l'hypothèse qu'un tube a la forme d'un cylindre, il est possible de déterminer  $D_{C_{60}-C_{60}}$  par la relation suivante :

$$D_{C_{60}-C_{60}} \approx \frac{M^*}{N_A \rho_{PS} \left( \frac{D\sqrt{2}}{24} \right)^2 \pi} \quad (6)$$

La distance entre les C<sub>60</sub> dans la structure DG, c'est-à-dire dans les réseaux de canaux de PS est  $D_{C_{60}-C_{60}} = 3.5 \text{ nm}$ . Si on se réfère à l'étude de Floudas et al.<sup>23</sup> sur la localisation du cœur d'une étoile copolymère dans une structure cylindrique, la distance maximale entre les C<sub>60</sub> serait de 3.3 nm. La distance entre les fullerènes est donc comparable à celle calculée dans les structures hexagonales de cylindres de PS. Il en est de même pour le taux de C<sub>60</sub> dans les canaux (1% au lieu de 1-1.5% pour les cylindres). La différence entre ces deux structures est que, comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, les domaines où le C<sub>60</sub> est organisé dans la morphologie DG sont continus et infinis sur tout l'échantillon ; ce qui n'est pas le cas pour la morphologie cylindrique.

## Conclusion

Cette étude de la morphologie d'étoiles copolymères à cœur C<sub>60</sub> de fonctionnalité f=6 a permis de mettre en évidence la possibilité d'organiser, de façon simple, le fullerène dans des domaines continus grâce à l'auto-organisation des copolymères à blocs. Nous avons observé plusieurs morphologies différentes en fonction de la masse molaire de chacun des deux blocs des branches des étoiles C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub>. Celles-ci nous ont permis de dégager 4 types d'organisation différente des molécules de C<sub>60</sub>. La figure IV.20 rassemble et illustre les différentes microstructures obtenues.



**Figure IV.20** Résumé des différentes microstructures obtenues avec des étoiles copolymères de type C<sub>60</sub>(PS-b-PI)<sub>6</sub> ainsi que leurs caractéristiques comme la fraction volumique en PS  $\phi_{PS}$ , le taux de C<sub>60</sub> ou la distance entre C<sub>60</sub> dans les microstructures formées.

Dans le cas de morphologies lamellaires, nous avons tout d’abord confirmé que les périodicités lamellaires des étoiles copolymères et des diblocs correspondants sont similaires. Nous avons ensuite montré que la molécule de C<sub>60</sub>, cœur des étoiles, est localisée vers le milieu des lamelles de PS, impliquant la formation de « plans de C<sub>60</sub> » dans les lamelles de PS. Les distances entre les cœurs des étoiles dans ces morphologies lamellaires obtenues sont comprises entre 4 et 8 nm. Cependant, le taux de fullerènes présent dans les lamelles de PS reste faible (~0.5%) et incompatible avec des propriétés de transport.

Ensuite, dans le cas des morphologies hexagonales cylindriques, nous avons obtenu une structure où les C<sub>60</sub> sont localisés soit dans la matrice de PS entourant les cylindres de PI, soit autour du centre des cylindres de PS dans une matrice de PI. Le premier type de microstructure est moins intéressant car la localisation du C<sub>60</sub> reste imprécise et le taux de C<sub>60</sub> dans la matrice est très faible (~0.2%). Par contre, les microstructures hexagonales cylindriques où les cylindres sont constitués de PS s’avèrent plus intéressantes. En effet, les

molécules de fullerènes sont situées au centre des cylindres et forment des « fils moléculaires de C<sub>60</sub> ». Ces morphologies permettent non seulement d'organiser le C<sub>60</sub> dans un domaine continu plus confiné que dans le cas des lamelles, mais aussi d'atteindre des distances entre les cœurs fullerène plus faibles que pour les structures lamellaires (2.5-3.5 nm). Le taux de C<sub>60</sub> présent dans les cylindres est aussi plus important (1-1.5%) mais reste inférieur d'un ordre de grandeur par rapport aux taux souhaités pour des applications en photovoltaïque.

Enfin, nous avons réussi à former une morphologie double gyroïde où les C<sub>60</sub> se localisent à l'intérieur des deux réseaux tridimensionnels de canaux infinis, entrelacés et non connectés entre eux. C'est une des premières morphologies gyroïdes obtenues avec des étoiles copolymères où les cœurs des étoiles se situent dans les deux réseaux de canaux interconnectés. C'est aussi avec cette morphologie que nous pouvons au mieux organiser spatialement les molécules de C<sub>60</sub>. Avec la microstructure gyroïde, il est possible, du fait de la tridimensionnalité des réseaux infinis, de trouver en tout point une continuité de molécules de fullerènes. Dans la morphologie que nous avons étudiée, la distance moyenne entre les C<sub>60</sub> est de 3 nm et le taux de C<sub>60</sub> dans l'échantillon est de 1% en masse. Cependant, comme pour la morphologie en cylindres de PS, le pourcentage en C<sub>60</sub> reste trop faible pour des applications en photovoltaïques.

## Bibliographie

1. Price C., Watson A.G., Chow M.T., *Polymer*, **1972**, 13, 333.
2. Bi L.K., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1976**, 9, 732.
3. De la Cruz M.O. and Sanchez I.C., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2501.
4. Alward D.B., Kinning D.J., Thomas E.L., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 215.
5. Matsen M.W. and Schick M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 6761.
6. Almdal K., Koppi K.A., Bates F.S., Mortensen K., *Macromolecules*, **1992**, 26, 1743.
7. Herman D.S., Kinning D.J., Thomas E.L., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1987**, 20, 2940.
8. Kinning D.J., Thomas E.L., Alward D.B., Fetters L.J., Handlin D.L., *Macromolecules*, **1986**, 19, 1288.
9. Uchida S., Ichimura A., Ishizu K., *Polymer*, **1999**, 40, 1019.
10. Pantazis D., Pispas S., Hadjichristidis N., *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 2494.
11. Khandpur A.K., Foerster S., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796.
12. Matsen M.W. and Bates F.S., *J.Chem. Phys.*, **1997**, 106(6), 2436.
13. Matsen M. W. and Schick M., *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 2660.
14. Matsen M.W. and Schick M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 7157.
15. Gido S.P., Thomas E.L., *Macromolecules*, **1994**, 27, 6137.
16. Gido S.P., Gunther J., Thomas E.L., *Macromolecules*, **1993**, 26, 4506.
17. Ishizu K., Ushida S., *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24, 1439.
18. Daoud M., Cotton J. P., *Physique*, **1982**, 43, 53.
19. Kolinski A., Sikorski A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 3147.
20. Kolinski A., Sikorski A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 97.
21. Huber K., Buchard W., Fetters L. J., *Macromolecules*, **1984**, 17, 541.
22. Tanaka H., Hasegawa H., Hashimoto T., *Macromolecules*, **1991**, 24, 240.
23. Floudas G., Paraskeva S., Hadjichristidis N., Fytas G., Chu B., Semenov A.N., *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107 (14), 5502.
24. Yao M.L., Watanabe H., Adachi K., Kotaka T., *Macromolecules*, **1991**, 24, 2955.
25. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H., *Macromolecules*, **1980**, 13, 1237.
26. Matsushita Y., Takasu T., Yagi K., Tomioka K., Noda I., *Polymer*, **1994**, 35, 2862.
27. Ryan A.J., Hamley I.W., *The physics of Glassy Polymers*, **1997**, Ed. Haward and Young, London.

28. Spegt P.A., Skoulios A.E., *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 892.
29. Luzzati V. and Spegt P.A., *Nature*, **1967**, 215, 701.
30. Gobran D.A., *Phase Separation and morphology of diblock and Segmented Block copolymer*, PhD Thesis, **1990**, Université du Massachusetts (U.S.A).
31. Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honokr C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1994**, 27, 4063.
32. Alward D.B., PhD Thesis, **1985**, Université du Massachusetts (U.S.A).
33. Thomas E.L., Alward D.B., Kinning D.J., Martin D.C., Fetters L.J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2197.
34. <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/papers/doublegyroid/index.html>.
35. Hahn T., Ed. *International Table of Crystallography*, **1989**, 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer : Dordrecht, The Netherlands.
36. Förster S., Khandpur A.K., Zhao J., Bates F.S., Hamley A.W., Ryan A.J., Bras W., *Macromolecules*, **1994**, 27, 6922.
37. Spontak R.J., Fung J.C., Braunfeld M.B., Sedat J.W., Agard D.A., Kane L., Smith S.D., Satkowski M.M., Ashraf A., Hajduk D.A., Gruner S.M., *Macromolecules*, **1996**, 29, 4494.
38. Logiciel de traitement d'images AnalySIS. La documentation consacrée à ce logiciel est à l'adresse Internet suivante : <http://www.soft-imaging.de/misc/docu.htm>.
39. <http://www.msri.org/publications/sgp/jim/software/temsim/index.html>.
40. Gross-Braukmann K., *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 187, 418.



# **CONCLUSION GENERALE**



## **Conclusion générale et perspectives**

Dans ce travail, nous avons démontré la possibilité d'organiser les fullerènes en combinant la synthèse d'architectures polymères de type étoiles à cœur  $C_{60}$  et l'auto-assemblage bien connu des copolymères diblocs (lamelles, réseau hexagonal de cylindres, phase gyroïde,...). Pour cela, nous avons tout d'abord préparé des étoiles « modèles » à cœur fullerène puis nous avons défini les conditions thermodynamiques et cinétiques permettant le contrôle de l'organisation de ces étoiles dans une matrice copolymère.

Afin de contrôler les architectures des étoiles, nous avons choisi deux voies de synthèse : la synthèse anionique et la synthèse radicalaire contrôlée (ATRP). La synthèse anionique a permis de préparer des étoiles à cœur fullerène portant exactement six branches de polystyrène ou de copolymère à blocs PS-*b*-PI de faible polymolécularité. Les étoiles à cœur  $C_{60}$  ayant respectivement deux ou quatre branches ont été préparées par additions radicalaires.

Nous avons aussi étudié la stabilité thermique en solution des étoiles à quatre branches préparées par ATRA. Malgré une implantation des chaînes de PS différente (addition en 1,4 sur le même hexagone du  $C_{60}$ ), leur dégradation suit un mécanisme pas à pas (ruptures successives des liaisons  $C_{60}$ -greffon) similaire à celui observé pour les étoiles à six branches synthétisées par polymérisation anionique.

Des études de voltampérométrie cyclique sur les étoiles ont permis de déterminer les potentiels de réduction du cœur fullerène des di-adduits  $C_{60}(\text{PS})_2$ . Les valeurs mesurées sont proches des potentiels de réduction donnés dans la littérature pour des mono-adduits. Ceci confirme le mécanisme réactionnel d'addition de 2 chaînes polystyrène sur le  $C_{60}$  par ATRA avec ouverture d'une seule double liaison.

Afin de contrôler l'organisation spatiale du  $C_{60}$ , nous avons développé deux approches. La première consiste à utiliser les copolymères à blocs polystyrène-*b*-polyisoprène ( $\text{PS}_{30k}$ -*b*- $\text{PI}_{30k}$ ) comme matrice hôte structurante puis d'y incorporer des étoiles homopolystyrène à cœur  $C_{60}$  ( $C_{60}(\text{PS})_f$ ). Nous avons fait varier la masse molaire  $M_w^*$  et la fonctionnalité  $f$  ( $f=2, 4$  ou  $6$ ) des étoiles ainsi que leur pourcentage en masse dans le mélange. Les résultats obtenus diffèrent des systèmes copolymère/homopolystyrène sur plusieurs points, démontrant ainsi l'importance de l'architecture des étoiles dans la formation des différentes morphologies.

Nous avons montré qu'il existe deux régimes de solubilisation des étoiles dans les lamelles PS d'un copolymère à blocs symétrique en fonction du rapport entre la masse molaire de l'étoile ( $M_w^*$ ) et de celle du bloc PS du copolymère ( $M_w^{PS}$ ). Tout d'abord, un régime de solubilisation « homogène » où les étoiles sont dispersées de manière homogène dans les lamelles de PS du copolymère. Ce régime correspond aux étoiles dont  $M_w^*/M_w^{PS} \leq 0.35$ , et est caractérisé par une transition de phase d'une structure lamellaire vers une structure hexagonale de cylindres de PI. Un résultat important est que cette transition a lieu beaucoup plus tôt qu'avec des mélanges PS-b-PI/homopolystyrène (hPS) de petite masse ( $\phi_{PS} = 0.57$  au lieu de 0.67). Le deuxième type de gonflement est caractérisé par une solubilisation « localisée » où les étoiles sont essentiellement confinées vers le centre des lamelles de PS ( $0.6 \leq M_w^*/M_w^{PS} \leq 2.6$ ). Ce régime se différencie du cas classique des mélanges PS-b-PI/hPS par la conservation de la structure lamellaire gonflée, même à des taux en étoiles très importants (>50% en masse,  $\phi_{PS} > 0.72$ ). Dans le cas d'étoiles de très grandes tailles ( $M_w^*/M_w^{PS} \geq 3.5$ ), une séparation de phase macroscopique est observée.

En faisant varier le nombre de greffons  $f$ , nous avons pu montrer que plus la fonctionnalité de l'étoile est grande, plus la masse molaire de l'étoile à cœur  $C_{60}$  qui peut être solubilisée dans la matrice copolymère est grande. La fonctionnalité  $f$  des étoiles joue un rôle primordial sur l'organisation des étoiles dans la matrice copolymère PS-b-PI ainsi que sur la cinétique de formation des microstructures.

Cette première approche a permis d'organiser spatialement le  $C_{60}$  à l'échelle nanoscopique de manière simple (i.e. dans une lamelle sur deux du copolymère). Il est aussi possible, par cette méthode, de moduler le taux de  $C_{60}$  incorporé dans les lamelles de PS (jusqu'à ~3% dans nos systèmes) et les distances inter-fullerènes (de l'ordre de 4 à 10nm).

Une deuxième méthode évitant le mélange de deux constituants a été développée en greffant directement les chaînes copolymère sur le  $C_{60}$ . Nous avons pu obtenir différentes microstructures en fonction de la longueur relative des blocs PS et PI du copolymère.

Des structures lamellaires ont été observées avec des étoiles constituées de branches copolymères à blocs symétriques (i.e.  $C_{60}(PS_{25k}\text{-b-}PI_{25k})_6$ ,  $\phi_{PS}=0.46$ ) et les périodicités sont similaires à celles des diblocs linéaires correspondants. Cette morphologie met en évidence l'existence de « plans de  $C_{60}$  » présents dans une lamelle sur deux. Les distances entre les fullerènes (4-8nm) dans ces morphologies restent cependant encore trop élevées pour espérer obtenir un transfert de charges entre les  $C_{60}$  voisins.

---

En faisant varier la longueur respective des blocs PI et PS, nous avons obtenu des structures hexagonales cylindrique contenant le C<sub>60</sub> à l'extérieur ou à l'intérieur des cylindres de PS. Dans ce dernier cas, des « fils moléculaires de C<sub>60</sub> » parallèles et ordonnés selon un réseau hexagonal dans une matrice isolante ont été obtenus. Dans ces structures, les distances moyennes entre C<sub>60</sub> sont plus courtes (2.5-3.5nm) et le taux de fullerènes est supérieur à 1%.

Une structure de type gyroïde ( $\phi_{PS}=0.33$ ) avec le cœur de l'étoile à l'intérieur des deux réseaux de canaux tridimensionnels interpénétrés de PS a pu être obtenue. C'est la première fois qu'une structure double gyroïde avec le cœur de l'étoile à l'intérieur des canaux est observée dans un système d'étoiles copolymères. Cette morphologie particulière permet alors d'obtenir des domaines tridimensionnels infinis de C<sub>60</sub>. Dans cette morphologie, la distance inter-fullerène est de l'ordre de 3nm. Ainsi, à condition de pouvoir conserver le caractère accepteur d'électrons tout en réduisant les distances entre C<sub>60</sub> (idéalement à 1nm), cette structure constituerait la structure « idéale » dans une cellule photovoltaïque impliquant une « bulk hétéro-jonction ».

Nous avons donc, par deux approches différentes, montré qu'il est possible de contrôler l'organisation spatiale du C<sub>60</sub> dans le solide à l'échelle nanométrique en utilisant les propriétés d'auto-organisation des copolymères à blocs. Cependant, les distances entre les molécules de C<sub>60</sub> sont encore un peu trop grandes et le pourcentage en masse de fullerènes encore trop faible pour que nos systèmes puissent être utilisés pour des applications impliquant le transport de charges.

Dans de futurs travaux, il serait intéressant de réduire la distance entre les cœurs fullerènes. Un des moyens d'y arriver serait de diminuer la longueur des branches copolymères à blocs des étoiles à cœur C<sub>60</sub>. En plus de réduire les distances entre C<sub>60</sub>, cette méthode conduirait aussi à des taux de C<sub>60</sub> plus importants. Bien entendu, il faudrait trouver le bon compromis au niveau de l'architecture des étoiles afin d'atteindre une distance cœur à cœur minimale et un taux de C<sub>60</sub> maximum tout en préservant la capacité d'auto-organisation des branches copolymères à blocs. Parmi toutes les microstructures possibles, c'est certainement la microstructure gyroïde qui serait la plus intéressante.

Afin de préserver au mieux les propriétés électroniques du C<sub>60</sub>, il est nécessaire, lors de la synthèse d'étoiles à cœur fullerène, d'ouvrir un minimum de doubles liaisons. Pour atteindre ce but, la synthèse par ATRA s'avère être la mieux adaptée puisqu'elle permet de n'ouvrir qu'une seule double liaison du C<sub>60</sub> lors du greffage de deux chaînes polymères ou

---

deux doubles liaisons lors du greffage de quatre chaînes. Les récents progrès de la synthèse de copolymères à blocs par ATRA pourraient permettre la synthèse d'étoiles copolymères à cœur  $C_{60}$  de fonctionnalité  $f=2$  ( $(AB)C_{60}(AB)$ ) ou  $f=4$  ( $C_{60}(AB)_4$ ). Nous pourrions alors espérer obtenir des microstructures typiques des triblocs lorsque les blocs A et B sont incompatibles (par exemple : PS-PMMA). Nous pourrions même envisager que, dans ce genre de systèmes, la tendance à l'agrégation des cœurs fullerènes puisse assister la séparation microphase.

Une autre extension intéressante de ce travail serait de confiner les  $C_{60}$  à l'interface entre les deux domaines incompatibles. Sachant que l'interface est une surface bien définie, cela permettrait d'obtenir des plans de  $C_{60}$  bien ordonnés dans lesquels les fullerènes voisins présenteraient une probabilité de transfert de charge plus importante. Ceci peut s'envisager par greffage successif par ATRA de deux types de macroradicaux incompatibles directement sur le cœur  $C_{60}$ . Par exemple, la synthèse d'étoiles constituées de quatre branches polymères incompatibles deux à deux ( $C_{60}(A)_2(B)_2$ ) semble réaliste.

Enfin, nous pourrions imaginer préparer une structure gyroïde nanoporeuse comportant un réseau de PS réticulé contenant les  $C_{60}$ . Pour cela, il suffirait après réticulation de la phase PS d'éliminer la phase PI par un traitement oxydant (ozone + UV). Nous pouvons ensuite envisager de remplir l'espace libre par une matrice polymère conducteur (i.e. polythiophène) ou contenant d'autres entités donneur d'électrons.

**PARTIE**  
**EXPERIMENTALE**





---

## **Partie expérimentale**

Nous avons choisi deux voies de synthèse qui permettent de préparer des étoiles à cœur  $C_{60}$  : la voie anionique et la voie radicalaire contrôlée (ARTP, ATRA). Ces deux types de réactions nous ont permis de synthétiser des chaînes polymères de masses molaires contrôlées (faible  $I_p$ ). De plus, ces polymères possèdent à l'extrémité de leur chaîne des fonctions carbanions ou radicaux pouvant être additionnées sur les liaisons 6-6 de la molécule de  $C_{60}$ .

### **1. Voie anionique**

Toutes les manipulations utilisant la voie anionique ont été effectuées dans des conditions de très grande pureté. En effet, nous avons utilisé des montages en verre, sous atmosphère chimiquement inerte (sous argon) ou sous vide en utilisant la technique des joints fragiles (« breakseals »). Ces conditions requièrent que tous les réactifs, monomères et solvants soient purifiés avant leur utilisation.

#### ***1.1. Purification des solvants***

##### **1.1.1. Le toluène et le cyclohexane**

Le toluène est distillé une première fois sur fils de sodium puis une seconde fois en présence de n-butyllithium (n-BuLi). Le carbanion n-butyle étant incolore, nous ajoutons quelques gouttes de diphényléthylène (DPE) pour former le carbanion 3-méthyl-1,1'-diphénylpentyllithium de couleur rouge. La persistance de la coloration rouge de ce carbanion indique que toutes les impuretés protoniques ont été neutralisées. Le toluène est conservé dans un ballon muni d'un robinet en présence du carbanion 3-méthyl-1,1'-diphénylpentyllithium d'où il est distillé soit directement dans le montage de synthèse « par parois froides » lorsque la manipulation est réalisée sous vide, soit dans des ampoules graduées (« schlenks ») dans le cas de synthèses effectuées sous argon.

##### **1.1.2. Le tétrahydrofuranne**

Le tétrahydrofuranne (THF) est distillé une première fois sur fils de sodium puis une seconde fois, à partir d'une solution violette du dianion de la benzophénone (le monoanion étant bleu) associé au sodium. Il est alors conservé sur ce même dianion avant d'être distillé directement dans le montage pour les synthèses sous vide ou dans des ampoules graduées pour les synthèses effectuées sous argon.

---

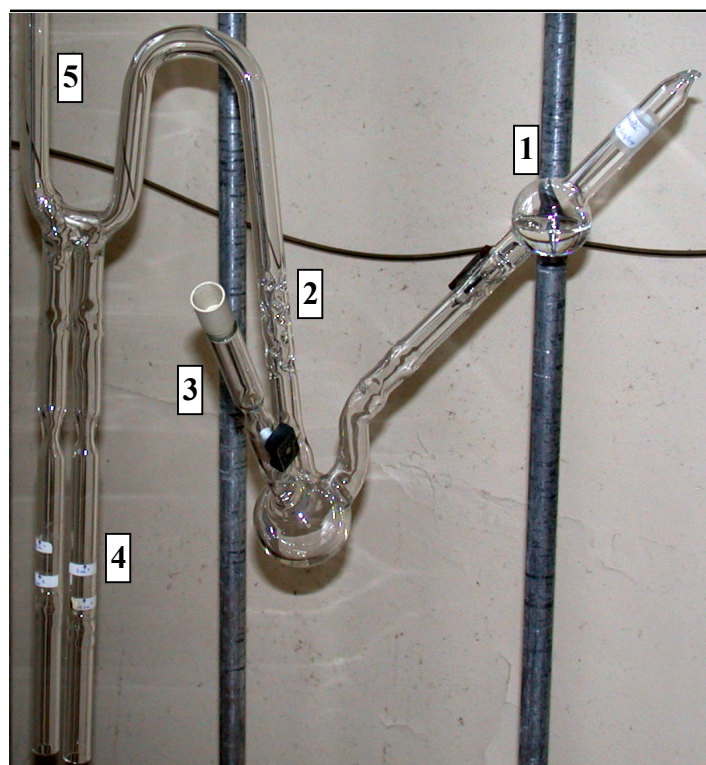
## **1.2. Purification des monomères**

Les monomères commerciaux contiennent un inhibiteur mais également des traces d'eau qu'il faut éliminer. Une première distillation sur fils de sodium ou sur hydrure de calcium et sous pression réduite ou sous argon permet cette élimination. Il est aussi indispensable de les distiller une seconde fois juste avant leur utilisation.

### **1.2.1. Le styrène et l'isoprène**

Après une première distillation sur fils de sodium, une petite quantité d'une solution commerciale de n-butyllithium est ajoutée au monomère prépurifié, et une seconde distillation est effectuée sous vide statique primaire. Le monomère est alors condensé à partir d'une solution de polystyryllithium en croissance dans une ampoule scellée sous vide et équipée d'un joint fragile. Cette « prépolymérisation » permet d'obtenir des monomères d'une très grande pureté.

Pour cette opération de prépolymérisation, le styrène distillé une première fois est introduit dans le tube latéral du montage, à travers le joint à jupe, à l'aide d'une seringue ou directement à partir d'une ampoule scellée sur le montage (voir figure A.1). Le monomère est alors dégazé trois fois, puis quelques millilitres de n-BuLi sont ajoutés, à l'aide de la seringue, au styrène froid. L'ajout terminé, le ballon est maintenu à froid ( $T < 10^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à l'apparition de la couleur rouge-orange caractéristique de la présence du carbanion polystyryle (jaune pâle pour le carbanion polyisoprényle). Le tube latéral 3 (voir figure A.1) est enlevé du montage par scellement de l'étranglement. Les ampoules réceptrices sont alors refroidies à l'aide d'un bain isopropanol/carboglace à  $-78^{\circ}\text{C}$  et le styrène est distillé par parois froides. Cette opération est rendue possible car l'amorçage par le n-BuLi et la propagation de la polymérisation sont suffisamment lents pour laisser le temps de distiller la majorité du monomère avant qu'il ne prenne en masse. A la fin de la distillation, les différentes ampoules réceptrices sont scellées et conservées au congélateur.



- 1 : Ampoule de styrène distillé une fois sur sodium
- 2 : Petite colonne vigreux
- 3 : Tube latéral du montage
- 4 : Ampoules réceptrices
- 5 : Montage relié à la rampe à vide

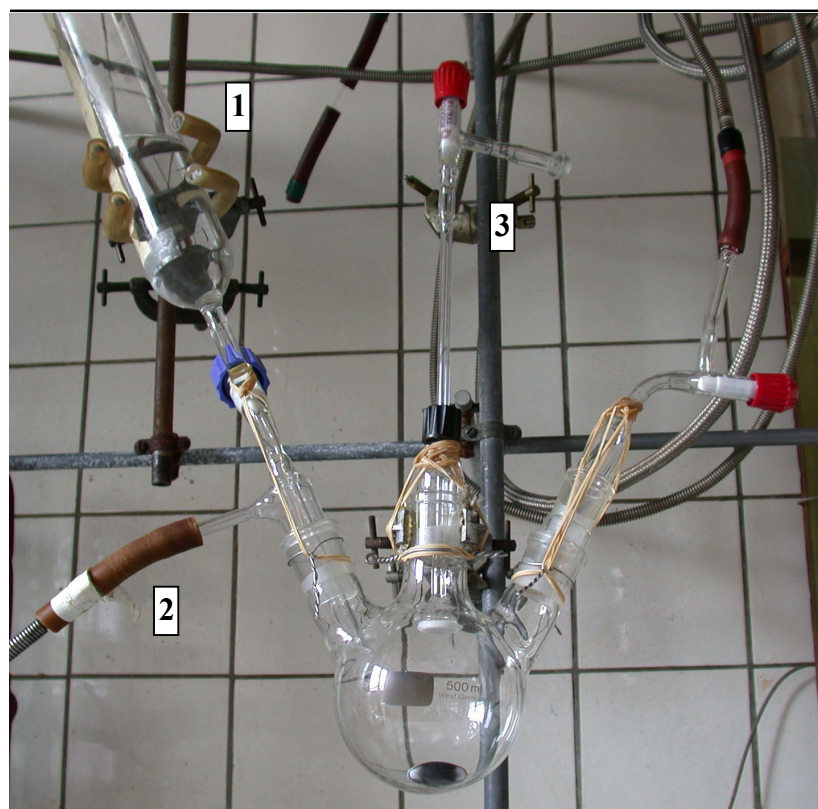
*Figure A.1 Exemple de montage de pré-polymérisation du styrène.*

### 1.2.2. Le méthacrylate de méthyle (MMA)

Il est distillé une première fois sur hydruure de calcium ( $\text{CaH}_2$ ) afin d'éliminer le paraméthoxyphénol (inhibiteur). Il est ensuite distillé une nouvelle fois sur  $\text{CaH}_2$  juste avant son utilisation.

### 1.3. Préparation de l'amorceur : butyllithium secondaire (*sec-BuLi*)

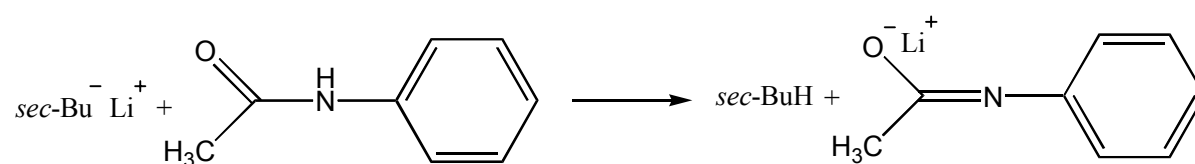
Cet amorceur est préparé par nos soins car il s'est avéré que cette solution était plus stable que la solution commerciale. Le *sec-BuLi* est préparé en faisant réagir le 2-chlorobutane (11mL) sur du lithium métal en excès (3g) dans le cyclohexane (100mL) et sous atmosphère d'argon. Le montage est représenté figure A.2. Le milieu réactionnel est maintenu pendant 24 heure sous une forte agitation puis est laissé à décanter pendant une semaine.



- 1 : Cyclohexane  
2 : Vide / Argon  
3 : Prélèvement

**Figure A.2** Montage de préparation de la solution de *sec*-butyllitium.

Dans le but de déterminer la concentration exacte de notre amorceur, le *sec*-BuLi est dosé, sous argon, avant chaque utilisation, par l'acétanilide. Nous avons choisi cette méthode plutôt qu'un simple dosage acide-base. En effet, lors du dosage acide-base du *sec*-BuLi, la concentration peut être faussée par l'apparition dans le ballon d'autres bases comme LiOH. Le dosage avec l'acétanilide s'effectue selon la réaction suivante <sup>1</sup> :



Le dosage est réalisé dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le carbanion *sec*-Bu<sup>-</sup> est incolore, il est donc indispensable d'ajouter un indicateur coloré : le triphénylméthane. Cet indicateur est incolore sous sa forme neutre tandis que son carbanion est rouge intense. Avant de commencer le dosage proprement dit, il est nécessaire de réaliser un « point zéro ». Cette manipulation permet d'éliminer les impuretés, qui pourraient fausser la mesure, présentes dans le solvant et sur les parois du ballon. Il s'agit, après avoir versé le DMSO dans le ballon, d'ajouter un volume de *sec*-BuLi jusqu'à la persistance de la coloration rouge caractéristique

de la présence des carbanions triphénylméthyle. A ce stade, une masse  $m_{\text{acé}}$  d'acétanilide a été introduite dans le ballon et du *sec*-Buli a été ajouté jusqu'à apparition d'une coloration rouge persistante. La concentration du *sec*-BuLi est donnée par la relation :

$$[\text{sec-BuLi}] = \frac{m_{\text{acé}}}{M_{\text{acé}} \times V_{\text{sec-BuLi}}}$$

$[\text{sec-BuLi}]$  : Concentration de la solution de *sec*-BuLi ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$m_{\text{acé}}$  : Masse d'acétanilide pesée (g)

$M_{\text{acé}}$  : Masse molaire d'acétanilide ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$V_{\text{sec-BuLi}}$  : Volume de *sec*-BuLi ajouté (L)

## 1.4. Purification des réactifs

### 1.4.1. Purification du $\text{C}_{60}$

Le fullerène commercial (SES Research, 99,5%) est purifié par lavages successifs au THF sec. Le but de cette manipulation est d'éliminer les résidus de solvants ayant servi à sa séparation ainsi que les impuretés (essentiellement des traces d'eau) ayant pu être absorbées à la surface du  $\text{C}_{60}$ . Le fullerène est alors placé pendant plusieurs heures sous vive agitation dans le THF distillé et la suspension est soumise à des ultra-sons. Le  $\text{C}_{60}$  n'étant pas soluble dans ce solvant, il se dépose alors que les impuretés restent en solution ; cette dernière prend une coloration brune. Le fullerène est ensuite récupéré par centrifugation (30 minutes à 20 000 tours/min). Cette opération de « lavage » est répétée jusqu'à ce que le THF reste incolore. Le  $\text{C}_{60}$  est alors séché sous le vide dynamique d'une pompe à diffusion ( $10^{-5}$  Torr) à  $170^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures. Lors de ce traitement thermique, le THF résiduel incorporé dans les cristallites de  $\text{C}_{60}$  est vaporisé brutalement, conduisant à une poudre plus finement divisée. Le fullerène est conservé sous argon dans une boîte à gants et n'est plus exposé à l'air. Ce traitement permet aussi au  $\text{C}_{60}$  de se solubiliser plus rapidement dans le toluène.

### 1.4.2. Purification du dibromoparaxylène

Afin d'éliminer les impuretés piégées dans le solide, le dibromoparaxylène (DBPX) est recristallisé avant son utilisation. Pour cela, 20g de DBPX sont dissous dans 150mL de toluène à chaud. Ensuite, l'azéotrope toluène-eau est séparé du mélange par distillation. Après avoir distillé 1/3 du volume, la solution de DBPX est refroidie lentement jusqu'à température ambiante. Les cristaux formés sont filtrés puis lavés rapidement avec du toluène purifié. Les

cristaux blancs sont ensuite séchés, à 30°C, à poids constant, sous le vide d'une pompe à palette.

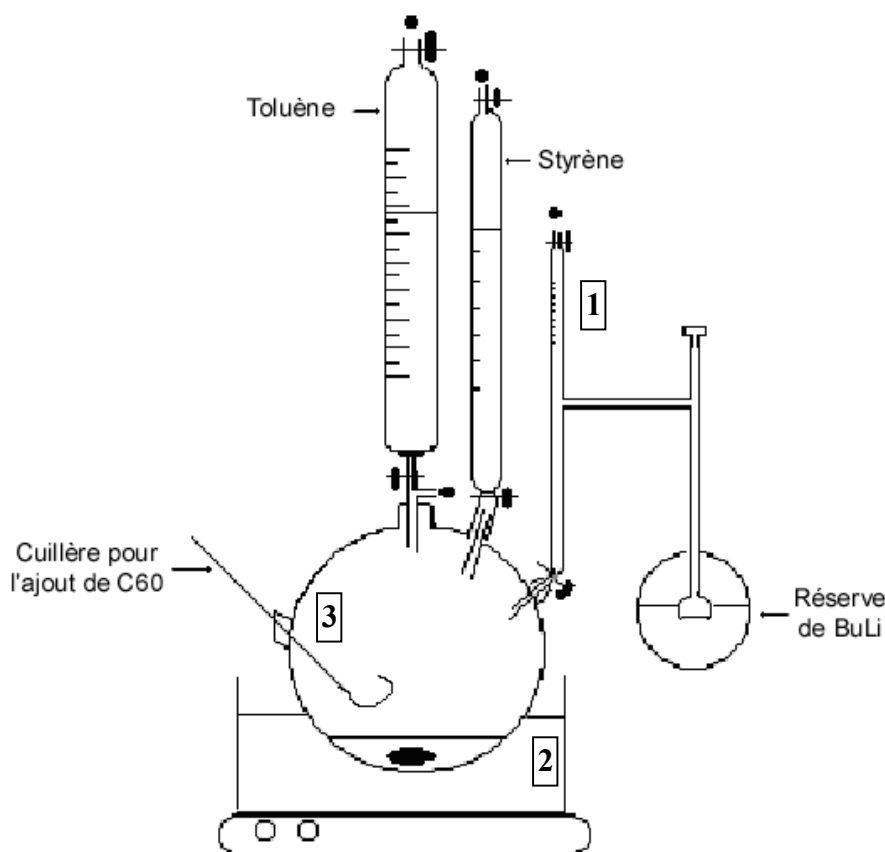
## 1.5. Synthèse de polymères « vivants » par voie anionique et réaction avec le $C_{60}$

### 1.5.1. Sous argon

La polymérisation anionique sous argon fait appel à un appareillage étanche muni de robinets. Les réactifs (monomères, solvants, amorceurs,...) préalablement purifiés sont introduits dans des ampoules sous pression d'argon fixées au montage.

#### a) Synthèse d'une étoile à cœur $C_{60}$ de type $C_{60}(PS)_6$

Les polystyryllithium ont été polymérisés en milieu non polaire (toluène) en utilisant comme amorceur : le *sec*-BuLi. Le schéma du montage est représenté figure A.3.



**Figure A.3** Schéma du montage de synthèse d'étoiles  $C_{60}(PS)_6$

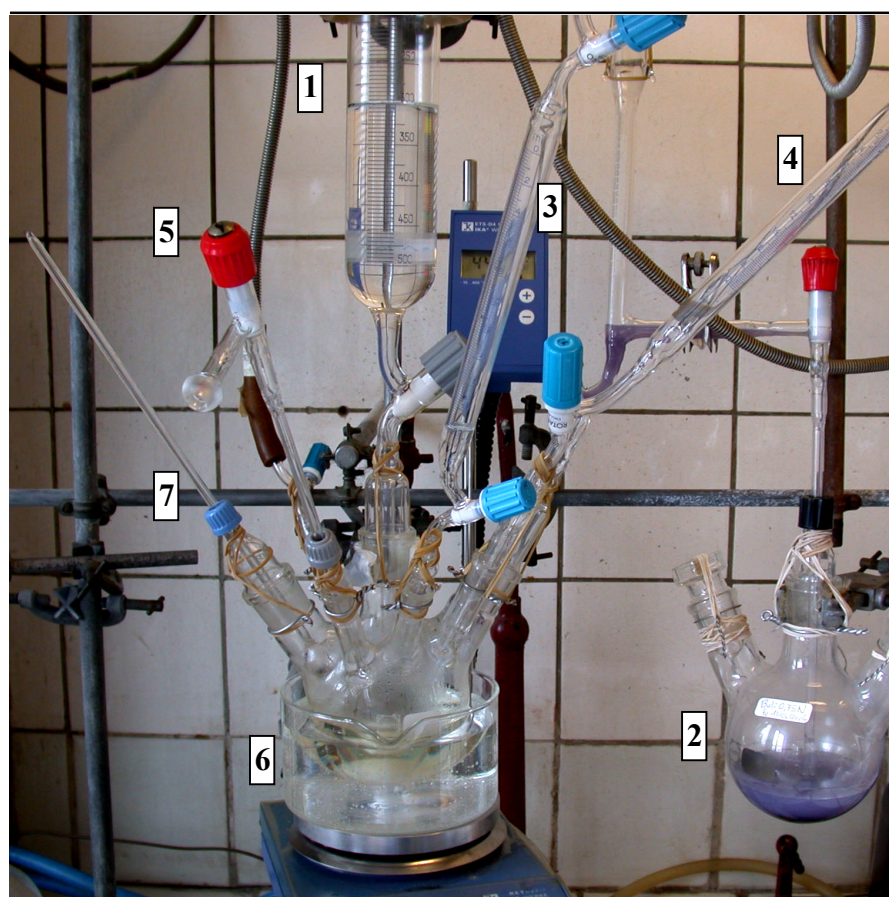
Avant toute manipulation, le montage est purgé par une suite de séquences vide/argon. Ensuite, la burette 1 est remplie de la solution de *sec*-BuLi à partir de la réserve. La burette 1

permet d'ajouter un volume précis de *sec*-BuLi dans le ballon 2 tout en gardant le montage sous atmosphère contrôlée. Une fois le montage purgé et mis sous légère pression d'argon, le toluène est introduit dans le ballon 2 muni d'un barreau aimanté. Un « point zéro » est alors effectué. Cette opération permet d'éliminer toutes les impuretés protoniques éventuellement absorbées sur les parois du verre ou contenues dans le solvant. Pour cela, une goutte de styrène est ajoutée au milieu réactionnel et l'agitation est mise en route. De l'amorceur est ensuite ajouté au ballon 2 jusqu'à l'obtention persistante d'une légère couleur orange due au carbanion styryle, ce qui garantit que toutes les impuretés ont été éliminées. Le volume d'amorceur calculé afin d'obtenir la masse molaire de polymère « vivant » voulue, compte tenu du volume de monomère utilisé, est ajouté. Le volume de styrène est additionné à la solution orange en une fois. La solution devient rouge-orange, caractéristique de la présence du carbanion polystyryllithium. Après deux heures d'agitation, la quantité de C<sub>60</sub>, jusque-là protégée dans la « cuillère » spécialement fabriquée pour cet effet, est ajoutée à la solution de chaînes « vivantes » (8 polystyryle pour 1 C<sub>60</sub>). La solution devient brune indiquant que la réaction avec le C<sub>60</sub> a lieu. Au bout de 2 heures, la réaction est arrêtée en désactivant les carbanions présents (polystyryle en excès et ceux situés sur le cœur C<sub>60</sub> des étoiles) avec du méthanol. La solution brune est précipitée dans dix fois son volume de méthanol. Le précipité brun est alors filtré, lavé au méthanol puis séché avant d'être caractérisé par SEC.

***b) Synthèse d'une étoile à cœur C<sub>60</sub> de type C<sub>60</sub>(PS-*b*-PI)<sub>6</sub>***

Pour effectuer cette synthèse, le montage est identique au précédent avec l'ajout d'une ampoule contenant le deuxième monomère (voir figure A.4). Pour des raisons de stabilité de la liaison polymère-C<sub>60</sub>, nous avons choisi de greffer le bloc PS sur le fullerène. Ceci implique que contrairement à la synthèse « classique » d'un copolymère à blocs polystyrène-*b*-polyisoprène, l'isoprène est polymérisé en premier puis le monomère styrène est amorcé par le carbanion polyisoprényle.





- 1 : Toluène
- 2 : *sec*-BuLi
- 3 : Styrène
- 4 : Isoprène
- 5 : Prélèvement
- 6 : Milieu réactionnel
- 7 : Cuillère à C<sub>60</sub>

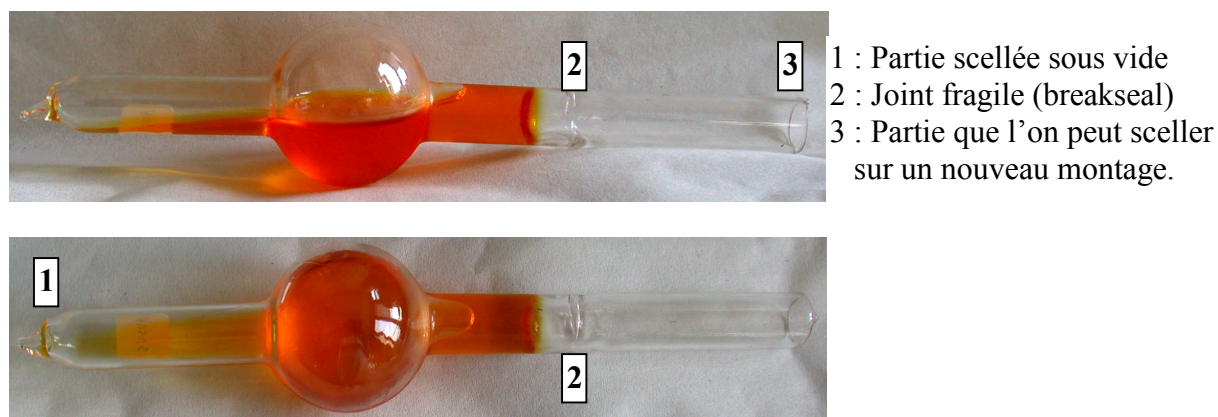
**Figure A.4** Montage de synthèse d'une étoile copolymère de type C<sub>60</sub>(PS-*b*-PI)<sub>6</sub>.

Après avoir « conditionné » le montage (séquences vide/argon), rempli la burette de *sec*-BuLi et avoir fait le « point zéro », la quantité d'amorceur et de monomère isoprène est ajouté au milieu réactionnel. L'agitation est maintenue pendant 4 heures en chauffant le ballon avec un bain-marie à 40°C. La solution devient alors jaunâtre. Un prélèvement de quelques millilitres de solution est directement précipité dans le méthanol, séché puis analysé par SEC dans le but de déterminer la masse molaire du bloc PI. Comme l'amorçage du polystyrène par le polyisoprène est assez difficile, l'ajout de styrène est effectué par un goutte à goutte très lent jusqu'à l'obtention de la couleur rouge-orange du carbanion polystyryle. Le reste de la quantité de monomère styrène est alors introduit dans la solution. Après 2 heures d'agitation, le C<sub>60</sub> (8 polyisoprène-*b*-polystyryle pour 1 C<sub>60</sub>) est ajouté et laissé réagir pendant 2 heures. La réaction est arrêtée avec quelques millilitres de méthanol et la solution brune est alors précipitée dans le méthanol. Le précipité brun est filtré (ou centrifugé), lavé, séché et caractérisé en SEC.



### 1.5.2. Sous vide

La technique de travail sous vide poussé ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$  torr) implique l'utilisation d'appareils en verre scellé sous vide. Les réactifs sont eux-mêmes conditionnés dans des ampoules en verre scellées sous vide dynamique portant à leur extrémité un joint fragile (2 sur la figure A.5). Ce dernier est constitué d'une fine paroi en verre située à l'intérieur d'un tube. Celle-ci peut-être facilement brisée par un aimant manipulé de l'extérieur.



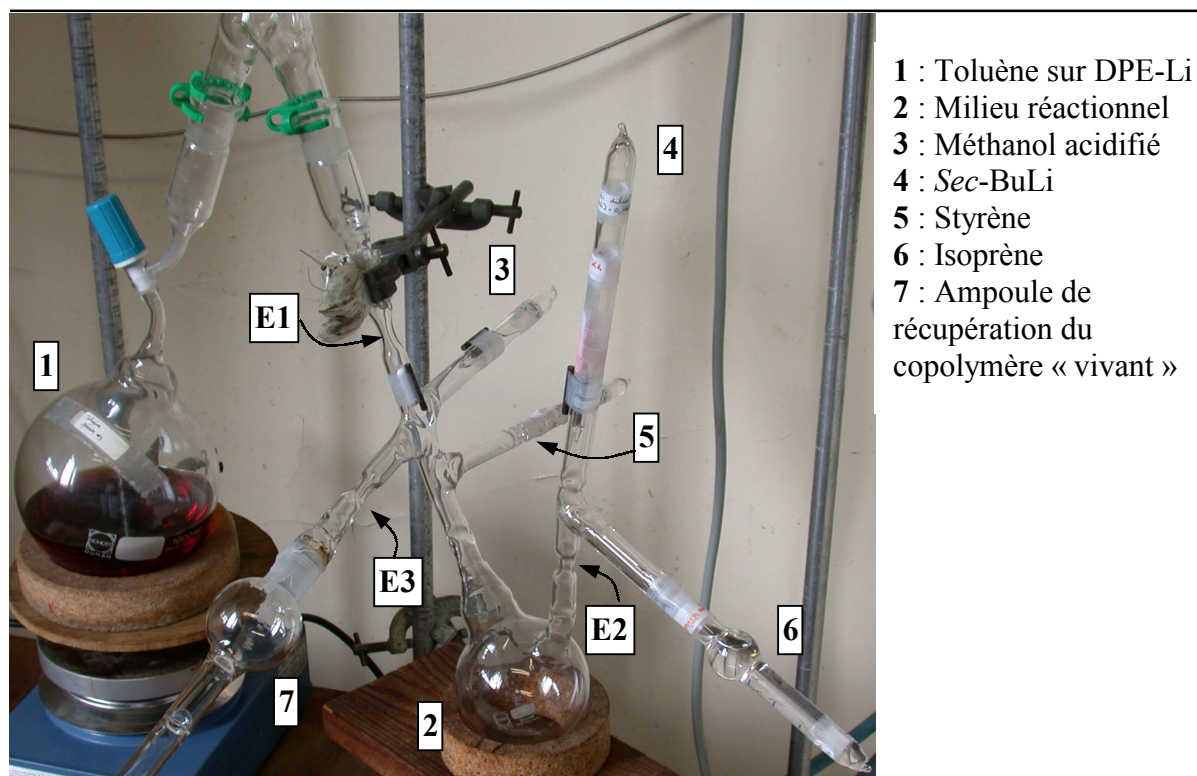
**Figure A.5** Ampoules en verre scellées sous vide dynamique et contenant les réactifs.

#### a) Préparation d'un copolymère à bloc « vivant » de type *PI-b-PS-Li*

Le montage de synthèse est entièrement conçu et réalisé au sein du laboratoire par soufflage de verre. Il comprend les ampoules d'amorceur, de monomères, d'agent de désactivation ainsi qu'une ampoule de récupération qui va servir à conserver le copolymère « vivant » pour une utilisation ultérieure. Avant toute manipulation, le montage est lavé puis testé sous vide pour s'assurer qu'il n'y a pas de micro-fuites sur le montage. Il est alors fixé sur la rampe à vide puis flambé sous le vide dynamique d'une pompe à diffusion dans le but d'éliminer les traces d'eau adsorbées sur les parois du verre. Un volume connu de toluène est ensuite cryodistillé à travers la rampe à partir d'une solution de toluène prédistillé contenant du 3-méthyl-1,1'-diphénylpentyllithium. Pour cela, il suffit de se mettre en vide statique et de refroidir le ballon du montage avec un bain isopropanol/carboglace. Une fois le volume de toluène désiré distillé, le montage est scellé, sous vide dynamique, au niveau de l'étranglement E1. Nous disposons dès à présent d'un montage propre totalement sous vide. Le joint fragile fermant l'ampoule de *sec-BuLi* est alors cassé à l'aide de l'aimant. L'amorceur est ajouté au solvant et le montage est entièrement lavé avec cette solution. Ceci a pour but d'éliminer les dernières impuretés éventuellement adsorbées sur les parois du verre.

---

L'ampoule d'isoprène est refroidie avant de casser le joint fragile pour éviter une trop grande différence de pression. Ensuite, le monomère est ajouté au milieu réactionnel et la solution incolore est chauffée avec un bain à 40°C et agitée. La solution devient jaune, indiquant la présence du carbanion polyisoprényllithium. Après 4-5 heures d'agitation, un petit volume de solution est versé dans le tube 6 et ce dernier est refroidi puis séparé du montage par scellement de l'étranglement E2. Le polymère récupéré est précipité dans le méthanol, séché puis analysé par SEC afin de déterminer la masse molaire du bloc PI. Comme indiqué précédemment, l'ajout du monomère styrène doit se faire lentement, c'est pourquoi un certain volume de toluène est distillé par parois froides dans la partie du montage où se trouve l'ampoule de styrène. Dilué, le monomère est ajouté par petite quantité dans le milieu réactionnel. Au bout de 2-3 heures d'ajout la solution est devenue rouge-orange. Le reste du monomère est ajouté et l'agitation est maintenue pendant 2 heures de plus à température ambiante pour permettre au styrène de totalement polymériser. Le copolymère « vivant » est transféré dans l'ampoule 7 (voir figure A.6). Une petite quantité est gardée dans le ballon pour les besoins des caractérisations. L'ampoule 7 et le ballon sont refroidis avec un mélange isopropanol/carboglance puis l'ampoule est scellée au niveau de l'étranglement E3. La quantité de copolymère à bloc « vivant » se trouvant encore dans le ballon est désactivée en cassant le joint fragile de l'ampoule de méthanol acidifié. Il est précipité et séché sous le vide d'une pompe à palette avant d'être caractérisé par SEC. L'ampoule contenant le copolymère « vivant » est divisée.



**Figure A.6** Montage de distillation de toluène et montage de synthèse d'un copolymère de type *PS-b-PI* sous vide.

Pour cela l'ampoule est soudée sur un montage de type « diviseur », comme le montre la figure A.7. Le montage est connecté à la rampe à vide et flambé tout en protégeant l'ampoule de copolymère « vivant ». Ensuite, lorsque le vide est inférieur à  $10^{-4}$  torr, le montage est scellé. Le breakseal est alors cassé et les ampoules, aussi munies de joints fragiles et préalablement graduées, sont remplies avec le volume voulu de *PI-b-PS-Li*. Ces ampoules sont ensuite refroidies et scellées en prenant soin d'éviter toute distillation interne lors du refroidissement avant scellement. Nous disposons, à présent, de différentes ampoules de copolymère « vivant » de volume et de concentration connus. En effet, connaissant le volume et la concentration de *sec-BuLi*, le volume de toluène ainsi que le volume de styrène et d'isoprène, il est possible de déterminer la concentration de *PI-b-PSLi*. Ceci est vérifié grâce à l'analyse SEC qui donne la masse molaire du copolymère.



**Figure A.7** Montage de type « diviseur ». Ici, le montage est utilisé pour diviser une ampoule de monomère.

### ***b) Addition du PS-*b*-PI-Li sur le C<sub>60</sub>***

Le montage de cette réaction est très proche de celui réalisé pour la synthèse du copolymère à bloc. Il comporte une ampoule de copolymère « vivant » (8 équivalents par rapport au C<sub>60</sub>), une autre de C<sub>60</sub> et une troisième contenant l'agent de désactivation. Ce montage est fixé sur la rampe à vide puis flambé sous vide dynamique. Le joint fragile de l'ampoule de C<sub>60</sub> est alors cassé et le C<sub>60</sub> est mis en contact avec le copolymère « vivant ». La solution devient alors brun foncé. Après 2 heures d'agitation, les espèces « vivantes » sont désactivées avec le méthanol acidifié. Le traitement de l'étoile copolymère est identique à celui décrit précédemment pour les réactions effectuées sous argon.

Le copolymère à blocs PS-*b*-PI est conservé sous vide primaire car le bloc polyisoprène est instable à l'air. Quelques précautions d'usage le concernant sont donc nécessaires. Tout d'abord, il est indispensable de le manipuler en évitant tous contacts prolongés à l'air. Ensuite, afin de vérifier la qualité du produit, il est analysé par SEC avant chaque préparation d'échantillon.

## **2. Voie radicalaire**

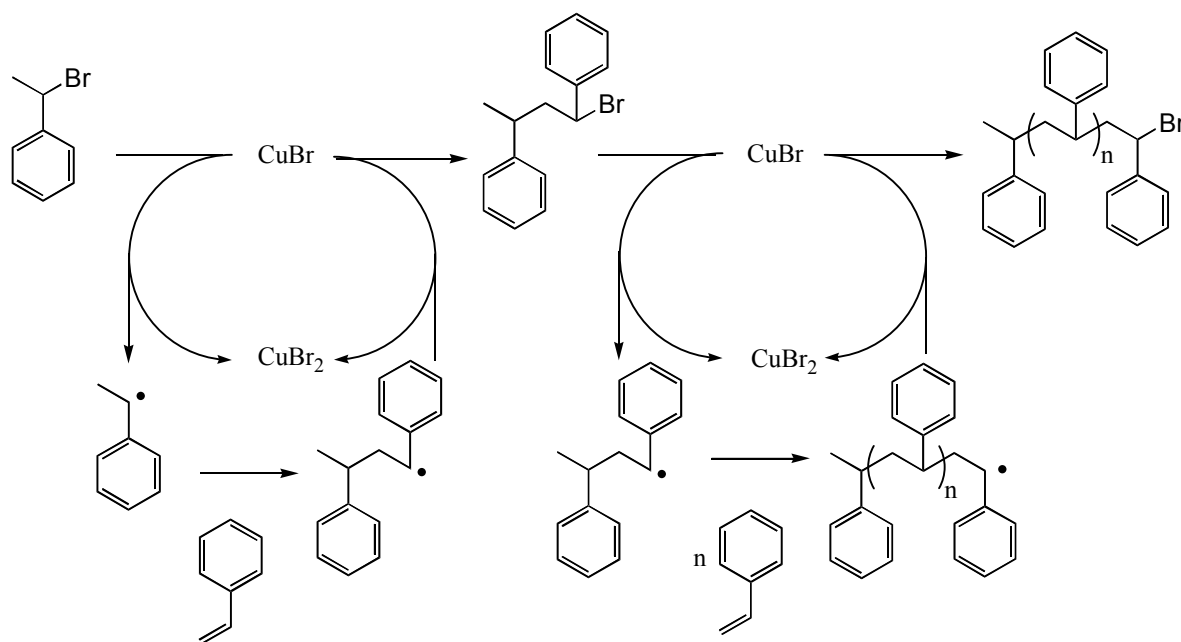
Même si les manipulations utilisant la voie radicalaire nécessitent un degré moindre de pureté comparé à la voie anionique, il est indispensable d'effectuer également une purification des monomères, des solvants et des réactifs.

## 2.1. Purification du CuBr

Il s'agit d'éliminer les impuretés que contient le CuBr commercial et notamment les sels de cuivre oxydés +II. Pour cela, il faut dissoudre le CuBr dans l'acide acétique glacial et agiter pendant 5 heures sous atmosphère d'argon. La solution vert clair devient vert foncé. Le solide vert est filtré avec un verre fritté de porosité 3 et rincé trois fois avec de l'éthanol absolu. La poudre vert pâle est séchée à 70°C sous le vide de la pompe à palette puis conservée sous argon et à l'abri de la lumière.

## 2.2. Synthèse de PS-Br par ATRP (Atom Transfert Radical Polymerization)

La synthèse radicalaire du polystyrène se fait en masse en présence d'un amorceur de polymérisation (bromure de 1-phényléthyle), d'un catalyseur métallique (CuBr) et d'un ligand (2,2' bipyridine) selon la réaction :

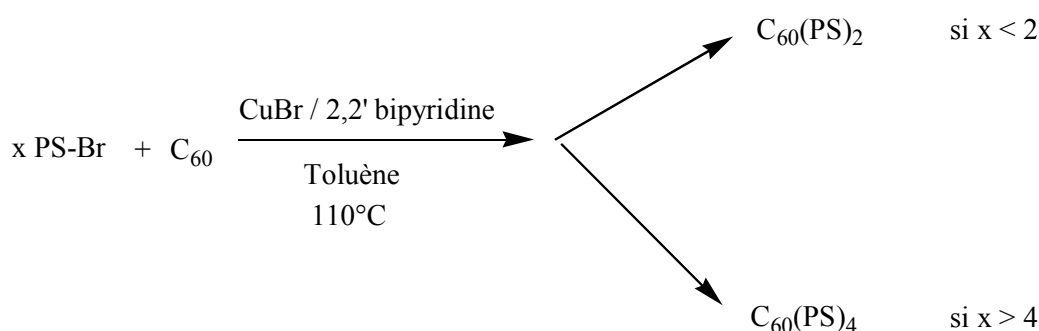


Il s'agit d'introduire, dans un tube ou un ballon muni d'un étranglement, les quatre réactifs en prenant bien soin de mettre 2 équivalents de ligands pour 1 équivalent de CuBr. Ensuite, le tube est placé sur la rampe à vide et la solution est gelée avec un mélange isopropanol/carboglâce. Une fois la solution gelée, le tube est mis sous le vide dynamique d'une pompe à palette, puis remis en vide statique et réchauffé jusqu'à température ambiante. Cette opération, qui a pour but d'éliminer l'oxygène dissous, est répétée trois fois. Après ce « dégazage », la solution est gelée une quatrième fois et le tube est scellé sous vide.

dynamique. Lorsque la solution est revenue à température ambiante, le tube est placé dans un bain d'huile à 110°C et chauffé entre 5 et 25 heures. La réaction est stoppée en refroidissant le tube à l'eau froide. Il est ensuite ouvert et le styrène résiduel est enlevé par distillation sous pression réduite. Le solide verdâtre est dissout dans le THF puis centrifugé 25 minutes à 20 000 tours par minutes afin de séparer les sels de cuivre. La solution est précipitée dans le méthanol puis le solide est filtré sur verre fritté. Il est ensuite redissout dans le THF et centrifugé à nouveau. Cette opération est répétée trois fois pour éliminer toutes traces de sels de cuivre et obtenir un polymère blanc qui est séché sous vide et caractérisé en SEC.

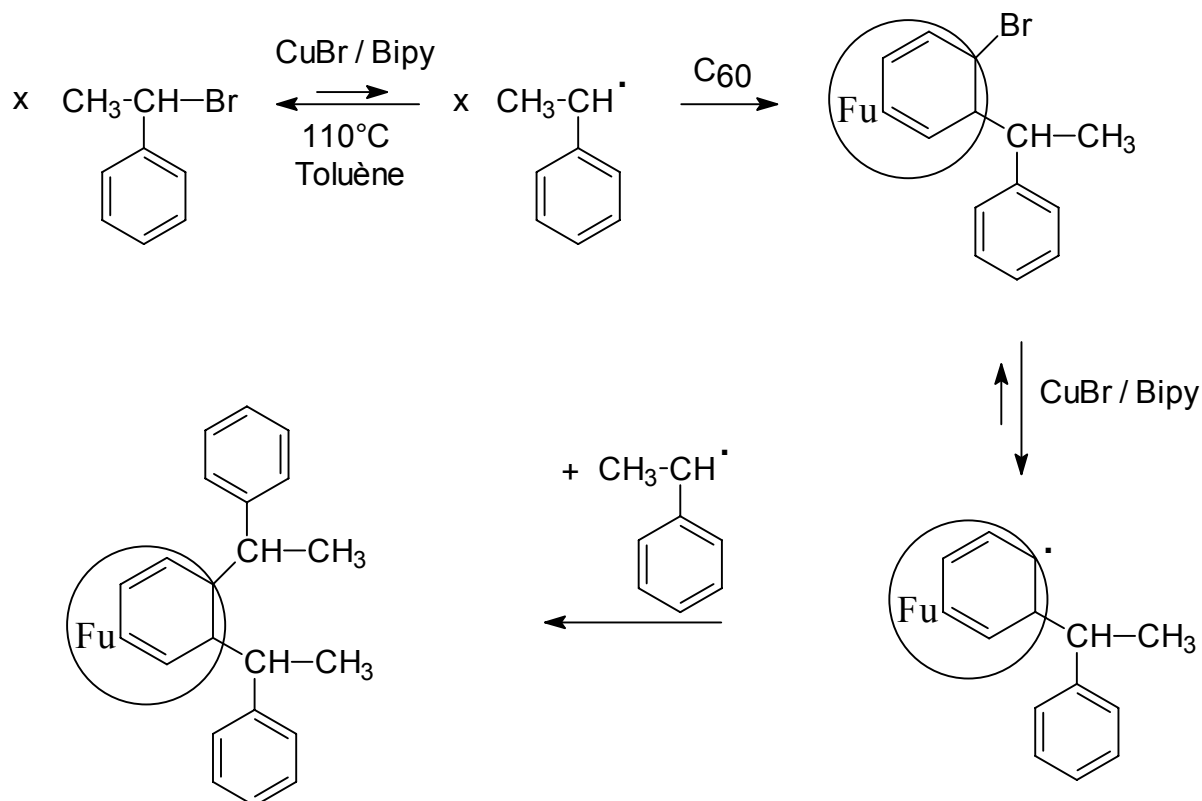
### 2.3. Synthèse de $C_{60}(PS)_x$ par ATRA (*Atom Transfert Radical Addition*)

Cette réaction s'effectue dans le même type d'appareil que précédemment.



#### 2.3.1. Synthèse de $C_{60}(PS)_2$

Dans un tube muni d'un étranglement, le PS-Br (10% en poids), le  $C_{60}$ , le CuBr (5 équivalents) et la 2,2' bipy (10 équivalents), sont ajoutés puis le solvant (toluène) est additionné. Dans le cas de la synthèse de  $C_{60}(PS)_2$ , nous avons choisi de mettre 1 équivalent de branches (PS-Br) par  $C_{60}$  afin d'obtenir un di-adduit pur. Après avoir dégazé le tube comme précédemment en ATRP, il est scellé sous vide dynamique et placé dans un bain d'huile à 110°C pendant 40 à 50 heures. La couleur violette de la solution, caractéristique de la présence de  $C_{60}$ , devient alors brune. Ceci nous indique que la réaction a lieu. Le tube est ouvert et le solvant est distillé. Le solide obtenu est ensuite dissout dans le THF et centrifugé à 20 000 t/min pendant 25 minutes afin d'éliminer les traces de sels de cuivre ainsi que le  $C_{60}$  en excès. La solution brune est enfin précipitée dans le méthanol. Le solide brun est séché puis caractérisé par SEC.

Mécanisme proposé :**2.3.2. Synthèse de  $C_{60}(PS)_4$** 

Dans un tube muni d'un étranglement, le polystyrène bromé préparé par ARTP (10% dans le toluène) est mélangé, comme précédemment, avec 5 équivalents de  $CuBr$ , 10 équivalents de 2,2' bipyridine et de  $C_{60}$ . Dans le but de favoriser le tétra-adduit, nous avons décidé d'utiliser un rapport molaire de 8 chaînes polystyrène par fullerène. Après les opérations de dégazage de la solution et de scellement du tube, ce dernier est placé pendant 70 à 80 heures dans un bain à  $110^\circ C$ . Le tube est ensuite ouvert et le solvant est distillé sous pression réduite. Le solide est dissous dans le THF puis centrifugé trois fois à 20 000 t./min. pendant 25 minutes afin d'éliminer les traces de sels de cuivre. Cette opération est répétée trois fois et finalement le solide brun obtenu par précipitation dans le méthanol est caractérisé par SEC et DDL.

### 3. Préparation des échantillons pour l'étude MET et SAXS

Le protocole de préparation des films à partir de mélanges binaires et des étoiles copolymères est effectué toujours de la même façon. La masse totale de chaque film est de 120 mg.

Dans un pilulier contenant un barreau aimanté, on prépare une solution à 10% en masse dans le toluène (solvant non sélectif pour les deux polymères PS et PI). La solution contient, selon le cas, des étoiles  $C_{60}(PS)_f$  ( $f = 2, 4$  ou  $6$ ) et un copolymère à blocs PS-b-PI (mélanges binaires) ou des étoiles copolymères. La solution est agitée pendant 2 heures afin de permettre une solubilisation homogène. Ensuite, elle est versée sur un support de téflon dans un moule donnant aux échantillons la forme d'un disque de diamètre  $\sim 0.5-1$ cm et d'épaisseur 0.3-0.8mm. Les différentes solutions sont soumises à une lente évaporation à température ambiante et à l'abri de la lumière. Afin d'éviter l'oxydation des échantillons durant leur lente évaporation, 0.5% en masse d'un agent antioxydant (VULCANOX) ont été ajoutés aux mélanges. Après évaporation du toluène (3-4 semaines), les échantillons solides sont séchés sous vide dynamique primaire ( $10^{-3}$  mbar) pendant une semaine afin d'éliminer les dernières traces de solvant, s'il y a lieu. Enfin, les films obtenus sont démoulés et conservés sous vide. La procédure de recuit décrit dans la littérature n'est pas appliquée à nos échantillons pour éviter l'éventuelle coupure de la liaison PS- $C_{60}$ <sup>2</sup>.

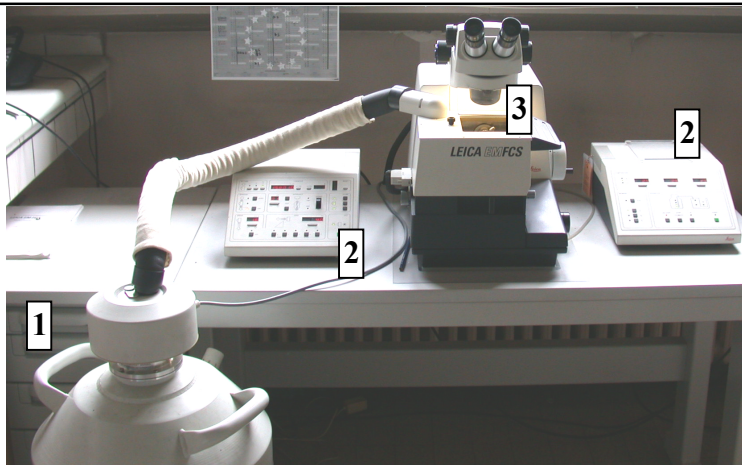
### 4. Préparation des coupes pour la microscopie électronique à transmission (MET)

#### 4.1. Coupe avec l'ultra-cryomicrotome

La préparation des coupes de films polymères par ultra-cryomicrotomie se fait en plusieurs étapes : une première taille de l'échantillon à la lame de rasoir, une coupe grossière au couteau de verre et enfin une coupe fine au couteau diamant.

L'appareil permettant de faire des coupes très fines de films polymères est représenté sur la figure A.8.



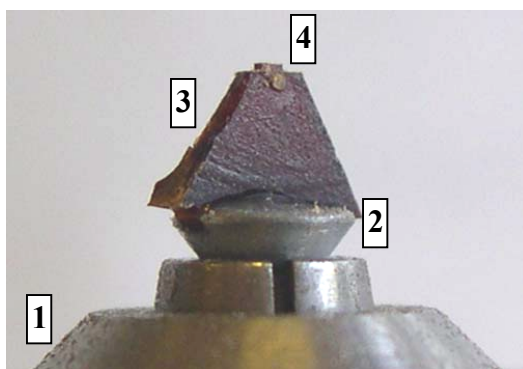


- 1 : Réservoir d'azote et connexion sur la chambre de coupe.  
 2 : Commandes de l'ultra-cryomicrotome.  
 3 : Chambre de coupe.

*Figure A.8 Photographie de l'Ultra-cryomicrotome (LEICA EMFCS).*

#### 4.1.1. Taille à la lame de rasoir

Il s'agit de couper l'échantillon afin de lui donner une forme compatible avec notre support de coupe, c'est à dire une forme pyramidale. Après avoir dégraissé coupé le film polymère en forme de pyramide, il est ensuite collé, avec une colle cyanoacrylate, sur le porte-échantillon (voir figure A.9). Ce dernier est ensuite fixé sur un deuxième porte-échantillon dans la chambre de l'ultra-cryomicrotome. Il est à présent possible de passer à l'étape suivante.

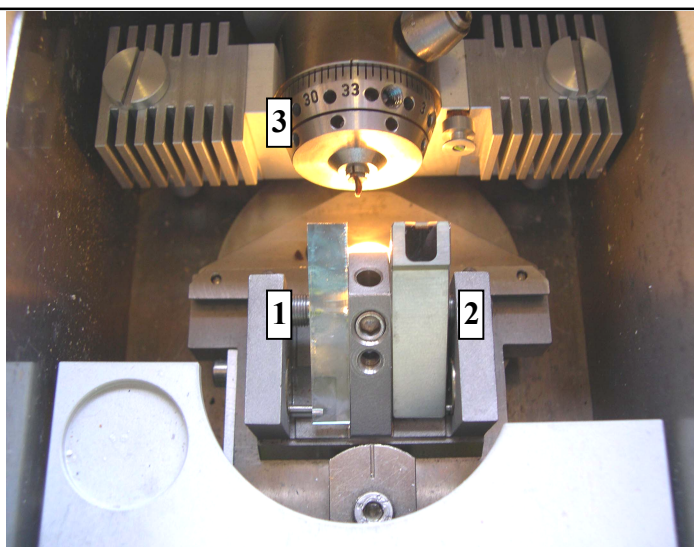


- 1 : Support pour le porte-échantillon.  
 2 : Porte-échantillon.  
 3 : Echantillon de forme pyramidale.  
 4 : Surface en forme de parallélépipède.

*Figure A.9 Photographie de l'échantillon après coupe au couteau de verre.*

#### 4.1.2. Coupe au couteau de verre

Il s'agit de faire une coupe grossière de l'échantillon dans le but de lui donner la forme parallélépipédique qui permettra de récupérer le plus facilement les coupes. Après avoir nettoyé le couteau de verre à l'alcool, il est placé dans la chambre de coupe (voir figure A.10), en face de l'échantillon.



- 1 : Couteau en verre.  
 2 : Couteau diamant.  
 3 : Support pour porte-échantillon (permet une rotation de ce dernier).

**Figure A.10** Photographie de la chambre de coupe de l'Ultra-chryomicrotome.

Tout d'abord, l'échantillon est coupé jusqu'à obtenir une section plate. Ces coupes grossières sont effectuées à température ambiante (sauf pour les échantillons contenant plus de 50% de polyisoprène où la coupe se fait à plus basse température) avec une épaisseur de 170 nm et une vitesse de coupe de 20 mm/s. Ensuite, le couteau de verre est décalé et l'échantillon est coupé afin d'obtenir une forme parallélépipédique (voir figure A.9). Les dimensions de la surface de coupe sont de  $2 \times 1 \mu\text{m}$ . Lorsque les quatre côtés de l'échantillon sont taillés, comme le montre la figure A.9, il faut effectuer des coupes plus fines au couteau diamant.

#### 4.1.3. Coupe au couteau diamant

Cette opération se divise en deux parties. Tout d'abord, il s'agit de faire des coupes semi-fines dans le but de « polir » la surface du parallélépipède (4 sur la figure A.9). Après avoir nettoyé et fixé le couteau diamant, la chambre est refroidie en dessous de la température de transition vitreuse du polymère. La température à appliquer pendant la coupe au couteau diamant dépend donc du type d'échantillon. Pour les échantillons contenant moins de 50% de polyisoprène, la température de l'échantillon et du couteau sont respectivement de  $-50^\circ\text{C}$  et  $-39^\circ\text{C}$  ; tandis que pour les mélanges avec un pourcentage en polyisoprène supérieur à 50%, la température de l'échantillon est de  $-110^\circ\text{C}$  et celle du couteau de  $-99^\circ\text{C}$ . Pour les coupes semi-fines, une vitesse de 10 mm/s et une épaisseur de 70 nm a été choisie. Lorsque la partie en contact avec le couteau diamant est devenue lisse et réfléchissante, nous pouvons passer à la coupe ultra-fine.

Cette deuxième partie permet d'obtenir les coupes qui vont être observées par MET. La température est la même que précédemment mais l'épaisseur des coupes est plus fine ( $\sim 40$

nm) et la vitesse varie selon l'échantillon de 1,2 à 1,8 mm/s. Lorsqu'une coupe est bonne, elle est récupérée grâce à un gobe-coupes. Le gobe-coupes est trempé dans une solution de sucrose très concentrée jusqu'à ce qu'une goutte de cette solution très visqueuse reste accrochée. La goutte est alors refroidie dans la chambre de coupe jusqu'à ce qu'elle soit solide et la coupe est piquée délicatement afin de ne pas l'abîmer. La goutte est réchauffée lentement à température ambiante puis déposée sur une grille de cuivre, elle-même posée sur un papier filtre absorbant. Lorsque la solution a imbibé le papier filtre, le gobe-coupes peut alors être retiré prudemment pour ne pas endommager la coupe. Ces opérations sont répétées jusqu'à obtenir une vingtaine de coupes correctes.

## ***4.2. Préparation des grilles***

Les grilles de cuivre préparées sont mises à flotter sur un lit d'eau pendant 2 à 3 heures afin de dissoudre le sucrose. Elles sont ensuite séchées sur papier filtre et teintes au tétroxyde d'osmium. Celui-ci réagit avec les doubles liaisons C=C de la phase polymère insaturée et permet d'obtenir un contraste en MET provenant de l'augmentation de la densité électronique due au métal par rapport à la phase non teinte<sup>3</sup>. Enfin, un film de carbone est déposé sur les grilles. Cette couche conductrice permet d'éviter l'accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'observation en microscopie électronique<sup>3</sup>. Le film de carbone est appliqué à l'aide d'un évaporateur sous vide.

## **5. Appareils d'étude des échantillons**

### ***5.1. Caractérisation des structures par MET***

Les sections des échantillons sont examinées en mode bright field sur un microscope électronique à transmission Philips CM12 à 120 kV. Le microscope est équipé d'une caméra Méga View III (Soft Imaging System) dont les images prises peuvent être traitées par le logiciel AnalySIS<sup>4</sup>.

### ***5.2. Détermination des températures de transition vitreuse par calorimétrie différentielle***

La température de transition vitreuse des microdomaines de PI est déterminée par calorimétrie différentielle sur un Perkin Elmer DSC7. La calibration du calorimètre se fait avec un échantillon de décane. Les échantillons analysés (entre 8 et 12 mg) sont scellés dans des capsules en aluminium. Chaque échantillon est alors refroidi à -120°C puis chauffé, à 20°C/min, jusqu'à 130°C sous azote. La même procédure est répétée trois fois sur chaque

échantillon et l'on observe deux températures bien définies attribuées aux transitions des microdomaines de PS et de PI. La température de transition vitreuse est calculée comme la moyenne des points d'inflexions des trois scans.

### ***5.3. Etude de la périodicité par rayon X aux petits angles***

La périodicité des domaines PS et PI des mélanges binaires ou des étoiles copolymères est mesurée par SAXS sur un diffractomètre Bruker équipé d'une anode en cuivre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,1542$  nm) dont la tension d'accélération est de 40 kV et l'intensité du filament de 40 mA. Les intensités diffractées sont collectées sur un détecteur à deux dimensions Hightstar placé à environ un mètre de l'échantillon. La calibration angulaire du système est faite avec un échantillon de bécénate d'argent. Les diagrammes SAXS sont corrigés en tenant compte du faisceau vide.

## **Bibliographie**

1. Szwarc M., *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process*, **1968**, Wiley-Interscience: New-York.
2. Pantazis D., Pispas S., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2494.
3. Sawyer L.C., Grubb D.T., *Polymer Microscopy*, **1987**, Chapman and Hall.
4. Logiciel de traitement d'images AnalySIS. La documentation consacrée à ce logiciel est à l'adresse Internet suivante : <http://www.soft-imaging.de/misc/docu.htm>.